

## ÉPÍTŐANYAG

A Szilikátipari Tudományos Egyesület folyóirata

4

XXXIV. ÉVFOLYAM BUDAPEST, 1982. ÁPRILIS ÉPÍTŐANYAG 34 (4) 121—160 (1982)

## ÉPÍTŐANYAG

A mész- és cement-, az üveg-, a finomkerámia-, a tégla-, a cserép-, a kő-kavics- és betonipar, a szigetelőanyagok iparának tudományos szakirodalmi folyóirata

#### Szerkesztőbizottság:

#### elnöke:

Dr. Talabér József

felelős szerkesztő:

Dr. Székely Ádám

#### tagjai:

Dr. Bálint Pál Dr. Beke Béla Bretz Gyula Károly Csáktornyai Béla Dr. Csizi Béla Dr. Grofcsik Elemér Hajnal Lajos Dr. Jilek József Dr. Kolostori János Dr. Kovács Róbert Lenkei György Riesz Lajos Száder Rudolf Szentmártony Gusztáv Dr. Tamás Ferenc

Dr. Tóth Kálmán Träger Tamás Vajda László

## XXXIV. ÉVFOLYAM, 1982. 4. SZÁM, ÁPRILIS

#### TARTALOM

Daku Lajos: Az atomabszorpciós és emissziós spektrofotometria alkalmazása az üvegelemzésben
Kausay Tibor-Szirmai András: Kőanyag és beton vágási kísérletek 127
Duma György: Mázas cserépedények római korból
Nagy Mihályné: Hazai mésztermékek összehasonlító vizsgálata a KGST és a hazai "Epítési mész" szabvány szerint
Ludwig, U. – Wolter, A.: Kalcium – szilikát és alitok képződése, valamint hidratációja
Kitüntetés 154
Johansen, V-Christensen, N. H.: Összefüggés a klinkerképződési reakciók és az al- káliák párolgása között a klinkerépítő kemencékben magas hőmérsékleten 155
Lapszemle
СОДЕРЖАНИЕ
Даку, Л: Применение атомной абсоркции и эмиссионной спектрофотометрии при анализе стекла
Каушаи ТСирмаи, А.: Испытание каменей и бетонов на резание 127
Дума, Дь.: Глазурованная черепичная посуда римской эпохи
Надь. Миехайн: Сравнительные испытания отечественной обожженной извести метода стандарта СЭВ а и отечественного стандарта "Обожженная известь" 145
$\mathit{Людвиг},\ V\mathit{Вольтер},\ A.:\ $ Образование трехкальциевого силиката и алита, их поведение при гидратации
$Moxaнc\partial H$ , $BXристенсен$ , $H.$ : Взаимосвявь между структурой клинкера и сублимацией щелочей в клинкерообжигательных печах при высоких температурах 155
INHALT
Lajos, Daku: Die Anwendung der Atomabsorptions-, bzw. Spektophotometrie in der Glasanalyse 121
Kausay, Tibor - Szirmai, András: Versuche uber die Schneidbarkeit der Gesteine und Betons
György, Duma: Glasierte Tonwaren aus der römischen Zeit
Frau Nagy, Katalin: Vergleichende untersuchung heimischer Brandkalke nach dem RGW. und dem Ungarischen "Baukalk"-Standard
Ludwig, UWolter, A.: Zur Bildung und Hydratation von Tricalciumsilikat und Aliten
Johansen, VChristensen, N. H.: Zusammenhang zwischen den Reaktionen der Klinkerbildung und der Alkaliverdampfung in Hochtemperaturzementdrehöfen 155
CONTENTS
Daku, Lajos: Comlication Examination of Atomic Absorption Spectrophotomety for Giass Analysis
Kausay, Tibor - Szirmai, András: Experiments on Rock and concrete cutting 127
Down Charge Clared Pottery from the Roman Ages

Ludwig, V. - Woller, A.: Formation and Hydration of Tricalcium Silicate and Alite 151 

A rajzokat készítette: Loósz Józsefné

# EPITOANYAG

## Az atomabszorpciós és emissziós spektrofotometria alkalmazása az üvegelemzésben

DAKU LAJOS

Az elmúlt években az analízis spektroszkópiai módszerei – más műszeres eljárásokkal párhuzamosan – ugrásszerűen fejlődtek. Bunsen és Kirchoff felfedezése után először az emissziós módszer indult fejlődésnek: 1928-ban elkészült az első lángspektrográf, majd megjelent a lángfotométer. Az abszorpciós elemzést kezdetben az asztrofizikai méréseknél alkalmazták, s csak a hatvanas évek közepétől kezdett szélesebb körben is elterjedni. Az atomfluoreszcens vizsgálat pedig csak az utóbbi években indult fejlődésnek. A korszerű műszerek mind a három üzemmódban működtethetők [7], így a meghatározandó alkotók tulajdonságainak legmegfelelőbb módszer kiválasztható.

Az atomok abszorpciós, de főleg a fluoreszcens színképe nagyon egyszerű. Ebben rejlik a módszer egyik nagy előnye: A vonalegybeesésnek nagyon kicsi a valószínűsége, s ezért nagyon ritka a spektrális zavaró hatás. Az emissziós méréseknél viszont gyakran találkozunk ezzel a zavarással (különösen abban az esetben ha a molekulasávok emissziója alapján mérünk).

A lángspektroszkópiai módszereknél az érzékenységet döntő módon befolyásolja az, hogy a mért jelet gerjesztett vagy alapállású atomok (molekulák) szolgáltatják-e. Ugyanis a lángokban a gerjesztett atomok aránya az alapállapotúakéhoz viszonyítva nagyon kicsi. Mivel az abszorpció mérése az alapállapotú atomokon történik, nagyobb érzékenységet várhatunk, mint a gerjesztett atomok által kisugárzott fényt mérő emiszsziós technikában. Az abszorpciós mérésnél általában a jel/zaj viszony is jobb mint emisszióban.

Ez elsődlegesen az abszorpcióban alkalmazott zajszűrésnek köszönhető: a vajtkatódlámpa árama egy meghatározott frekvenciával modulált (az általában 50 Hz) és a műszerbe egy frekvenciaszelektív erősítő van beépítve. Így az abszorpciós jel elválasztható a láng véletlen ingadozásaitól. A frekvenciaszelektív erősítőnek nagy az előnye még olyan esetekben, ha a mérést más elem molekuláris emissziója zavarja (pl. a nátrium meghatározását a kalcium zavarja. Azonban ezt a jelet az erősítő kiszűri, mivel nincs modulálva).

Emissziós üzemmódban nincs lehetőség a frekvenciaszelektív erősítő biztosította zajszűrésre, ezért háttér emisszióval kell számolni, ami növeli a láng véletlen ingadozásaiból származó zajt. Így gyakran célszerűbb az alkálifémeket is abszorpcióban mérni.

A jel/zaj viszony javítására, illetve a leolvasási hiba csökkentésére célszerű integrátort használni. Az egyszerűbb, beépített integrátor nélküli műszerekhez (ZEISS AA-1, Spektromom 190A) ismertet saját fejlesztésű (ATOMKI, Debrecen) integrátort Sámsoni és Pintér [1]. Tapasztalataik szerint a szórás körülbelül a felére csökkenthető.

Mivel a kimutatási határ definíciószerűen az a vakértékhez közel eső legkisebb koncentráció, amelynek abszorbancia értéke kétszerese a legkevesebb tíz leolvasásból számolt standard deviációnak, a jel/zaj viszony javításával ez is csökkenthető.

A lánggerjesztésnél felmerülő problémák miatt az utóbbi időben az érdeklődés egyre inkább az elektrotermikus atomizátor felé fordul. Használata nemcsak abszorpcióban, hanem emisszióban is terjedőben van. Träger [4] még oxigén-acetilén lángot javasolt 1964-ben az emissziós mérésre, Shaw viszont [5] már grafitküvettás módszerrel (elektrometrikus atomizálás) végezte el mintegy 25 elem meghatározását. A kimutatási határ néhány elemre az 1. táblázatban látható.

1. táblázat Emissziós és abszorpciós mérések összehasonlítása a kimutatási határ alapján

-					
			emiss	szió	abszorpció
	aton	nizálás	elektro- termikus¹	láng²	láng³
_	elem	hullám- hossz nm	μg/dm³	mg/dm³	mg/dm³
	K Li Na Ba	766,7 670,7 589,0 492,0	0,0016 0,07 0,0025 4,3	0,004 0,004 0,003 2,0	0,004 - 0,001 0,2 (553,6 nm)
	Sr Ca Al	460,7 422,7 396,2	2,0	0,5 1,0 -	0,006 0,005 0,2 (309,3 nm)
	Mg Fe	383,0 372,0	94,0 16,0	3,0	0,0005 0,02 (248,3 nm)

(1) az [5], (2) a FLAMOM receptúra gyűjtemény, (3) a [17] irodalom adata.

#### Szilikátok előkészítése, oldatbevitel

Az üvegek és általában a szilikátos anyagok vizsgálatánál az egyik probléma az oldatbavitel. Ha a minta feloldása megtörtént, az egyes alkotórészek már jól mérhetők, bár több esetben zavaró hatással kell számolni (pl. a szilícium, alumínium stb. zavarja az alkáliföldfémek meghatározását). Tekintettel az oldatbavitel nehézségére a szilikátelemzések hibáját a mintaelőkészítés és az oldatbavitel jelentősen befolyásolja.

Az oldatbavitel két csoportba osztható: ömlesztés és nedves roncsolás. Az üveget mindkét eljárásnál 0,06 mm-nél finomabb szemcsékké kellőrölni. A bemérés az összetételtől függően 0.2-0.5 g.

Ömlesztéses oldatbavitel: Erre a célra leggyakrabban alkáli-karbonátokat, alkáli-hidroxidokat és alkáli-borátokat használnak. Egyszerűsége, gyorsasága miatt az egyik legcélszerűbb eljárás a kálium-hidroxidos ömlesztés ezüst tégelyben (platina tégelyt a lúg tönkre teszi). Az ezüstmentes feltárás némi gyakorlatot kíván, de ez gyorsan megszerezhető.

A feltáráshoz ezüst tégelybe mérünk 0,2–0,5 g feltárandó anyagot, alkohollal megnedvesítjük, hozzáadunk kb. 10 g granulált kálium-hidroxidot: Az alkohol hatására a feltárandó anyag szemcséinek a felületén szolvát burok alakul ki, amely elősegíti a feltárást. A megömlesztést közepes lángon végezzük a tégely enyhe mozgatása közben. A kálium-hidroxidos feltárás kb. 500 C°-on megy végbe, míg az ömledék az ezüstöt csak 700 C°-körül támadja meg.

A feltárás akkor fejeződött be, mikor az olvadék átlátszó. Ezt a feltárási módot nagy — 10% fölötti — bórtrioxid tartalom esetén fokozott óvatossággal kell végezni, mert könnyen bór veszteség léphet fel. A veszteség elkerülhető, ha a feltárandó anyaghoz kalcium-oxidot adagolunk. A kalcium potenciometriás meghatározásnál sem zavar, citromsavval maszkírozható [18]. A feltárás befejeztével a tégelyt hideg vízbe mártva lehűtjük, a megdermedt olvadékot desztillált vízzel kilúgozzuk, majd 1+1 hígítású sósavval hirtelen átsavazzuk. Ekkor kristálytiszta oldatot kapunk, melyet lehűlés után meghatározott térfogatra töltünk és törzsoldatként használunk.

Nedves roncsolás: Az alkalmazott savkeverék hidrogénfluoridot és sósavat, kéńsavat, perklórsavat stb. tartalmazhat. Ennél a módszernél a szilícium tetrafluoridként melegítéssel elűzhető, de oldatban is tartható és atomabszorpciósan mérhető.

Elfüstölés esetén 0,2-0,5 g, 0,06 mm-nél kisebb szemcséjű üveget platina vagy teflon tégelybe mérünk, néhány csepp desztillált vízzel megnedvesítjük és 1+3 arányú sósav (vagy más sav) – hidrogénfluorid elegyével elfüstöljük (kénsav és perklórsav alkalmazásánál a savgőzök megjelenéséig füstölünk). Szükség esetén az elfüstölést többször is megismételjük. A feltárás befejeződése után a maradékot sósavval szárazra pároljuk a hidrogénfluorid elűzésére (perklórsav és kénsav esetén erre nincs szükség).

Amennyiben a szilíciumot nem akarjuk eltávolítani, a legegyszerűbben teflon bombában végezhetjük a feltárást. Az üvegmintát teflon bombába mérjük, 1 cm³ desztillált vízzel megnedvesítjük és hozzáadunk 5 cm³ 40%-os hidrogénfluoridot. A teflon bombát lezárjuk és — a mintától függően 100 – 200 °C-os — szárítószekrénybe tesszük 30 percre. A harminc perc letelte után kivesszük és lehűtjük. A feleslegben maradt hidrogénfluorid lekötésére az oldatot 75 cm³ telített (4 – 4,5%-os) bórsav oldatba öblítjük. Az oldatot meghatározott térfogatra töltjük és törzsoldatként használjuk.

A mérési eredmények értékelésének statisztikai alapjai

A mérési eredmények kiértékelésénél az alábbi összefüggéseket használtam:

A mérések átlaga (x):

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} x_i}{n} \tag{1}$$

Ahol n a mérések száma, x pedig valamely mért érték.

A korrigált empirikus szórás (s):

$$s = \pm \sqrt{\frac{\sum (x_i - x)^2}{n - 1}} \tag{2}$$

A százalékos szórás:

$$s\% = \frac{\pm s}{x} 100$$
 (3)

A megbízhatósági (konfidencia) intervallum:

$$x = \overline{x} \pm t_{\alpha, n-1} \frac{s}{\sqrt{n}} = \overline{x} \pm \Delta \tag{4}$$

Ahol  $t_{\alpha, n-1}$  a Student (t) eloszlás n-1 paraméterű,  $\alpha$  valószínűségi szintjéhez tartozó konstans.

Két méréssorozat pontosságának (a véletlen hiba szórásának) összehasonlítása az F-próba alapján:

$$\mathbf{F} = \frac{s_1^2}{s_2^2}$$
 (5)

ahol  $s_1^2 = s_2^2$ .

ahol

Mérés sorozatok módszeres hibájának (torzítatlanságának) összehasonlítása az ún. Welch-próbával történhet, amelynek alapja az alábbi t statisztika:

$$t = \frac{x_1 - \overline{x}_2}{\sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}}$$
 (6)

A t eloszlás szabadsági foka:

$$f = \left[\frac{c^2}{n_2 - 1} + \frac{(1 - c)^2}{n_1 - 1}\right]^{-1}$$

$$c = \frac{\frac{s_2^2}{n_2}}{\frac{s_2^2}{n_1} + \frac{s_1^2}{n_2}}.$$
(7)

A mérések kivitelezése

A méréseket Spektromom 190A típusú atomabszorpciós spektrofotométerrel végeztem, amelyhez egy OH 814/1 típusú recorder (Radelkis) csatlakozott. Mivel a spektrofotométer nem rendelkezik dinitrogénoxid-acetilén égőfejjel az üvegeknél fontos szilícium, bór alumínium stb. közvetlen meghatározására nem volt lehetőség.

#### Kísérleti eredmények és értékelésük

A mérési eredmények statisztikai jellemzéséhez 15 párhuzamos mérést végeztem. A párhuzamos mérések közül a kiugró értéket nem vettem figyelembe, azt a mérést megismételtem. Kiugró értéknek tekintettem azt, amely jobban eltér az átlagtól mint a standard deviáció 4/3 szorosa [2, 3]. A törzsoldatot az előzőekben leírtak szerint készítettem el, hidrogénfluoridos feltárással. A törzsoldatból további hígításokat végeztem az egyes összetevők meghatározásához. Célszerű - még ha kompromisszumot kötünk is és nem minden elemet az optimális koncentráció tartományban mérünk - minden elemet ugyanabból a hígításból mérni. Így sok munkát megtakaríthatunk, elkerülve a sokféle hígítást. Itt azonban rögtön jelentkezik az a probléma, hogy az alkáliföldfémeghatározásához szükséges mentesítő reagens nem befolyásolja-e a többi elem meghatározását. Ugyanis egyes esetekben (pl. kis mennyiségű bárium meghatározásánál) már a törzsoldathoz hozzá kell azt adni. Amennyiben a mentesítő anyag más elem mérését zavarja, csak külön feltárásból lehet a meghatározást elvégezni. Nézzük meg a kálium példáján, hogyan befolyásolja a lantán az abszorpciós és az emiszsziós mérés eredményeit. A mérési eredmények a 2. táblázatban láthatók (a vizsgált koncentráció tartomány 5-11%). Az adatokból látható, hogy a lantán elsősorban emisszióban, de kisebb mértékben abszorpcióban is zavarja a mérést. Ez elsődlegesen azzal magyarázható, hogy a lantán vegyületek molekulasávjai is emittálnak ill. abszorbeálnak.

2. táblázat Kálium-oxid meghatározása lantános és lantánmentes oldatból abszorpcióban és emisszióban

	abszo	rpció	emisszió				
	l %-os	LaCl <sub>3</sub>	1%-os	LaCl <sub>3</sub>			
	LaCl <sub>3</sub>	nélkül	LaCl <sub>3</sub>	nélkül			
s²	0,0529	0,038	0,255	0,033			
± 1	0,26	0,20	0,52	0,19			

Mivel emisszióban lényegesen nagyobb résnél történik a mérés, a mért vonalhoz közel eső molekula sávok jelei is indikálásra kerülnek. A kalibráló egyenes meredeksége kisebb (az önabszorpció miatti telítési szakasz közelébe kerülünk), a jelek zajosabbak lesznek. Abszorpcióban ez kevésbé érvényesül, mivel a vájtkatódlámpa spektruma vonalas, továbbá a láng zajait a frekvenciaszelektív erősítő kiszűri.

A táblázatban szereplő  $\Delta = \pm t_{\alpha, n-1} \frac{s}{\sqrt{n}}$  jelenti azt a megbízhatósági intervallumot, amelyben a keresett valódi érték  $1-\alpha$  valószínűséggel benne van. Ez az érték ebben az esetben — és a további statisztikai vizsgálatnál is — a 99%-os valószínűséget jelenti.

Statisztikai alapon hasonlítsuk össze a két méréssorozat pontosságát (vagyis a véletlen hiba szórását) és a torzítatlanságát (vagyis a módszeres hibát). Az adatok a 3. táblázatban találhatók.

3. táblázat Kálium-oxid abszorpciós és emissziós meghatározásának összehasonlítása

	és l	Lantánkloridos és lantánmentes mérések összehasonlítása				Abszorpciós és emissziós mérések összehasonlítása				
	abszorp- ciós		emis	sziós	lante	ános	lantán- mentes			
	F	t	F	t	F	t	F	t		
Elméleti érték (táblázatból)	3,7	2,9	3,7	3,5	3,7	3,0	3,7	2,9		
Mért érték	1,4	0,4	7,7	4,3	4,8	3,4	1,2	0,9		

Ha külön-külön megvizsgáljuk az abszorpciós és az emissziós méréseket, akkor láthatjuk, hogy a lantán abszorpcióban nem zavar. Az F és a t értékei kisebbek az elméletinél. Az, hogy az  $F_{\text{mért}} < F_{\text{elm}}$  azt jelenti, hogy 99%-os statisztikai biztonsággal kimondhatjuk, a módszerek szórása (véletlen hiba) között nincs különbség. Mivel  $t_{\text{mért}} < t_{\text{elm}}$  a módszeres hibák azonosak, vagyis a kapott eredmény nem függ attól, hogy melyik módszert alkalmaztuk (a lantánost vagy a lantánmentest). A kapott eredmények eltérő szórása (2. táblázat) a véletlennek tekinthető.

A 3. táblázat adataiból az is látható, hogy lantán tartalmú oldatból csak abszorpcióban célszerű dolgozni (ugyanez vonatkozik arra az esetre is ha mentesítő reagensként stronciumot alkalmazunk).

Emisszióban a lantán mind a módszeres, mind a véletlen hibát megnöveli, az eredmény pontatlanabb lesz.

#### Az egyes elemek meghatározása

Alkálifémek

A fenti megállapítások a többi alkálifémre is jellemzőek. Meghatározásuknál azonban — mind emisszióban, mind abszorpcióban — még az ionizációjukat is figyelembe kell venni. Ez ugyanis már levegő-acetilén lángban is jelentős és jelcsökkentő hatású. Ezért éghető gázban szegény (alacsonyabb hőfokú), lángot, valamint ionizációs puffert (pl. más alkálifém) kell alkalmaznunk. Nátrium meghatározásánál nagy menynyiségű kalcium a kalcium-hidroxidsáv emissziója miatt az 589 nm-es vonalon zavar.

A nagy ásványi sav koncentráció abszorpció csökkentő hatású. Elsősorban a viszkozitás növekedése miatt csökken a jel (a porlasztás hatásfoka rosszabb).

A lítium és a kálium meghatározását tapasztalatom szerint a nagymennyiségű bór (boroszilikát üvegek) zavarja, a jel intenzitása kisebb lesz.

A csökkentés nem sztöchiometrikus, valószínűleg az oldat viszkozitásnövekedése okozza.

#### Alkáli földfémek és a magnézium meghatározása

Emisszióban ezek az elemek kölcsönösen zavarják egymás meghatározását. További zavaró hatást okoznak még az alkálifémek (spektrális zavaró hatás), továbbá azok az anionok, amelyekkel hőálló vegyületet alkotnak (kémiai zavaró hatás). Utóbbi sok esetben sztöchiometrikus. A kémiai zavaró hatás felhasználásával Erdey és Svehla lángfotometriás titrálást dolgozott ki [6] a kalcium meghatározására. Erre a célra elsődlegesen a foszfát és a szulfát ion alkalmas, míg alumínium aluminát-ion esetében nem kaptak értékelhető adatokat. Az emissziós üzemmódban tapasztalható nagy számú (gyakran spektrális) zavaró hatás miatt célszerű standard addícióval dolgozni vagy abszorpciós üzemmódban mérni.

Abszorpcióban is fellép a hőálló vegyületek okozta zavaró hatás. Bebizonyították [18], hogy abszorpciócsökkenés csak akkor következik be, ha a zavaró elem a mintaoldatban van. Ha külön porlasztjuk a lángba, nincs zavarás. Tehát a zavarást okozó vegyület már az oldatban kialakul, a lángban nem tud létrejönni. A zavaróhatás sok esetben itt is sztöchiometrikus. A báriumra gyakorolt zavaró hatás alapján Pinta [8] 5-60 mg/dm³ szulfátot határozott meg. Alumínium esetében a zavarás nem sztöchiometrikus. Az alumínium zavaró hatásának kémiai voltát kétségessé teszi, hogy jobb hatásfokú (ultrahangos)

porlasztó alkalmazásával a zavarás csökken [9]. A kémiai zavarás megszüntethető magasabb hőmérsékletű láng alkalmazásával (dinitrogénoxidacetilén), az ún. mentesítő reagensek segítségével. Ezek a reagensek stabilabb vegyületet alkotnak a zavaró ionnal, mint a meghatározandó elem. Ilyen pl. a lantán és a stroncium. A mérendő oldat általában 0.5-1.0%-ot tartalmaz belőlük.

#### Egyéb fémek meghatározása

A cink jó érzékenységgel, minimális zavarással mérhető (a szilícium kismértékben csökkenti az abszorpciót). A vas meghatározásáról is hasonlókat lehet elmondani: a szilícium jelcsökkentő hatású. Stöchiometriás acetilén-levegő lángban az alumínium és a titán viszont növeli a vas jelét. Ez alapján 0,02 mg/dm³ alumínium és 0,01 mg/dm³ titán mutatható ki [10].

A szilícium meghatározása döntő fontosságú az üvegek elemzésénél. Atomabszorpciós módszernél csak dinitrogénoxid-acetilén lángban lehet mérni. Tovább bonyolítja a helyzetet az, hogy általában nagy a koncentrációja, ezért nagy hígításra van szükség, ami önmagában is jelentős hibát okozhat.

Egy 1972-es közlemény [11] még a szilíciumdioxid meghatározására az atomabszorpciós technikát nem tartja alkalmasnak, ill. csak gyorselemzésekhez javasolja (ha nem a nagy pontosság az elsődleges szempont).

Későbbiekben viszont más kutatók [12] megállapították, hogy a módszer használható, azonban felhívják arra a figyelmet, hogy a szilíciumdioxid hajlamos kovasavként kolloidoldat képzésére. A méréseknél ez jelentős hibát okozhat. Ha ezt megakadályozzuk, 1% alatti szórás érhető el.

Acetilén-levegő lángban is lehet szilíciumdioxidot meghatározni egy indirekt módszer segítségével. Ennek alapja, hogy heteropolisavak képzésére hajlamos fémek szerves fázisba vihetők és pl. a molibdén meghatározás alapján más elemek (foszfor, arzén, titán stb.) mérhetőek [13, 14].

Mivel a molibdén aránya nagy a hozzá kapcsolódó ionokhoz képest, nagyon kis anyagmennyiségek meghatározására is alkalmas. Éppen ezért ezeket a módszereket elsősorban nyomelemzésekre használják. A szilícium-dioxid szilikomolibdénsavvá alakítva az alábbiak szerint határozható meg.

A meghatározandó üvegnek megfelelő standard üvegből pontosan 250,0 mg szilíciumdioxiddal egyenértékű mennyiséget bemérünk teflon bom-

bába. Megnedvesítjük 1 cm³ desztillált vízzel és hozzáadunk 5 cm³ 40%-os hidrogén fluoridot. A teflon bombát lezárjuk és szárítószekrénybe tesszük 150-200 C°-ra. 30 perc után kivesszük, csap alatt lehűtjük és a bomba tartalmát 75 cm³ telített bórsav oldatba öblítjük (4-4,5%-os bórsav). 50 cm³ 1+1 hígítású salétromsavval megsavanyítjuk és desztillált vízzel 1000 cm³-re töltjük (250 ppm-es oldat). Ebből kalibráláshoz  $50 \text{ cm}^3$ -es mérőlombikba  $1,0-4,0 \text{ cm}^3$ -t mérünk be 0,5 cm³-enként. Hozzá pipettázunk 20 cm³ 5%-os ammónium molibdenátot (pH-ját előzőleg salétromsavval 4,0 ±0,1-re kell beállítani). 30 perc állás után 1+1 hígítású salétromsavval jelig töltjük. Rázótölcsérbe pipettázunk belőle 20 cm³-t, hozzáadunk pontosan 10 cm³ metil-izo-butilketont (MIBK). Fél percig rázzuk, két percet várunk a fázisok szétválására. A molibdén rezonancia vonalán mérünk (313,3 nm), éppen világító lángban. A porlasztóban leváló folyadékcseppek elvezetésére ne gumicsövet használjunk, mert 'azt megtámadja a MIBK. Grafikusan az abszorbancia-szilíciumdioxid koncentrációt ábrázoljuk.

A meghatározandó üvegből kb. 0,25 g szilíciumdioxidnak megfelelő mennyiséget feltárunk, 1000 cm³-re töltjük. 2,5 cm³-t pipettázunk belőle 50 cm³-es lombikba és az előzőek szerint elvégezzük a kirázást és a mérést.

A kirázásnál ügyelni kell arra, hogy az oldatok és a kirázószer azonos hőmérsékletűek legyenek (esetleg temperálni kell), mivel a megoszlási hányados függ a hőmérséklettől.

Az indirekt módszer ellenőrzésére a zselatinos módszert [15, 16], illetve annak a SZIKKTI által javasolt változatát használtam. A mérési eredményeket a 4. táblázat tartalmazza.

4. táblázat A zselatinos és az indirekt atomabszorpciós szilíciumdioxid meghatározás összehasonlítása

	zselatinos	atomabszorpeiós
в	0,181	0,574
±4	0,21	0,57

A 4. táblázat adataiból látható, hogy az atomabszorpciósan indirekt úton mért szilíciumdioxid meghatározásának a szórása nagyobb. Az F és a t próba is azt bizonyítja, hogy mind a véletlen, mind a módszeres hiba nagyobb mint a zselatinos meghatározásnál. De ez egyezik is a várakozással, hiszen főkomponens meghatározására a gravimetriás módszerek általában pontosabbak, mint a műszeres mérések. Ezzel szem-

ben a mérés lényegesen gyorsabb és a pontossága is kielégíti a rutinelemzésekkel szemben támasztott követelményeket. Meg kell azonban jegyezni, hogy a munka nagy gyakorlatot és figyelmet kíván.

Az atomabszorpciós mérések eredményeit összefoglalóan az 5. táblázat tartalmazza.

5. táblázat

Az atomabszorpciós meghatározások eredményeinek összefoglalása

elem	koncentráció %	s	Δ	megjegyzés
$K_{2}O$ $Li_{2}O$ $Na_{2}O$ $CaO$ $BaO$ $MgO$ $ZnO$ $Fe_{2}O_{3}$ $MnO_{2}$ $SiO_{2}$	5-9 0-2 5-8 7-10 0,5 alatt 1 alatt 1 alatt 0,05 alatt 0,1 alatt 60-80	0,181 0,062 0,180 0,282 0,030 0,011 0,030 0,004 0,002 0,574	±0,17 ±0,064 ±0,18 ±0,29 ±0,031 ±0,011 ±0,031 ±0,004 ±0,002	emisszió emisszió emisszió abszorpció abszorpció abszorpció abszorpció abszorpció abszorpció abszorpció indirekt atomabszorp- ció

A táblázat adataiból látható, hogy az egyes elemek milyen hibával határozhatók meg. A megadott hibákban benne van az üvegek oldatbavitelének a pontatlansága is (az egyes párhuzamos mérések külön feltárásból készültek). Egyes esetekben (pl. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaO) nagy a százalékos szórás. Ennek oka a nagyon kis koncentráció, ill. a viszonylag nagy kimutatási határ (BaO).

Mivel az atomspektrometriai módszerek elsősorban nyomelemezésekre alkalmasak, általában nagy hígításokkal kell dolgozni. Ezért a törzsoldatok hígítására, a kalibráló sor készítésére célszerű nagy pontosságú dugattyús pipettát használni (Gilson, Eppendorf, MLA stb.).

A kalibráló sor készítése kapcsán fel kell hívni a figyelmet az ún. mátrix hatására. Ez azt jelenti, hogy az egyes elemek kölcsönösen befolyásolják egymás abszorbanciáját. Ebben az egyszerű kémiai zavarástól kezdődően az ionizáción keresztül a viszkozitás megváltozásáig sok mindennek szerepe van. Éppen ezért a kalibráló sornak tartalmaznia kell mindazokat az elemeket amelyek a mintaoldatban szerepelnek, még pedig az ottani koncentrációnak megfelelően. A mentesítő reagenst hozzá kell adni a mintához és a kalibráló sorhoz is.

#### IRODALOM

- [1] Sámsoni Zoltán, Pintér Géza: Integrátor anológ kijelzésű atomabszorpeiós spektrofotométerhez. Magyar Kémikusok Lapja. 1980. 4 – 5. p. 223. [2] *Erdey László*: Súlyszerinti analízis. 1. k. Budapest,
- Akadémiai Kiadó, 1969.
- [3] Pungor Ernő és munkatársai: Analitikai kémia. Egyetemi jegyzet. Tankönyvkiadó, Budapest, 1979.
- [4] Träger Tamás: Lángfotometriás módszerek alkalmazása a szilikát elemzésben. Építőanyag, 1964. 11. p.
- [5] Shaw, F.: Graphite Furnace Atomic Emission Spectrophotometry. Atomic Absorption Newsletter.
- 16. (1977) 6. p. 146.
  [6] Erdey L. Svehla Gy: Kalcium ionok meghatározása lángfotometriás titrálással. Magyar Kémiai Folyóirat. 63. (1965) 6 – 7. p. 180.
- [7] Gary Horlick, G.: Flame Emission Atomic Absorption and Fluorescence Spectrometry. Analytical Chemistry 1980. 52. 290 R- 305 R.
- [8] Pinta M.: Method Phys. Anal. (GAMS) 268 (1970). p. 6. [9] Stupar, I. – Dawson, I. P.: Appl. Opt. 1968. 7. p.
- 1351.
- [10] Ottaway, I. M.-Coker, D. T.-Davies, I. A.: Anal. Letters. 1970. 3. p. 385.
  [11] Medicus, G.: Untersuchungen zur vollstandigen Analyse von Alkali-Kalk-Silikatglasern und Glasrohstoffen mit Atomabsorption. Silikattechnik, 23 (1972). 10. p. 345.
- [12] Debras Guedon, I. Bisson, G: Analyse de roches et des products céramiques par Spectrométrie d'absorption atomique. Bulletin de la Société Française
- de Céramique. 1975. jul sept. 108. p. 75.
  [13] Kirkbright, G. F. Smith, A. M. West, T. S. Wood, R: An Indirect Amplification Procedure for the Determination of Titanium by Atomicabsorption
- Spectroscopy. Analyst, Sept. 1969. p. 754.
  [14] Kirkbright, G. F. Smith, A. M. West, T. S. Wood, R.: An Indirect Amplification Procedure for the Determination of Niobium by Atomic-absorption Spetroscopy. Analyst. May. 1968, p. 252.
- [15] Tamás Ferenc: Szilikátipari laboratóriumi vizsgála-
- tok. Műszaki könyvkiadó, Budapest. 1970. 105. old. [16] Erdey László: A kémiai analízis súlyszerinti módsze-
- rei. 111. k. Akadémiai Kiadó, 1960. 225. old.
  [17] Price, W. J.: Atomabszorpciós spektrometria. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1977.
  [18] Ramakrishna, T. V. Robinson, I. W. West, P. W.: Anal. Chim. Acta. 57. (1966) p. 36.
  [19] Fodor Péterné: Bór(III) oxid tartalom meghatározása
- szilikátokban potenciometriás módszerrel. Epítőanyag. 1980, 5, 198, c.

Daku Lajos: Az atomabszorpciós és emissziós spektrofotometria alkalmazása az üvegelemzésben

Даку, Л.: Применение атомной абсорбции и эмиссионпой спектрофотометрии при анализе стекла

Lajos, Daku: Die Anwendung der Atomabsorptions-, bzw. Spektophotometrie in der Glasanalyse

Daku, Lajos: Application of Atomic Absorption and Emission Spectrophotometry for Glass Analysis

## Kőanyag és beton vágási kísérletek

KAUSAY TIBOR - SZIRMAI ANDRÁS

Szilikátipari Központi Kutató és Tervező Intézet, Budapest

#### Bevezetés

A falazóblokkok, díszítőkövek, burkoló-kőlapok és némely tömbkövek az MSZ 18294 – 79 szabvány szerinti építőkövek azon fontos csoportjába tartoznak, amelyek közös vonása, hogy kitermelésük, vagy feldolgozásuk kővágással történik.

Az építési kőanyagok bizonyos esetekben betonba ágyazva, illetve betonadalékanyagként kerülnek vágásra. A többnyire portlandcement kötőanyagú műkő padlóburkolólapokat az MSZ 15034 – 79 szabványban leírt tömbösített kő szeletelésével állítják elő. A betonpályaburkolat építésnél a hézagokat a zsenge betonon végzett vágással alakítják ki. Vannak továbbá olyan figyelemre méltó szerkezeti vasbeton előregyártási technológiák is, amelyeknél a megszilárdult beton vágása a termék kialakítás lényeges része.

A kőanyag és beton vágás egyik legelterjedtebb eszköze a gyémántszemcsés vágószerszám, amelynek értéke a minőségtől és a mérettől függően több tízezer forint. Ez a körülmény érthetővé teszi, hogy a gyémánt szerszámokkal takarékosan kell bánni. A szerszámkopás a vágandó anyag vágási ellenállásának függvénye, de könnyebben vágható anyag esetén nemcsak a gyémántszemcsés vágószerszám élettartama hosszabb, hanem a vágás energiaigénye is kisebb. Gazdasági érdek, hogy az ily módon feldolgozásra szánt kőanyagokat az MSZ 18282/2 – 78 szabványnak megfelelő kőzetértékelés során akár építőkő, akár betonadalékanyag mivoltukhan vághatóságuk szempontjából is megvizsgáljuk. E vizsgálat lényege az a feltételezés, hogy valamely kővágógép gyémántkorong meghajtó motorjának vágás közbeni villamos teljesítmény felvétele az anyag vágási ellenállásával arányos, és a különböző kőanyagokon, illetve betonokon mért teljesítmény felvételeket egymáshoz hasonlítjuk.

Kísérleteinket az Északmagyarországi és a Déldunántúli Kőbánya Vállalatok, a Kőfaragó- és Épületszobrászipari Vállalat, a Beton- és Vasbetonipari Művek, a Földmérő és Talajvizsgáló Vállalat, az ÉVM 9. sz. Célprogram Bizottsága és a Központi Földtani Hivatal ösztönzésére, illetve támogatásával végeztük. E szervezetek képviselőinek, Vajda Lászlónak, Szabó Attilának, Fenyves Hedvignek, Badinszky Péternek, Serédi Bélának és dr. Mészáros Mihálynak köszönettel tartozunk.

#### Mérési módszer

A vágási kísérleteket egy laboratóriumi és egy betongyári vágógépen hajtottuk végre.

A SZIKKTI tulajdonát képező Hensel 400 L típusú laboratóriumi kővágógépet kővágásra szolgáló szovjet gyártmányú gyémántszemcsés vágókoronggal szereltük fel. A vágókorong átmérője 630 mm, vastagsága 5 mm. A korong fordulatszáma 1450/perc, ami 47,8 m/sec kerületi sebességnek felel meg. A kővágógép tárgyasztala 0,167 m/sec sebességgel és 1,46 m úthosszon mozgott a vágókorong alatt. A tárgyasztal mindkét szélső helyzetében 2,8 mm függőleges korong előtolást alkalmaztunk. A vágandó próbatest mozgásiránya a tárgyasztal haladási irányától függően váltakozva azonos, illetve ellentétes a vágókorong próbatesttel érintkező vágóélének mozgásirányával. A tárgyasztal és a gyémántkorong vágóélének egymáshoz viszonyított relatív sebessége - tekintettel arra, hogy a tárgyasztal mozgási sebessége a gyémántkorong kerületi sebességéhez képest rendkívül csekély - a tárgyasztal mozgásirányának változásával csupán 70/00-et változik. Mégis megfigyelhető, hogy a vágókorong motorjának villamos teljesítmény felvétele esetenként – elsősorban a nem karbonátos kőanyagok vágása közben – függvénye a tárgyasztal mozgásirányának. A jelenség magyarázatát feltehetően nem a tárgyasztal-vágóél relatív sebességének változésában kell keresnünk, hanem abban, hogy azonos tárgyasztal és korongél mozgásirány esetén a gyémántkorong leszálló vágóéle. azok ellentétes mozgásiránya esetén a gyémántkorong felszálló vágóéle dolgozik.

A betongyári vágógépet USA gyártmányú Norton márkájú sűrű fogazású betonvágó gyémántkoronggal üzemeltettük. A gyémántkorong átmérője 1219, 2 mm, vastagsága 8,76 mm, fordulatszáma 832/perc, kerületi sebessége 53,1 m/sec volt. Ez az ipari vágógép a vágást két ütemben hajtja végre, miközben a vágandó betonelem egyhelyben áll. A vágókorong függőlegesen mozogva mélyed a vasbeton elembe, majd a teljes keresztmetszeti mélység elérése után vízszintes irányú mozgással a keresztmetszet teljes szélességében elvégzi a vágást. Olyan korong előtolás alkalmazható, hogy egy közel 40 cm magas, 120 cm széles és 4-8 cm falvastagságú, üreges, 28 MPa beton nyomószilárdságú vasbeton elem hőérlelés utáni vágása 10 percnél hosszabb időt ritkán vesz igénybe. A beállítható legnagyobb korong előtolási sebesség 9,14 m/perc. A gyémántkorongnak mindig a leszálló vágóéle dolgozik. Ez gyakorlatilag megegyezik a laboratóriumi vágás azon esetével, amikor a laboratóriumi kővágógép tárgyasztal mozgása a vágóél mozgásával azonos iránvú.

Vágás közben a gyémántkorong és a vágandó anyag hűtése mindkét vágógépnél vízzel történik.

A Hensel 400 L típusú laboratóriumi kővágógép vágókorong meghajtó motorjának névleges teljesítménye 11 kW, a betongyári vágógép motorjáé 36,77 kW. Tartós üzemmódban a terhelés a névleges teljesítményt akár 25%-kal is túllépheti. Az indítási áramlökés a névleges teljesítmény háromszorosát is elérheti.

A vágókorong forgatómotor villamos teljesítményének méréséhez a laboratóriumban és a betongyárban egyaránt teljesítmény távadót, áramváltót és regisztráló műszert használtunk. A távadó segítségével a háromfázisú villamos teljesítménnyel arányos egyenáramú jelet hoztunk létre, ami a beiktatott mérőellenálláson a motor teljesítményével arányos regisztrálható feszültség jelet szolgáltatott. A vizsgált motor teljesítményével arányos jelet a laboratóriumban a 20/5 A-es, a betongyárban a 200/5 A-es áramváltót lezáró hiteles ellenállásról vettük le. A beépített 20 A-es áramváltó által mérhető maximális teljesítmény 13,2 kW, a 200 A-es áramváltó által mérhető 132 kW. E maximális teljesítményhez tartozik a távadó 20 mA-es egyenáramú kimeneti jele, ami az alkalmazott 25 ohm-os mérőellenálláson 500 mV maximális teljesítménynyel arányos feszültséget szolgáltat. A maximális teljesítmény és a maximális feszültség hányadosa a laboratóriumi mérésnél 26,4 W/mV, a betongyári mérésnél 264 W/mV. Így a motor P teljesítmény felvételét W-ban a laboratóriumi mérésnél a  $P=26.4\cdot R_U,~a~betongyári~mérésnél\cdot~a~P=264\cdot R_U~összefüggés adja meg, ahol<math display="inline">R_U~az$ írószerkezettel regisztrált feszültség mV-ban.

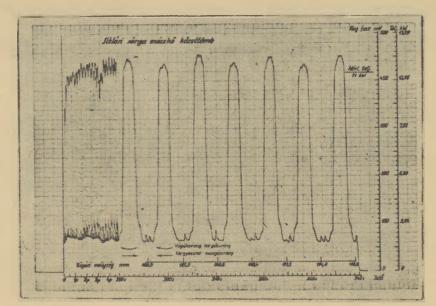
#### Kőanyag vágási kísérlet

A vágási kísérletbe a siklósi sárga, a siklósi zöld, a tardosi, a nagyharsányi és a polgárdi mészköveket, a balatonrendesi homokkövet, a zalahalápi bazaltot, az egyházaskeszői bazalttufát, a szobi andezitet, a szokolyai andezittufát, a szobi dácitot, a tari dácittufát, a mátraszelei, a siroki és a bodrogkeresztúri riolittufákat és a nadapi gránitot vontuk be.

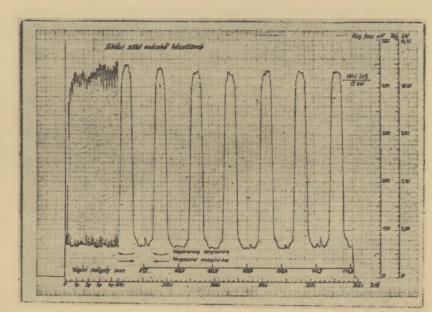
A vizsgált próbatestek mérete  $15\times20\times50$  cm volt. A vágást 50 cm hosszon a 15 cm-es élre merőlegesen, a  $20\times50$  cm méretű lappal párhuzamosan végeztük. A próbatestek a  $15\times50$  cm méretű lapjukon feküdtek.

A vágás közben X – Y regisztrálóra felvett teljesítmény görbéket az 1-16. ábrákon mutatjuk be. A teljesítmény görbe a regisztrált feszültségjelek értékeit és a vágókorong forgatómotor villamos teljesítmény felvételét adja meg az idő, illetve a vágási mélység függvényében. A mintegy 100 mm-es vágási mélység elérésekor a görbe abszcisszatengelyének beosztását 5 sec = 1 mm arányról 5 sec = 25 mm arányra, tehát az eredetinek 25-szörösére nyújtottuk. Ezt követően hét vágási ciklusban, mintegy 20 mm-es vágatmélyítés közben figyelhetjük meg a teljesítmény görbe alakulását.

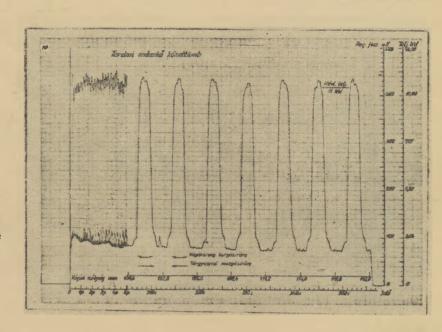
A teljesítmény görbe rövid vízszintes vonallal indul, amelyet a bekapcsolatlan motor állapotában üzemelő regisztrálóval alapvonalként vettünk fel. Az ezt követő éles, magas csúcs a motor bekapcsolási nagy teljesítmény felvételét jelzi. A bekapcsolási csúcs utáni árok a vágókorong felgyorsulásához tartozik. Ezután a tulajdonképpeni vágási teljesítmény görbe következik, amely részleteiben a diagram megnyújtott jobboldalán tanulmányozható. A görbe csúcsok és mélyszakaszok váltakozásából áll. A csúcsok a vágás közben felvett villamos teljesítményt, a mélyszakaszok a vágókorong üresjárati teljesítmény felvételét mutatják, amikor a próbatest a tárgyasztallal a vágókorong hatósugarán kívül tartózkodik. A teljesítmény görbe mélyszakaszán levő csúcsok a tárgyasztal mozgásirány változtatásakor fellépő áramingadozással függenek össze. Egy vágási ciklus mintegy 7,2 sec ideig tartott.



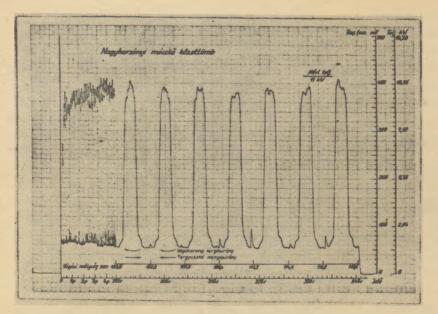
1. ábra. Siklósi sárga mészkő vágási görbéje



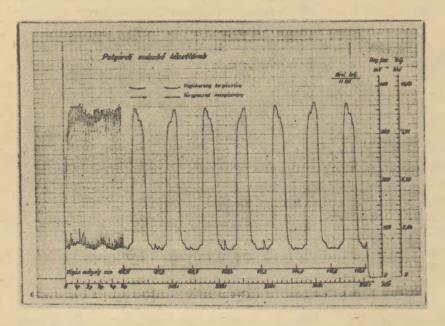
2. ábra. Siklósi zöld mészkő vágási görbéje



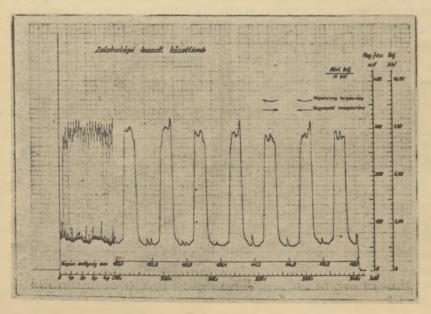
3. ábra. Tardosi mészkő vágási görbéje



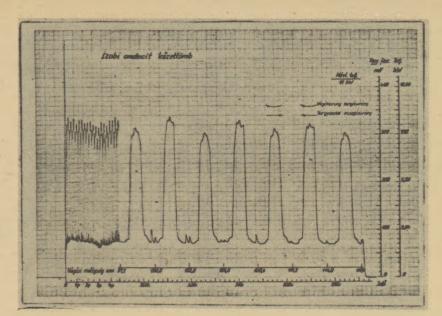
4. ábra. Nagyharsányi mészkő vágási görbéje



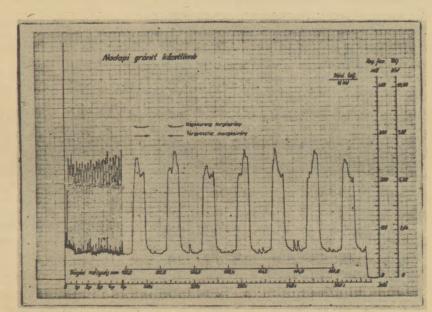
5. ábra. Polgárdi mészkő vágási görbéje



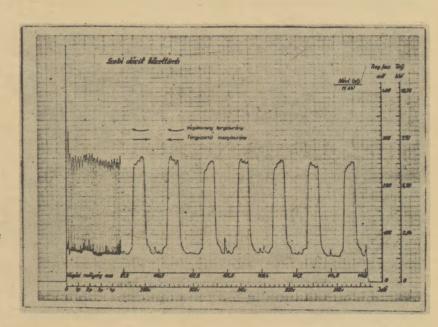
6. ábra. Zalahalápi bazalt vágási görbéje



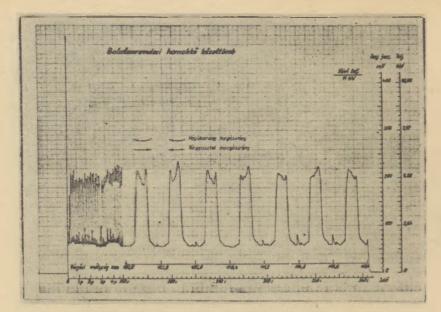
7. ábra. Szobi andezit vágási görbéje



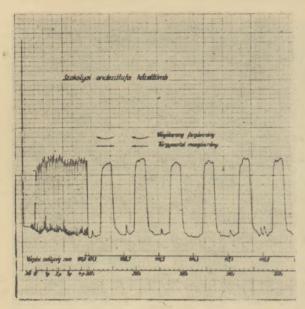
8. ábra. Nadapi gránit vágási görbéje



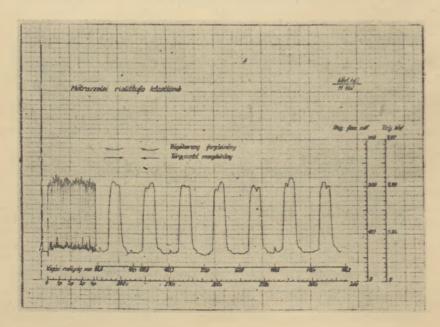
9. ábra. Szobi dácit vágási görbéje



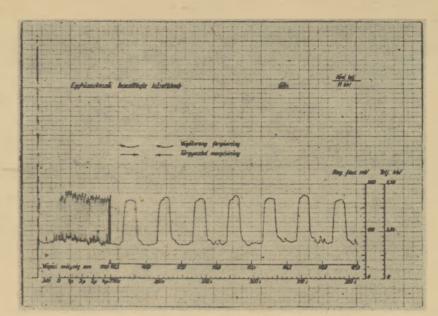
10. ábra. Balatonrendesi homokkő vágási görbéje



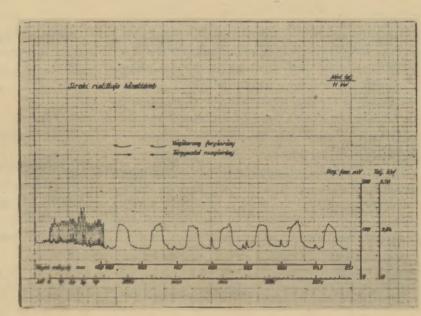
11. ábra. Szokolyai andezittufa vágási görbéje



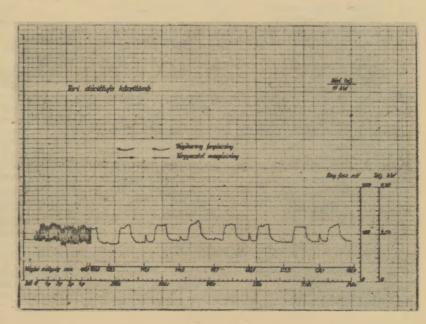
12. ábra. Mátraszelei riolittufa vágási görbéje



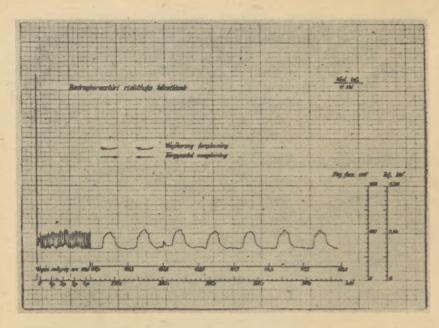
13. ábra. Egyháza**skeszői bazalttufa vágási** görbéje



14. ábra. Siroki riolittufa vágási görbéje



15. ábra. Tari dácittufa vágási görbéje



16. ábra. Bodrogkeresztűri riolittufa vágási görbéje

A kőanyagok vágási ellenállását a teljesítmény görbék megnyújtott jobboldalának segítségével határoztuk meg. Próbatestenként kiszámítottuk az utolsó hét vágási ciklus csúcsaihoz és mélyszakaszaihoz tarfozó teljesítmény felvételek átlagos értékét, amelyek különbsége a vágási villamos teljesítményt adta meg. A számítás eredményeit az 1. táblázat tartalmazza. Az 1. táblázatban a kőanyagok vágási villamos teljesítmény felvételük, azaz vágási ellenállásuk csökkenő sorrendjében szerepelnek.

1. táblázat

Kőanyagok vágási villamos teljesítmény felvétele

ŭ								
Sor- szám	A kőanyag meg- nevezése	Csúcs	Üres- járati	Vágási				
SZGIII	Hevezene	vill. telj. felvétel (kW)						
1	Sh-14-1-4	11 ==	1.00	10.11				
1.	Siklósi sárga mészkő	11,77	1,66	10,11				
2.	Siklósi zöld mészkő	11,56	1,63	9,93				
3.	Tardosi mészkő	11,43	2,01	9,42				
4.	Nagyharsányi mészkő	10,43	1,40	9,03				
5.	Polgárdi mészkő	9,53	1,58	7,95				
6.	Zalahalápi bazalt	8,10	1,42	6,68				
7.	Szobi andezit	8,40	1,88	6,52				
8.	Nadapi gránit	6,86	1,40	5,46				
9.	Szobi dácit	6,84	1,53	5,31				
10.	Balatonrendesi	,						
	homokkő	5,83	1,55	4,28				
11.	Szokolyai andezittufa	6,13	1,90	4,23				
12.	Mátraszelei riolittufa	5,53	1,55	3,98				
13.	Egyházaskeszői	-,50	,,,,,,	.,				
	bazalttufa	4,53	1,90	2,63				
14.	Siroki riolittufa	3,06	1,68	1,38				
15.	Tari dácittufa	3,20	2,20	1,00				
16.	Bodrogkeresztúri	. 17,20	2,20	1,00				
40.	riolittufa	2,79	1,80	0,99				
	1101100440	2, 60	1,00	0,.,,				
	1							

A mérési eredményekből kitűnik, hogy a kőanyagok vághatóságuk tekintetében nagymértékben eltérnek egymástól. Ennek számszerű ismerete elősegíti az energiatakarékos építőkő kitermelés, a nagy vágási sebességgel biztosítható magas termelékenység, valamint a vágószerszám élettartam növelés optimális lehetőségének kiaknázását.

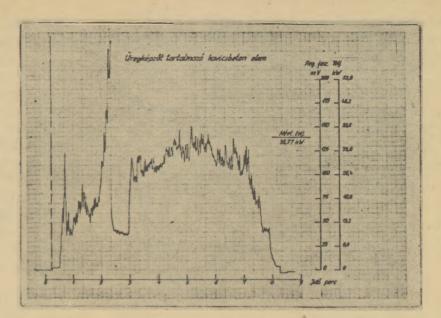
#### Beton vágási kísérlet

A kísérlet célja az olyan betonok vághatóságának összehasonlítása volt, amelyek 4 mm feletti adalékanyaga alsózsolcai kavics és leányvári zúzott mészkő volt. A kétféle beton összetételét és legfontosabb tulajdonságait a 2. táblázat tartalmazza.

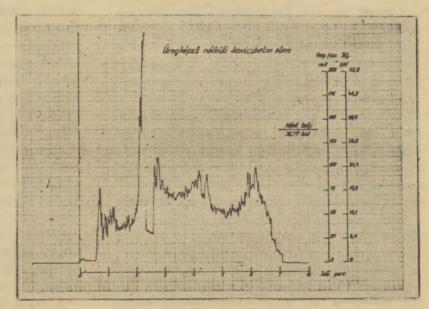
2. táblázat

A betonok összetétele és tulajdonságai

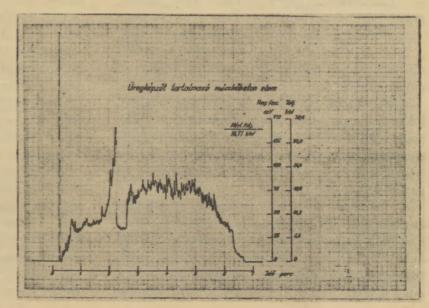
Összetétel és tulajdonság	Kavies- beton	Mészkő- beton
Összetétel		
Hejőcsabai 350 kspc-20 cement,		
$kg/m^3$	564	544
Vízcementtényező	0,33	0,3
0/4 mm-es homok, kg/m³	588	473
a homok víztartalma,		
tömeg%	2,7	2,7
4/14 mm-es kvarckavics, kg/m³	1059	
a kavies víztartalma,		
tömeg%	1,6	
0/14 mm-es zúzott mészkő, kg/m³		1182
a mészkő víztartalma,		
tömeg%	0 =	0,9
Folyósító adalékszer, kg/m³	8,5	8,2
Roskadási mérték, em	8	7
Tt-"-"-"-1(-3.	-	
Testsűrűség, kg/m³: Friss betonon mérve	2448	2444
	2377	2386
Vágáskor mérve	2311	2302
28 napos korban mérve	2011	2.302
Nyomószilárdság, MPa:		
Vágáskor mérve	28,1	25,5
28 napos korban mérve	47,2	51,6



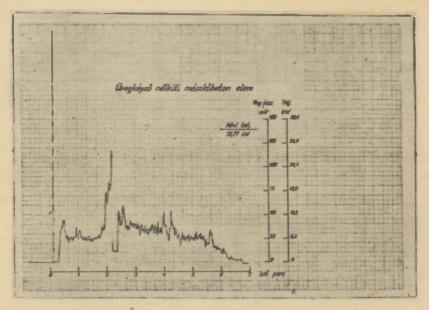
17. ábra. Üregképzőt tartalmazó kavicsbeton elem vágási görbéje



18. ábra. Úregképző nélküli kavicsbeton elem vágási görbéje



19. ábra. Üregképzőt tartalmazó mészkőbeton elem vágási görbéje



20. ábra. Üregképző nélküli mészkőbeton elem vágási görbéje

A 37 cm magas és 119 cm széles hosszirányban üreges feszítettheton elemek vágását az üzemi technológiai rendnek megfelelően a hőérlelést követő két órán belül elvégeztük. A vágás síkja a három 29×27 cm méretű üregre merőleges volt.

A kísérlet során végzett mérések közül a 17-20. ábrákon egy kavicsbeton és egy mészkőbeton elem két-két keresztmetszetének vágása közben X-Y regisztrálóra felvett teljesítmény görbéket mutatjuk be. A 17. és 19. ábrák görbéit az üzemi gyártósori vágás tényleges körülményei között rögzítettük, ami azt jelenti, hogy az üregek a vágás alatt a laza üregképző anyaggal még töltve voltak. Az üregképző anyag a 17. ábra kavicsbetonja esetén 0-16 mm szemnagyságú (az 1 mm alatti szemek mennyisége 9,3 tömeg%, a 8 mm alattiaké 62,5 tömeg%) alsózsolcai homokos kavics, a 19. ábra mészkőbetonja esetén 0-14 mm szemnagyságú (az 1 mm alatti szemek mennyisége 6,2 tömeg%, a 8 mm alattiaké 86,2 tömeg%) leányvári zúzott mészkő volt. A 18. és 20. ábrák görbéit a beton vágási tulajdonságainak szoros összehasonlítására az üregképző anyag eltávolítása után vettük fel.

Vágás közben egyenletes és azonos korong előtolási sebesség biztosítására törekedtünk azért, hogy a különböző elemek vágási villamos teljesítmény felvétele jól összevethető legyen. Így az elemek keresztmetszeti átvágása általában 7–8 percet vett igénybe.

A homokos kavics üregképzőt tartalmazó kavicsbeton elem 17. ábrán szereplő teljesítmény görbéje a mintegy 350 mV magas vágókorong indítási csúcs után az üresjárati vízszintes vonallal kezdődik. Ez az első percben egy 120 mV értékű csúcs követi, ami a függőleges korong előtolás

mellett a felső betonöv és az abban elhelyezkedő szélső feszítő huzal átvágásához tartozik. A lefelé haladó korong a vágás második percében éri el az alsó betonövben a szélen lévő első pászmát, és még ugyanabban a 240 mV-os csúcsban a második pászmát is. A keresztmetszet mélységi átvágása uţán a harmadik percben kezdődik a korong vízszintes előtolása, és az a nyolcadik percig tart. A teljesítmény görbén az ezalatt átvágott betonbordákat, huzalokat és pászmákat kisebb. 130-150 mV-os feszültség csúcsok jelzik. Az átvágott elemből a gyémántkorong a vágás nyolcadik percében lép ki. Ekkor a még fennálló felületi súrlódáshoz a görbén egy 40 mV magasságú vízszintes szakasz tartozik, majd a görbe a vágógép kikapcsolása után a kezdeti zérus szintre esik vissza.

A 18. ábrán az üregképző anyag nélküli kavicsbeton elem vágási teljesítmény görbéje látható. A vízszintes korong előtolás a 2,5 percet követően kezdődött. A négy betonborda és a hat pászma vágásának helye az 1, 2, 3 és 6 perc környékén határozottan jelentkezik. A 17. és 18. ábrák összevetéséből látni, hogy az üregképző anyag a vízszintes előtolás idején mintegy 50 mV regisztrált feszültségnek megfelelő 13 kW többlet teljesítmény felvételt okoz, ami az összes teljesítmény felvételének 35%-át is kiteszi.

A 19. ábra a zúzott mészkő üregképző anyaggal készült mészkőbeton szokásos vágásának teljesítmény felvételi görbéjét tartalmazza. Ez az ábra a 17. ábrához hasonlítva szemléletesen bizonyítja a zúzott mészkő alkalmazásának vágási előnyeit a kvarckaviccsal szemben. A görbék alatti területek aránya (kavicsbeton: mészkőben = 2450: 1615 wattóra-arány) alapján megállapítható, hogy

az üregképző anyaggal teli mészkőbeton elem vágásának energia igénye pusztán kétharmada az ugvanolyan kavicsbetonénak.

A 20. ábrából a mészkőbetonra nézve még kedvezőbb megállapítások tehetők. Az üregképző nélküli mészkőbeton elem elvágásához csak 875 wattóra energia szükséges, szemben a 18. ábra szerinti 1695 wattóra kavicsbeton elem vágási energia igénnyel. A mészkőbeton vágás energiaszükséglete eszerint a kavicsbetonénak csak 52%-a, és a korong hajtómotor igénybevétele egyenletesebb is, mint a kavicsbeton vágása közben. A vágási energia megtakarítás akár kisebb teljesítmény felvételben, akár rövidebb vágási időben jelentkezik, feltétlenül együttjár a gyémántkorong élettartamának meghosszabbodásával.

A betonadalékanyagra vonatkozó ismereteink - amelyek szerint a zúzottkő, azon belül a zúzott mészkő adalékanyag kedvező a frissbeton állékonysága, a megszilárdult beton szilárdsága és alakváltozása, továbbá a betonvas tapadás szempontjából - tehát hővültek azzal a tapasztalattal, hogy a mészkőbeton vágási ellenállása fele a kavicsbetonénak. Ennek a felismerésnek időszerűséget ad, hogy távlatilag meg kell teremteni a kavics adalékanyag zúzottkővel való - mainál szélesebb körű - helyettesíthetőségét. A helyettesíthetőségnek akár a kavicshiány enyhítésének, a finomszemű homokos kavics javításának, akár az adalékanyag szállítási távolság csökkentésének, vagy a betontulajdonságok megváltoztatásának szándéka adja az indítékát, az ebből adódó előnyös anyagtani és betontechnológiai körülmények kihasználásához feltétlenül ismerni kell a zúzottkőbeton – közte a mészkőbeton vágási - tulajdonságait.

#### Kausay Tibor – Szirmai András: Kőanyag és beton vágási kísérletek

A kőanyagok vághatóságának nemcsak az építőkő termékek előállítása, hanem a kavics- és zúzottkőbetonok gyártásközi darabolása szempontjából is nagy jelentősége van, mert a vágás azon túl, hogy technológiailag kényes, gazdaságilag is figyelmet érdemlő feladat. A nagyobb vágási sebesség termelékenyebb üzemeltetést eredményez. A gyémántkorong elhasználódásának, az előtolás mértéke megválasztásának meghatározó tényezője az anyagminőség.

ség.
A vághatóság tárgyilagos vizsgálatára kőzetlaboratóriumi és betonüzemi vágási kísérleteket végeztünk, amelyek során a gyémántkorong meghajtó motor villamos teljesítmény-felvételét mértük annak feltételezésével, hogy a gyémántkorong igénybevétele és a vágás termelékenysége közelítő módon arányos a villamos teljesítmény

felvétellel.

A kísérletek igen tanulságos teljesítmény-diagramokat eredményeztek, amelyek összevetésével nemcsak a vizsgálatba bevont 16 féle kőanyag vághatósági rangsorolását lehetett elvégezni, hanem a kavics- és mészkőbeton termékek egymástól különböző vágási tulajdonságait is meg lehetett figyelni.

A kialakított kísérleti módszer újszerű, felvett diagramjai szemléletesek, kifejezők és a vághatóság értékelésére igen alkalmasak.

## Kayшau, T.-Cupмau, A: Испытание каменей и бетонов на резание

Сопротивление резанию каменных материалов имеет значение не только при изготовлении строительного камин, но и при резании гравийного и щебеночного бетона в ходе производства. Резание не только особая технологическая задача, но и со стороны экономии имеет интерес: цена алмазного режущего диска около 100 тысяч. Форинтов, а производительность зависит от скорости резания.

Изпос алмазного режущего диска зависит от качества каменного материала по которому выбирается скорость

попачи.

Провели лабораторные и производственные испытания. Измеряли расходуемую мощность приводного двигателя алмазного диска, принимая, что нагрузка алмазного диска и производительность резания приблизительно пропорциональны расходуемой мощности.

Полученные диаграммы мощности дали возможность составить очередность каменных материалов по сопротивлении резанию, а кроме этого определить отличающиеся друг от друга сопротивления резанию гравийного и щебеночного бетона.

Выработанный опытный метод новый, полученные диаграммы наглядные, выразительные, подходящие для

оценки сопротивления резанию.

## Kausay, Tibor-Szirmai, András: Versuche über die Schneidbarkeit der Gesteine und Betons

Die Schneidbarkeit ist nicht nur hinsichtlich der Erzeugung der Bausteine wichtig, aber auch der bei Zerkleinerung von Kies- oder Schotterbetons im Herstellungsprozess, da die Schneidung, nicht nur technologisch aber auch wirtschaftlich sehr wichtig ist. Je grösser die Schneidgeschwindigkeit ist, desto höher ist die Produktivität. Die Stoffbeschaffenheit ist ein bestimmender Faktor bei dem Verschleiss der Scheiben und bei der Wahl des Vorschubs.

Für die objektive Beurteilung von Schneidbarkeit wurden im Gesteinslaboratorium und Betonwerk Versuche durchgeführt, mit der Messung der Stromaufnahme, von der angenommen wurde dass die mit der Beanspruchung der Scheibe und der Produktivität der Schneidens proportional sei.

Die Versuche gaben recht interessante Leistungsdiagramme, nach denen nicht nur die Rangordnung der 16 Gesteinsarten konnte bestimmt werden, aber auch die verschiedene Schneidbarkeit des Kies- und Kalksteinbetons beurteilt werden konnte.

Die verwendete Versuchsmethode ist neuartig, ihre Diagramme ausschlaggebend und zur Beurteilung der

Schneidbarkeit entsprechend.

### Kausay, Tibor - Szirmai, Andras: Experiments on Rock and Concrete Cutting

Cutting has a great importance, not only in the manufacturing of building stone elements, but also for the interproduction cutting of concretes (with gravel or crushed-stone aggregates); because it presents a technologically and economically remarkable task. Quicker cutting results in an increase of productivity. The quality of the cutted stone determines the wearing of the discs and the cutting feed.

For an objective judgment of stone cutting experiments were executed in the rock laboratory and the concrete factory, connected with the electric power consumption of the cutting machine, supposed that the disc-stresses and the productivity of cutting may be proportional to the

power comcumption.

The experiments results in very interesting diagrams, whose comparison enable us to rating the 16 rock types, but also to display the different cutting properties of gravel- and limestone concretes.

The proposed experimental method is a new one, the diagrams are descriptive, and suitable for the judgment

of cutting properties.

## Mázas cserépedények római korból

DUMAGYÖRGY

Iparművészeti Főiskola, Budapest

Pannónia területén a késő római császárság idejében gyakoriak a mázas cserépedények (1. ábra). Feltehető, hogy azok előállítása elsősorban e tartományra korlátozódott. A sajátos kerámiacsoporthoz kapcsolódó régészeti és természettudományos kérdésekkel napjainkig meglepően kevés tanulmány foglalkozott [1-4].

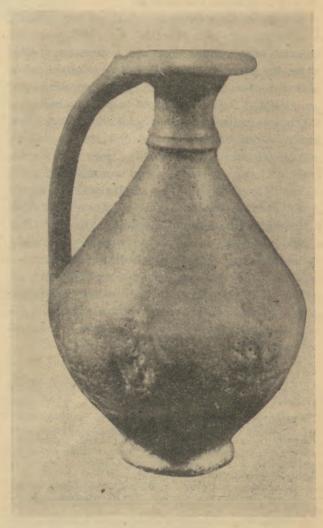
A kémiai vizsgálatok alapján ismert, hogy a római cserépedények felületét borító üvegszerű rétegeknek minden esetben jelentős ólomtartalma van. Ólomtartalmuk átlagosan 62 PbO%, kivételesen 72 PbO%. Ennek megfelelően azokat az ólomtartalmú fazekasmázak csoportjába sorolják [5].

A mázak színe nem egységes, túlnyomóan sárgás vagy zöldes árnyalatú barna, vannak zöld, sárga és élénk narancs színűek is. Az edények egyik csoportjának az ólmos fazekasmázakhoz hasonlóan, fényes üvegszerű felülete van. Legtöbb esetben a mázak részben vagy teljesen fedőhatásúak és gyengén zsírfényű. Ilyenkor a mázfelületek hullámosak, némely esetben érdesek, gyakoriak a tűszúrások, kráterek és a foltos elszíneződések.

A nagy ólomtartalmú mázak közös jellemzője, hogy olvadékuk jól nedvesíti a kerámiai anyagokat. Kis felületi feszültségük és viszkozitásuk miatt tűszúrásoktól mentes, sima, fényes felülettel terülnek el. Éppen ezért a római cserépedények fénytelen, érdes, tűszúrásos felületi rétegeit joggal lehetne nagy ólomtartalmuk alapján, kellően ki nem olvadt fazekasmázaknak tekinteni.

Sok esetben felismerhető, hogy a római edények mázait a fazekasmázakhoz hasonlóan mártással, leöntéssel máskor fröcsköléssel vitték fel vizes szuszpenzió alakjában a tárgyak felületére.

Mint ismert a mázrétegek – kivételektől eltekintve – a nyers vagy égetett agyagfelületre felvitt olyan őrleményekből képződnek melyek telje-



1. ábra. Pannóniai mázas cserépedény (Csopak)

sen vagy részben már üvegből állnak (frittelt mázak), máskor az üveg képződéséhez szükséges összetevőket tartalmazó nyersanyagok keverékei (nyers mázak). Éppen ezért mind a frittelt mind a nyers mázak olvadása egész tömegükben egyszerre és az alapanyagtól függetlenül következhet be.

Jól látható, hogy az edények felületén lévő, az első megítélésre kellően ki nem olvadt máznak tűnő, fénytelen vagy csak gyengén zsírfényű anyag olvadása a fazekasmázaktól eltérően, minden esetben a cseréppel alkotott határfelületen indult meg, kisviszkozitású olvadékok képződésével (2. ábra). E megfigyelés alapján joggal feltehető, hogy az üveges olvadékok a cserép és a felületére felvitt anyag kölcsönhatására képződtek.

Általánosan ismert, hogy ólomoxid és kovasav keverékéből már viszonylag alacsony hőmérsékleten kisviszkozitású ólomszilikátok keletkezhetnek. E tapasztalatot a PbO-SiO, rendszer több mélyolvadáspontot mutató állapotábrája jól értelmezi [6 – 8]. Mivel az ólomszilikátok olvadását az alkáliák kedvezően befolyásolják, azért a gyakorlathan, a többalkotós ólomszilikátok képződésével már 700 °C alatti hőmérsékleten is keletkezhetnek olvadékok [7]. A két összetevőből, ólomoxid és finomszemcsés kovasav keverékéből álló hagyományos nyers fazekasmázak, az anyagok egyenletes eloszlása miatt, egész tömegükben egyidőben kerülnek fokozatosan olvadt állapotba. Ha azonban a kovasavat egyedül az edény anyaga, az ólomoxidot a felületére felvitt réteg tartalmazza akkor csak a két anyag határfelületén indulhat meg az ólomszilikát olvadékok képződése.

Írásos forrásanyag alapján tudjuk, hogy e jelenséget az ókori fazekasság ismerte és gyakorlatban alkalmazta. Az edények belsejét égetésüket megelőzően ólomoxiddal, "ólomgeléttel" vonták be [9]. A fazekasságunk körében régen feledésbe ment technológia Európa egyes déli részein napjainkig fennmaradt [10].

A sómázakkal kapcsolatban és az egyiptomi fajansz néven ismert kerámiák előállítására folytatott kísérleteink alapján tudjuk, hogy azoknál a kerámiai technológiáknál melyeknél a máz összetevőit részben az alapanyag tartalmazza, a cserép anyagi sajátosságainak a máz kialakulásában döntő szerepe van. Nem lehet kétséges, hogy a tárgyalt kezdetleges ólommázak képződése és az agyagok fizikai valamint kémiai sajátosságai között – a fazekasmázakkal ellentétben – igen szoros kapcsolat áll fenn.

Ez a körülmény indokolttá tette, hogy a római kori mázas edények technológiai sajátosságaival foglalkozzunk. Feltevésünknek megfelelően, az eddigi módszerektől eltérően — melyeknél csak a mázak kémiai elemzésére szorítkoztak — vizsgá-



2. ábra. Kisviszkozitású ólomszilikát olvadékok képződése a cserép és a felületi réteg (máz) határfelületén

latainkat az alapanyagra illetőleg a cserép és a mázréteg kölcsönhatásának vizsgálatára is kiterjesztettük [4]. A máz illetőleg az alapanyag anyagi sajátosságainak megismerésére hevítőmikroszkópi, mennyiségi kémiai és ásvány-kőzettani meghatározásokat végeztünk, melyeket ebben az esetben is technológiai kísérletekkel egészítettünk ki. Vizsgálatainkat négy különböző helyről származó, mázas felületeik alapján jellegzetesen eltérő római cserépedény anyagán végeztük. Ezek a tanulmányban azonos (1–4) számozással szerepelnek.

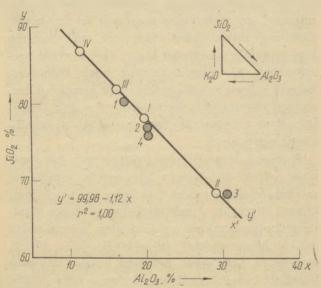
A mázak olvadási viszonyait azonos körülmények között 10 °C/perc hőmérséklet emelkedés mellett, általunk módosított Zeiss hevítőmikroszkóppal követtük. A már korábban többször alkalmazott eljárásunknál a mázak sima kiolvadására azt a hőmérsékletet tekintettük jellemzőnek, melynél a függőleges helyzetű mázas felületen létesített vízszintes vályat – kvarc – kisimul [35]. A vizsgálatok azt mutatták, hogy a római cserépedények mázainak olvadási folyamata a hagyományos fazekasmázaktól merőben eltérő. A kísérleti körülmények között 900 °C hőmérséklet felett az olvadás jelei minden máznál már jól láthatók voltak, tökéletes kiolvadásuk azonban meglepő módon magasabb hőmérsékleten sem következett be. Bizonyos, hogy a fénytelen érdes felületű rétegek nem lehetnek kellően ki nem olvadt mázrétegek.

A négy mázas cserépedény alapanyagának mennyiségi kémiai elemzése (1. táblázat) azt mutatta, hogy az egyes kémiai összetevők és a mázak olvadása között összefüggés található.

1. táblázat

		A minta jele										
Alkotók	1	2	3	4								
	A	A máz összetétele, %										
SiO <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> TiO <sub>2</sub> CaO MgO K <sub>2</sub> O Na <sub>2</sub> O izz. v.	70,80 15,19 5,29 1,10 1,09 1,79 2,90 0,71 0,85	69,60 18,15 4,17 0,70 1,45 1,34 2,71 0,65 0,94	62,00 27,91 2,98 0,19 1,98 0,96 1,11 0,26 1,88	59,98 15,78 5,83 0,15 10,42 2,04 3,16 1,02 1,04								

A legjobban kiolvadt máz az 1. sz. edényen látható, melynek anyaga a legtöbb kovasavat és alkáliát, valamint legkevesebb alumíniumoxidot tartalmazza. A mázas felületük minősége alapján igen eltérő 1. sz. és 2. sz. cserépanyagok kovasavtartalmában mutatkozó mindössze 1,2% eltérés azonban arra utal, hogy a mázak között megfigyelhető különbségek csupán kémiai összetétel alapján aligha értelmezhetők (3. ábra).



3. ábra. A vizsgált cserépedények (1-4) és a technológiai kísérletekhez használt anyagok (I-IV) kémiai összetevőik viszonylagos megoszlása alapján alakított közös csoportja.  $(Al_2O_3-SiO_2-K_2O=100\%)$ 

A cserépanyagokból készített vékonycsiszolatok alapján végzett ásványtani és kőzettani meghatározások azt igazolták, hogy a mázak minőségét a kvarctartalom mennyiségén túl az ásványos összetevők szemcsemegoszlása is jelentősen befolyásolja. A kvarcnak tekinthető 0,06 –

0,20 mm méretű ásványszemcsék mennyisége a legszebb felületű 1. sz. edény anyagában 14,7%, a 2. sz. cserépben 10,0%, a fénytelen, érdes mázfelületű 3. sz. és 4. sz. anyagokban a kérdéses szemcsékből mindössze 8,8% illetőleg 4,7% található (2. és 3. táblázat).

2. táblázat

minta e		Ásványi összetétel %											
A n jele	1	2	3 4		5 6		7   8		Σ				
1 2 3 4	23,8 16,7 8,1 10,2	2,3 0,8 1,6 <sup>+</sup>	3,3 0,3 - 3,6	1,5 1,0 0,7	0,7 0,5 - -	1,7	- 2,6 -	68,4 79,0 87,0 82,0	100,0 100,0 100,0 100,0				

1 – kvarc, 2 – földpát, 3 – muszkovit, 4 – biotit, 5 – nehéz ásványok, 6 – kőzettörmelék, '7 – agyagásványosodott vulkáni üvegkitöltés, 8 – alapanyag

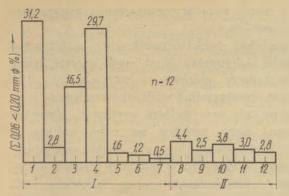
3. táblázat

ıta	-		Ás	sványsz	zemcsé	k mér	ete		
minta le	1	2	3	4	5	6	7	8	Σ
A			Sze	emesen	egoszl	ás tör	neg%		
1 2 3 4	63,4 77,0 85,6 77,1	4,7 - 0,8	17,2 7,5 0,2 7,4	9,7 5,0 1,5 3,6	5,0 5,0 7,3 1,1	8,7 3,6 —	2,5 1,8	- 0,3 - -	100,0 100,0 100,0 100,0
3	- 0,0 - 0,0	$\frac{1-0}{2-0}$	01 m 02 m 06 m 10 m	m m		6 - 7 -	-0,2 $-0,3$	0 - 0, 0 - 0, 0 - 0, 0	20 mm 30 mm 50 mm 00 mm

A cserepek felületére felvitt ólomoxidréteg és az alapanyag közötti kölcsönhatásnak, a mázképződés feltételeinek a megismerésére technológiai kísérleteket végeztünk, melyekhez Magyarország tizenkét különböző helyéről származó fazekasagyagot választottunk. Az agyagokat a fazekasok maguk termelték ki, az agyagelőfordulások tapasztalati úton kiválasztott rétegeiből, amelyekből az 1950–52 közötti időben hagyományos termelőeszközökkel még ólommázas edények készültek.

A fazekasagyagok szemcsemegoszlásának meghatározásakor azt tapasztaltuk, hogy többségük csak jelentéktelen mennyiségben tartalmaz 0,06 – 0,20 mm méretű kvarcszemcséket. A kvarcnak tekinthető ásványszemcsék aránya mindössze két agyagban érte el a késői római korú máztechnológiához szükséges mennyiség alsó határát. Ezzel magyarázható az a tapasztalat, mely szerint a leletanyagban előforduló edények jelentős részén nem képződhetett megfelelő mázfelület (4. ábra).

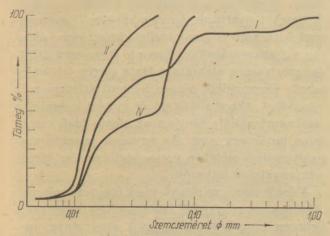
Az említett két viszonylag megfelelő szemcsemegoszlású agyag közül az egyik ásványos és kémiai összetétele, az 1. sz. cserép anyagát jól



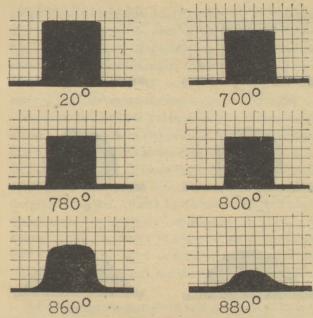
4. ábra. A 0,06-0,10 mm méretű kvarcszemcsék gyakorisága tizenkét magyarországi fazekasagyagban. Dunántúli agyagok I, tiszántúli agyagok II.

megközelítette. Ennek az agyagnak az 1 mm-nél kisebb szemcséket tartalmazó bányatermékén (I), a csak 0,05 mm-nél kisebb szemcséket tartalmazó laboratóriumban iszapolt részén (II), valamint ez utóbbinak finomszemcsés osztályozott kvarchomokkal soványított anyagain (III., IV) figyeltük meg az ólomoxidrétegből képződő mázak alakulását. Elméleti megfontolás és gyakorlati tapasztalat alapján a soványításra használt kvarchomok szemcseméretét 0,06-0,10 mm nagyságban választottuk meg. Az iszapolt agyag (II) soványítását olymódon végeztük, hogy az egyik agyagmassza (III) a kiindulásul szolgáló bányaterméktől (I), csak a szemcsemegoszlásában tért el, kémiai összetételük, így a teljes kovasavtartalmuk is közel azonos maradt (3, 5. ábra).

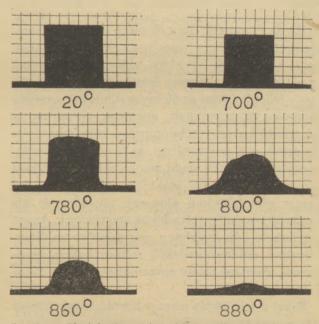
A kísérleti agyagok és az ólomvegyületek kölcsönhatását hőmérséklet függvényében hevítőmikroszkóppal követtük (6., 7. és 8. ábra). A 0,05 mm-nél nagyobb kvarcszemcséktől mentes iszapolt agyagból készített lapfelületére illesztett ólomoxidból sajtolt hengeralakú próbatest alakváltozása az ólomoxid olvadáspontjának meg-



5. ábra. A technológiai kísérletekhez használt agyagok szemcsemegoszlása. Bányatermék I, iszapolt agyag II, 0.06-0.10 szemcseméretű homokkal soványított termék IV.

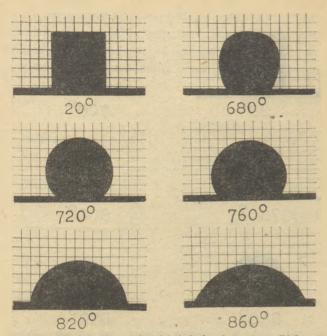


6. ábra. Hevítőmikroszkópi felvétel, ólomoxidból sajtolt hengeralakú próbatest alakváltozása hőmérséklet függvényében, 0,05 mm-nél kisebb szemcséket tartalmazó iszapolt agyagból készült alaplemezen



7. ábra. Hevitőmikroszkópi felvétel ólomoxidból sajtolt, hengeralakú próbatest alakváltozása hőmérséklet függvényében, 0,06 < 0,10 mm méretű kvarcszemcsékkel soványított agyaglemezből készült alaplemezen

felelő hőmérsékleten következett be. A jelentős mennyiségű 0,06 – 0,10 mm méretű kvarcszemcsét tartalmazó agyagból készült alaplemezen lévő próbatestből azonos körülmények között, már az ólomoxid olvadáspontja alatti hőmérsékleten 760 – 800 °C-nál kisviszkozitású, a porózus alapanyagba beszívódó olvadék keletkezett. Az olvadék képződése várható módon az ólomoxid és a cserép határfelületén indult meg, a két anyag kölcsönhatására.



8. ábra. Hevítőmikroszkópi felvétel, fazekasmáz —  $PbO\cdot 1,5$   $SiO_2$  összetételű ólomszilikát — üvegszerkezetre jellegzetes alakváltozása hőmérséklet függvényében, 0,05 mm-nél kisebb szemcséket tartalmazó iszapolt agyagból készült alaplemezen

Ha az ólomoxid vagy ólomérc (galenit) finomszemcsés őrleménye vizes szuszpenzió alakjában kerül az edények felületére, akkor a felvitt réteg az alapanyaggal szorosan érintkezhet. Ez a körülmény lehetővé teszi az ólomvegyületek és a cserép ásványos összetevőinek, közöttük elsősorban a feltárható kovasavtartalomnak a kölcsönhatását. Az égetés első szakaszában, az ólomoxid olvadáspontia (886 + 2 °C) alatti hőmérsékleten, a szilárd fázisban végbemenő reakciók útján különböző magas ólomtartalmú alacsony olvadású és kis viszkozitású szilikátolvadékok keletkeznek. Az ezt meghaladó hőmérsékleten már döntően az ólomtartalmú szilikátolvadékok feltáró hatása érvényesül, a szilárd fázisú reakcióknak szerepe fokozatosan csökken.

Mivel a feltáródás azonos körülmények között a fajlagos felülettel arányos, azért a finom ásványszemcsék teljes feltáródásakor a viszonylag nagyméretű 0,06 – 0,10 mm nagyságú kvarcszemcsék gyakorlatilag változatlanul maradhatnak. Az említett méretű kvarcszemcsék a megmunkált agyag száradásakor közelebb kerülnek egymáshoz. Kellő mennyiség esetében egymással érintkezve vázat alkotnak. Ilyen módon az égetés után is megmaradó összefüggő üregekből álló kapillárisok alakulnak. E kapillárisok teszik lehetővé a kisviszkozitású ólomszilikátolvadék behatolását, a cserép felszíne alatt lévő rétegeknek a feltáródását. E sajátos technológiánál a megfelelő máz képződését a viszonylag nagyméretű kvarcszem-

csék a cserép kapillárisrendszerének kialakításával biztosítják.

A képződő szilikátolvadékokban a folyamat kezdetén túlnyomóan ólom ionok vannak jelen, PbO-tartalmuk elérheti a 92%-ot [11, 12]. A magas ólomtartalmú szilikátok szerkezete napjainkban még nem teljesen tisztázott. Bizonyos azonban, hogy ezekben az olvadékokban a (SiO<sub>4</sub>)<sup>4-</sup> tetraederek hosszabb lánckapcsolatára, különösen a mázakra is jellemző térhálós üvegszerkezet kialakulására nincs lehetőség [13]. Az üvegszerkezet hiánya miatt az említett ólomszilikátoknak igen kis viszkozitásuk van [14]. A már alacsony hőmérsékleten képződő hígfolyós olvadékok felszívódva átitatják a zsugorodó ólomoxid réteget is, melyből ezért az olvadáspontja alatti hőmérsékleten szilikátolvadékok keletkeznek.

A kémiai elemzések alapján bizonyos, hogy mind a vizsgált cserépedények, mind a kísérleteinkhez felhasznált fazekasagyagok teljes SiO<sub>2</sub> tartalma az ólomtartalmú fazekasmázak kovasavigényét messze meghaladja. A rövid égetési idő és az alacsony égetési hőmérséklet miatt teljes kovasavtartalomnak azonban csak a finomszemcsés ásványokhoz kötött része táródik fel. — Abban az esetben amikor a cserép feltáródása csak a felületi rétegekre korlátozódhat az ólomszilikát olvadékok kovasav igénye aligha biztosítható. A kedvező mázképződés az ólomoxid rétegvastagságától, azaz a felületegységre eső ólomoxid menynyiségétől is függ.

Kísérleteink során azt tapasztaltuk, hogy a vékony oxidrétegek csak a felület elüvegesedését okozzák rendszerint zsírfényű, máskor kissé érdes felületek képződtek. A vastag ólomoxidrétegekből azonos körülmények között kevés feltárható kovasav esetében a ki nem olvadt mázakhoz hasonló érdes, fénytelen, sok esetben átkristálvosodott felületeket nyertünk. Ugyanakkor kellő mennyiségű feltárható kovasav mellett külső jegyei alapján a fazekasmázakhoz hasonló üvegszerű átlátszó mázrétegek alakultak. Ha a cserép felületére felvitt ólomoxidból fényes felületű átlátszó máz képződhet, akkor a máz színét miként a színtelen fazekasmázaknál, döntően az alatta lévő cserép színe határozza meg. Az agyagok jelentős vasoxidtartalma esetében vörös, barna esetleg sárgás színárnyalatok láthatók.

A fedőhatású, zsírfényű vagy fénytelen rétegek színe számos tényezőtől befolyásolt és éppen ezért nehezen követhető folyamatok eredménye, melyeknél elsősorban az ólomoxid, valamint a vas és réz ionok színező hatása érvényesül. A PbO $-\mathrm{SiO}_2$ 

állapotábráján jól megfigyelhető, hogy az olvadékok lehűléskor átkristályosodhatnak, alacsony hőmérsékleten sárga színű ólomoxid, valamint ásványos alakban jól ismert ólomszilikátok mint Alamosit (PbO·SiO<sub>2</sub>) és Barysilit (3 PbO·2 SiO<sub>2</sub>) válhatnak ki. Lehetőség van arra, hogy a csak olvadékbóľ kiváló ólomszilikátok (y 4 PbO·SiO<sub>2</sub>) táblás, prizmás vagy szemcsés kristályai is megjelenjenek [8]. Kvarc kiválása (kristobalit) az olvadék magas ólomtartalma miatt csak kivételesen fordulhat elő [15]. Kísérleti körülmények között vegytiszta ólomoxid és jelentéktelen vasoxidtartalmú nemesített homok esetében az alacsony hőmérsékleten képződő olvadékoknál, élénk sárga színű, fedőhatású, zsírfényű, erősen átkristályosodott mázrétegeket nyertünk. A római edényeken a mázak színe mindig tompább, legtöbbször barna vagy zöldes árnyalatú, ami a nyersanyagok szennyezéseiből adódik. Azt tapasztaltuk hogy a cserép anyagából feltáródó ásványok vastartalma jelentősen befolyásolja az olvadékok színét. A fedőhatású mázak zöldes árnyalatát legtöbbször az ólom rézszennyezésével lehet értelmezni. Mint ismeretes a szilikátolvadékokban a réz színező hatása az ion oxigén koordinációjától függ. Maximális koordináció mellett türkiszkék, a legalacsonyabbnál meleg fűzöld árnyalatok képződnek [16]. A rézzöld fazekasmázak színének alakulását hőmérséklet függvényében behatóan vizsgáltuk. Azt tapasztaltuk, hogy a rézzöld ólommázak színe alacsony hőmérsékleten égetve kékeszöld árnyalatúak. Az égetési hőmérséklet emelkedésével a mázak színe - az ólomionok fokozódó oxigénelvonó hatása miatt - mindinkább sárgás árnyalatú fűzölddé válik, 900 °C feletti hőmérsékleten már csak meleg fűzöld árnyalatok képződnek [17].

Mivel a legjelentősebb ólomérc a galenit átlagosan 0,01-0,03% kivételesen 1,0% feletti menynyiségben ezüstöt tartalmaz [18], azért az ólommázak fémszennyezései között az ezüst is szerepelhet. A mázak az ezüsttől sárgás színűek lesznek, a színezőhatás elsősorban a magas ólomtartalmú mázakban jut érvényre. Kalcium és cink mellett barnás árnyalatok képződnek [19]. Bizonyos, hogy a rómaiak az ólmot ezüsttartalmú ércből nyerték [20], melyet gyakran galena néven neveznek. Ez utóbbi megnevezés az ólomoxid jelölésére használt "gelét" szóban napjainkig fennmaradt. A kezdetleges ólomkohászat során melléktermékként nagy mennyiségű ólomoxid képződött, melynek jelentős részéből faszénnel történő redukció útján ugyancsak ólmot nyertek [21]. Tudjuk, hogy az ólomoxid kisebb mennyiségét

a fazekasság dolgozta fel [22]. Ebben az esetben elképzelhető, hogy az ezüstsárga szín képződéséhez az ólomoxid elegendő mennyiségű ezüstszennyezést tartalmazott. Ugyancsak jelentős ezüsttartalma lehetett azoknak a mázaknak, melyekhez közvetlenül ólomércet – galenitet – dolgoztak fel. Sokkal valószínűbb azonban, hogy a római fazekasok, a napjainkig fennmaradt egyszerű technológiával maguk állították elő a szükséges ólomoxidot, az ólom levegőn történő hevítésével [23]. Ez utóbbi eljáráshoz ólomhulladékot dolgozhattak fel. Mivel az ólomcsövek ezüsttartalmának középértéke mindössze 0,014% és 0,032% [24], illetőleg 0,091% [25], az ólomrudaknak 0,083% [26], azért az ezekből nyerhető ólomoxid ezüsttartalmának számottevő színezőhatása nem lehetett.

Az előzőkben ismertetett technológiából következik, hogy a cserépedények felületén kialakult mázrétegeknek minden esetben jelentős ólomtartalmuk volt. Ismert, hogy a magas ólomtartalmú mázak a savas behatásoknak kevéssé ellenállóak [27-28]. Mivel az ólomtartalom az ételneműektől is kioldható, azért az ólommázas használati edények a napjainkban is jól ismert ólommérgezés okozói lehetnek. [29]. Az ólomnak egészségre ártalmas voltát a rómaiak jól ismerték [30-32] számos helyen találunk irodalmi utalást az ólomtartalmú ételek mérgező hatására [33, 34]. A vizsgált edények jelentős része szokatlan módon csak a külső felületén van mázzal bevonva, amiből arra következtetnek, hogy a mázaknak csak díszítő szerepük volt. Sokkal valószínűbb azonban, hogy gyakorlati megfontolásból alkalmazták a hagyományostól eltérő módon a mázakat mivel ilymódon az ólommérgezés lehetőségét kívánták csökkenteni.

#### IRODALOM

 Thomas E. B. (1962) Acta Arch Hung, 6 120 – 123.
 Póczy K. (1957) Arch Hung, 36 71 – 77.
 Grünewald M. (1979) RLiÖ, 29 67 – 74.
 Salamon A. – Duma Gy. (1981) Anzeiger der phil. hist. Kl. d. Österr. Akademie d. Wissenschaften 11845 - 60.

[5] Pernicka E. I. c. 3, 99 - 107.
 [6] Cooper H. C. - Shaw L. - Loomis M. E. (1909) American Chemical Journal 42 461 - 478.

- [7] Geller R. F.-Creamer A.S.-Bunting E. N. (1934) Journal of Research of the National Bureau of Standards 13 237 - 244.
- [8] Hinz W. (1963): Silikate, Grundlagen der Silikatwissenschaft und Silikattechnik. Berlin. 2 133-134.
- [9] Agricola G. (1958): De natura fossilium libri X. (ford. Fraunstadt G. Prescher H.) Berlin. 241 243. [10] Hampe R. - Winter A. (1962): Bei Töpfern und

Töpferinnen in Kreta, Messinien und Zypern. Mainz 8. [11] Náray-Szabó I. (1962): Szilikátűvegek fizikai tulajdonságai. Budapest. 36.

[12] Gmelin (1947): Handbuch der Anorganischen Chemie. Berlin. 47. c. 808 - 832

[13] Náray-Szabó I. (1961): Silikattechnik 12 316-318. [14] Duma Gy. (1978) Anzeiger der phil. hist. Kl. d. Österr. Akademie d. Wissenschaften 115 249 – 262.

[15] Litzow K. (1937) Sprechsaal, 28 43 – 46. [16] Weyl W. A. (1951) Journal Physical and Colloid Chemistry, 55 507.

[17] Duma Čy. - Galgoczy B. (1958) Építőanyag, 10 420 - 430.

[18] Pohl G. (1969) Münchener Beiträge zur Vor und Frühgeschichte 8 170 [19] Jako G. (1928): Keramische Materialkunde. Dres-

den. 61.

(182) Plinius C. Sec. (1882): Historia Naturalis. (ford. Wittstein G. C.) Leipzig. XXXIV, 53. — XXXIII. 31. [21] Plinius C. Sec. 1. c. 20. XXXIII. 95. [22] Hofmann (1885) Sammlung gemeinversrändlicher wissenschaftlicher Vorträge, XX. — 472. 1—48.

- [23] Plinius C. Sec. 1. c. 21.
   [24] Löhberg K. (1967) Saalburg Jahrbuch, 24 75 76. [25] Löhberg K. (1969) Kärnter Museumsschriften 44 7 - 13.
- [26] Schubinger P. A. (1972): Instrumentelle Aktiverungsanalyse von Spurelementen in Römischen Bleigegenständen. Diss. Zürich. 75.

[27] Stümer C. (1936) Keramische Rundschau, 44 465 –

[28] Mellor J. W. (1936) Sprechsaal - Sonderdruck -2 - 15.

[29] Chajes B. (1929) Grundriss der Berufskunde und Berufshygienie. Berlin. 233.

[30] Vitruvius P. (1964): De architektura libri decem-(ford. Fensterbusch C.) Berlin. 8. III. 49.
[31] Plinius C. Sec. 1. c. 20. XXXIV. 50, 150. – XXXIV.

54. 175.

[32] Ralph H. M. (1973) Medical History, 17 391 – 399. [33] Kobert R. (1909): Beiträge aus der Geschichte der Chemie. Leipzig. 103 – 119.
[34] Hofmann K. B. (1883) Archiv für Geschichte der

Medizin und medizinische Geographie, IV. 26-40.

[35] Duma Gy. - Salamon A. (1979) Azeiger der phil.hist. Kl. d. Österr. Akademie d. Wissenschaften 116 158 - 174.

Duma György: Mázas cserépedények a római korból

Дума, Дь.: Глазурованная черепичная посуда римской

György, Duma: Glasierte Tonwaren aus der römischen Zeit

Duma, György: Glazed Pottery from the Roman Ages

## Hazai mésztermékek összehasonlító vizsgálata a KGST és a hazai "Építési mész" szabvány szerint

· NAGY MIHÁLYNÉ

Szilikátipari Központi Kutató és Tervező Intézet, Budapest

#### 1. Bevezetés

A KGST "Építési mész" szabványtervezetet a KGST ÉÁB keretében Románia dolgozta ki. A cél az lett volna, hogy a KGST országok részére egységes építési mész szabvány legyen érvényben.

A tárgyalások során azonban kiderült, hogy nagyon nehéz olyan szabványt készíteni, amely minden országnak egyformán megfelel.

Az 1980-ban megtartott bukaresti értekezlet határozata értelmében a Szovjetunió 1983-ra, Magyarország 1986-ra, Lengyelország pedig csak 1988-ra fogja a szabványt honosítani.

Jellemző a helyzetre, hogy az NDK, Csehszlovákia, Bulgária egyáltalán nem csatlakozott a KGST szabványhoz és maga a szabvány készítője Románia is csak "szükség esetén" helyezte kilátásba csatlakozását.

Mivel a magyar észrevételeket nem sikerült kellően érvényesíteni, esetleg felül kell vizsgálni korábbi álláspontunkat a csatlakozást illetően.

#### 2. Szabványosítási problémák Magyarországon

A mészipar fejlődésében bekövetkezett változások azonban mindenképpen szükségessé teszik a jelenlegi magyar szabvány korszerűsítését. Ennél az lenne a legcélszerűbb megoldás, ha a KGST szabványtervezet néhány elemét beépítenénk nemzeti szabványunkba.

Célszerű lenne továbbá, hogy az építési mész szabványba mellékletként szerepeljenek olyan vizsgálati módszerek is, amelyek a nem építőipari felhasználásra kerülő meszekkel szemben támasztott követelmények meghatározására vonatkoznak. E munkának az előkészítése a SZIKKTI-ben jelenleg folyik.

A következőkben észrevételeinkkel kiegészítve ismertetjük a KGST szabvány minőségi előírásait és minősítő módszereit, valamint eddigi vizsgálataink főbb eredményeit.

#### 3. A KGST "Építési mész" szabvány

#### 3.1. Osztályozás

A KGST szahvány a meszeket alapvetően a szilárdulás módja szerint osztályozza.

A szilárdulás módjától függően, a mész lehet levegőn szilárduló mész, amely csak száraz levegőn szilárdul, és hidraulikus mész, ami víz alatt is szilárdul.

A KGST szabvány csupán a levegőn szilárduló mésszel foglalkozik, a hidraulikus meszeket gyártó országok nemzeti szabványukban rögzítik az ilyen meszekre vonatkozó követelményeket.

Az osztályozást és műszaki követelményeket az 1. táblázatban foglaljuk össze.

A táblázatból láthatjuk, hogy a levegőn szilárduló meszet még további három szempont, a továbbfeldolgozás módja, a CaO és MgO mennyisége, valamint a szemszerkezet alapján rendszerezi a szabvány.

Fentieken kívül, az oltási idő alapján az oltatlan mész lehet

- a) gyorsan oltódó, amennyiben az oltás ideje max 8 perc,
- b) közepesen oltódó, amennyiben az oltás ideje max 25 perc,
- c) lassan oltódó, amennyiben az oltás ideje több mint 25 perc.

Az osztályozásban figyelemreméltó, hogy a magyar szabványnál részletesebb az MgO tartalom alapján történő megkülönböztetés.

A kalciumos és dolomitos mész mellett bevezeti a magnéziumos mész fogalmát is, max 20%-ban adja meg az ilyen mészben megengedhető MgO tartalom értéket.

Ugyanakkor szigorít a kalciumos mésznél, itt 5%-ban adja meg a megengedhető MgO tartalom felső határát.

A termék neve			Dara	abos és	porala	kú olta	tlan m	ész			Més	3Z-	3//	
A termek neve	Kalciumos mész				Magné	ziumos	és dol	omitos	mész	hidrát		Mész	pep	
Minőségi osztály	- 1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	1	2
Műszaki követelmény megnevezése				-										
1. Akt. CaO + MgO tart. %, min 2. MgO tart. %, max	90	85 5	80 5	75 5	70 5	85 20	80 20	75 20	70 20	65 20	67	60	65	60
3. CO <sub>2</sub> tart. %, max 4. Poralakú mész és mészhidrát	3	5	5	6	7	40 5	40 7	40 8	<b>40</b> 9	40 11	3	5		-
szemszerk. %, R/0,63 mm % max R/0,2 mm % max R/0,08/0,09 mm	0 2	0 2	0 2	0 2	0 2	0 2	0 2	0 2	0 2	0 2	0 5	0 5		_
% max 5. Oltatlan maradék	20	20 .	20	20	20	20	20	20	20	20	15	15	-	-
S. Ottatian maradek R/0,63 mm % max (Darabos mész és mészpép)	7	11	13,	15	17	11	14	16	20	24	_	-	3	4
6. Össz. CaO + MgO tart.%, min 7. Szaporaság 1/kg min 8. Hidrátvíz tart.%,	95	90	85	83	80	90	83	80	78	75	-	-	_	_
min 8. Hidrátvíz tart.%,	2,4	2,2	2,0	1,9	1,8	2,2	2,0	1,8	1,7	1,6	-		-	_
max	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	-	-	_	-
9. Nedvességtart,%, max	= "	4	_	-	_	_	_	1/2	-	-	5	5	_	_
10. Konzisztoncia, em max	-	-		-		-	-	-	-	-	-	-	12	13

#### 3.2. Műszaki követelmények

A levegőn szilárduló meszet a következő három fő termékre osztja a KGST szabvány:

darabos és poralakú oltatlan mészre, mészhidrátra és mészpépre.

Az oltatlan mészfajtákat további öt, a mészhidrátot és mészpépet pedig további két minőségi osztályba sorolja a szabvány.

A darabos és poralakú mészre kötelező előírás az aktív  ${\rm CaO} + {\rm MgO}$ , az  ${\rm MgO}$ , a  ${\rm CO}_2$  tartalom és az oltási maradék megadott határértékeinek betartása, fakultatív jellegű az összes  ${\rm CaO} + {\rm MgO}$  tartalom, a szaporaság, és a hidrátvíz tartalom megadott határértékeinek tartása. A poralakú oltatlan mészre az előzőeken kívül, kötelező az előírt szitamaradékok betartása is.

Mészhidrátra kötelező előírás az aktív CaO + MgO tartalom, szemszerkezet és nedvességtartalom megadott értékeinek tartása.

Mészpépre előírt követelmény, az aktív CaO + MgO tartalmon kívül az oltási maradék és a konzisztencia táblázatban szereplő értékeinek kielégítése.

E két utóbbinál, az aktív CaO + MgO tartalomra vonatkozó előírás száraz anyagra vonatkoz

tatva értendő. A táblázatban nem szerepel még egy előírás, amely minden mész termékre egyaránt vonatkozik, miszerint "A mésznek meg kell felelni a térfogatállandósági vizsgálat követelményeinek".

#### 3.3. Vizsgálati módszerek

Az ismertetett minősítő értékeket a szabványban előírt módszerekkel kell meghatározni.

Mielőtt e módszerek igen rövid vázolására rátérnénk, terjedelmi okokból csupán megemlítjük, hogy az ellenőrző vizsgálatokhoz szükséges mintavételi és mintaelőkészítési módszerek eléggé bonyolultak, azonban ezek az előírt módszerekkel történő minősítést figyelembe véve szükségesek.

#### 3.3.1. Kémiai vizsgálatok

3.3.1.1. Aktív CaO + MgO tartalom meghatározása

A szabvány külön módszert ír elő a kalciumos és magnéziumos ill. dolomitos meszek aktív CaO + MgO tartalmának meghatározására.

A kalciumos meszek aktív CaO + MgO tartalmának meghatározása a kiforralt desztillált vízzel oltott mész 1 n HCl oldattal történő titrálásával történik fenolftalein indikátor mellett.

Ugyanígy történik a kalciumos mészhidrátok és mészpépek aktív CaO + MgO tartalmának meghatározása is. Az eredményt e termékeknél száraz anyagra számolva kell megadni.

Tapasztalataink szerint ez a módszer egyszerű és megbízható, így ennek a hazai gyakorlatba való bevezetését javasoljuk.

A magnéziumos ill. dolomitos meszek aktív  ${\rm CaO+MgO}$  tartalmát a következőképpen kell meghatározni: az ismert komplexometriás úton meghatározott összes  ${\rm CaO+MgO}$  tartalomból le kell vonni a  ${\rm CO_2}$  tartalomnak megfelelő  ${\rm CaO}$  mennyiségét.

Mészhidrátok és mészpépek esetében, az eredményt száraz anyagra számolva kell megadni.

E módszer pontosságát a hidrátvíz és  ${\rm CO_2}$  tartalom meghatározás későbbiekben ismertetett bizonytalanságai erősen befolyásolják.

## 3.3.1.2. Összes CaO + MgO, valamint MgO tartalom meghatározása

A KGST szabvány a CaO+MgO, valamint az MgO tartalom meghatározására a jelenlegi magyar szabványban megadott módszertől kissé eltérő komplexometriás módszert ír elő. A hazai szabványba bármelyik módszer beépíthető.

#### 3.3.1.3. A $CO_2$ tartalom meghatározása

Kötelező módszer a  $\rm CO_2$  tartalom tömegméréses alapon történő meghatározása, amely az anyag  $520\pm10$  °C és 1000 °C közötti tömegveszteségének mérésén alapszik.

A hidráttartalom  $520\pm10$  °C-on történő meghatározása elég bizonytalan, ugyanis a szakirodalomban 520 és 650 °C között különböző hőmérsékleteket javasolnak az izzításra.

A CO<sub>2</sub> tartalom meghatározására alternatív módszerként az ismert gáztérfogatos gyorsmódszert javasolja a KGST szabvány, amely annyiban tér el a hazai szabványban előírt módszertől, hogy a CO<sub>2</sub>-gázhőmérséklet pontosabb beállítására vízhűtéses köpenyt alkalmaz. A CO<sub>2</sub> normál térfogatának kiszámításánál figyelembe veszi a zárófolyadékként alkalmazott telített NaCl oldat parciális nyomását is.

A módszer tapasztalataink szerint a tökéletesítés ellenére sem eléggé megbízható, csak gyors tájékoztató vizsgálatok végzésére tartjuk alkalmasnak.

#### 3.3.2. Fizikai vizsgálatok

#### 3.3.2.1. Oltási maradék meghatározása

A darabos mész oltási maradékának meghatározására 1 kg 10 mm alá aprított meszet 3,5-4 l 85-90 °C hőmérsékletű vízzel kell oltani. Az oltódás befejeződése után 2 órai pihentetés következik, majd a felhígított pépet 0,63 mm-es szitán át kell szitálni, a maradékot 140-150 °C-on ki kell szárítani és lehűlés után le kell mérni. Az eredményt tömeg %-ban kell megadni.

A mészpép oltási maradékának meghatározását ugyanígy kell végezni, 5 kg mészpépből.

A módszert alkalmasnak tartjuk arra, hogy a mész minőségéről a szaporaságvizsgálat előtt, megfelelő tájékoztatást adjon.

#### 3.3.2.2. Szaporaság meghatározása

A szaporaságot 200 g 5 mm alá aprított mészből, szabványos, kettősfalú, légmentesen záródó oltóedényben kell végezni a szabványban előírt részletezés szerint. Az oltás befejeződése után 24 óra múlva kell a pép térfogatát lemérni és a szaporaságot 1/kg-ban kell megadni.

A módszer véleményünk szerint megbízhatóbb mint a jelenlegi magyar szabványban előírt 1 órás minősítés. (Gondoljunk a lágy égetésű meszekből oltott pépek lassabb ülepedési hajlamára.)

#### 3.3.2.3. Konzisztencia vizsgálat

E vizsgálatot csak a kereskedelemben, mészpépként forgalmazott termékekre írja elő a szabvány.

A módszer szabványos kúpos edénybe betöltött, jól átkevert pépbe szabad eséssel besüllyedt szabványos, cm-es beosztással ellátott mérőkúp sülylyedésének mérésén alapszik. A konzisztencia a a mérőkúp süllyedése cm-ben.

#### 3.3.3. Egyéb vizsgálatok

Annak eldöntésére, hogy a mész gyorsan, közepesen, vagy lassan oltódó-e a következő módszert kell alkalmazni:

500 ml-es termoszba 25 ml 20±0,5 °C hőmérsékletű vizet kell tölteni, majd a szabványban megadott módon előre meghatározott mennyiségű meszet bele kell szórni, átkeverni, légmentesen lezárni, s a fedél furatában elhelyezett hőmérőn a keverék hőmérsékletét percenként le kell olvasni mindaddig, amíg a percenkénti hőmérsékletnövekedés 0,25 °C-nál kisebb nem lesz.

Az oltási idő a bemért mész vízbe szórásától eddig eltelt idő.

Tapasztalataink szerint a módszer csak tájékoztató vizsgálatra alkalmas, nem reprodukálható.

Helyette szabványosításra a hazai kutatási gyakorlatban jól bevált, az ASTM előírásai alapján kidolgozott és a SZIKKTI-ben továbbfejlesztett módszert javasoljuk.

#### A módszer lényege:

Dewar-edénybe 400 ml 20 °C hőmérsékletű desztillált vizet öntünk, majd 400/perc fordulatú keverővel keverjük. Ezután 90 g 0,2 mm-nél finomabbra porított meszet töltőnyíláson át az edénybe öntünk, és ettől kezdődően az elegy hőmérsékletét 0,1 °C beosztású hőmérővel percenként ellenőrizzük. A vizsgálatot addig folytatjuk, amíg az elegy a maximális hőmérsékletet el nem éri.

A mész reakcióképességét az ún. "t<sub>60</sub>" értékkel (a 60 °C eléréséhez szükséges idő), vagy az "R" értékkel (az 1 percre jutó átlagos hőmérsékletnövekedés 60 °C-ig) értékeljük.

Az ezzel a módszerrel kapott eredmények jól reprodukálhatók és e módszer továbbfejlesztett változata alkalmas az aktív CaO + MgO tartalom egyidejű meghatározására is.

Ugyancsak alkalmasnak tartjuk szabványosításra a reakcióképesség meghatározásának másik igen elterjedt és ismert módszerét az ún. durvaszemcsés titrálást, amely a sósavfelvétel időbeli változásának mérésén alapszik.

#### 3.3.2.4. Térfogatállandóság vizsgálata

Valamennyi mésztermékre előírt vizsgálat. A vizsgálandó mész és adalék nélküli portlandcement 1:1 arányú keverékéből szabványos konzisztenciájú pépet kell készíteni. Ezután lepényeket kell formázni, amelyeket 24 óráig nedves térben, üveglapon kell tárolni, majd szabványos gőzölőkamrában 2 óráig kell gőzölni.

Gőzölés után a cementszabványban előírt módon a lepények szemrevételezésével kell megállapítani, hogy a termék térfogatállandó-e.

A módszert a cement és mészmennyiség, valamint a portlandcement minőség definiálatlansága miatt nem tartjuk alkalmasnak szabványosításra.

Helyesebbnek tartanánk a DIN-1060 szerinti tiszta mészpépből készített lepények szárításán alapuló módszer honosítását, amelyre vonatkozóan jó tapasztalataink vannak.

#### 4. Hazai meszek vizsgálata a KGST és a magyar szabvány szerint

#### 4.1. Darabos égetett mész

Üzemenként 4-5 db napi átlagmintát vizsgáltunk meg. A fontosabb vizsgálati eredményeket az 1-2. ábrán szemléltetjük.

Az ábrákon a bevonalkázott területek a legnagyobb és legkisebb értékek tartományát jelzik.

A különböző üzemek égetett meszeit a két szabvány szerint a következőképpen értékeljük:

A beremendi Maerz kemencében égetett meszek minden szempontból kielégítik az 1. minőségi osztályú kalciumos mésszel szemben támasztott követelményeket, MSZ 108 szerint vizsgálva pedig 28-as építési mésznek felelnek meg.

A lábatlani meszek az 1.-3. minőségi osztályba sorolhatók illetve 28-as, 25-ös, 20-as építési mésznek minősíthetők.

A bélapátfalvai meszek jobban szórnak, az 1.—5. minőségi osztályba sorolhatók, MSZ 108 szerint vizsgálva 28-as illetve 20-as építési mésznek felelnek meg.

A DCM termékei az 1.-4. minőségi osztály, illetve a 28-as és a 25-ös építési mész követelményeit elégítik ki.

A dorogi minták között van 1. minőségi osztályú, de van olyan is, amely sem a KGST, sem az MSZ 108 követelményeit nem elégíti ki.

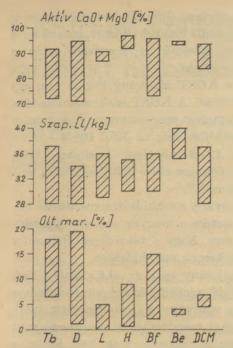
A tatabányai meszek az 1.—5. minőségi osztályba sorolhatók, egy kivételével magnéziumos meszek. MSZ 108 szerint vizsgálva 28-as illetve 25-ös és 20-as dolomitos mésznek felelnek meg.

Összefoglalva megállapítottuk, hogy valamenynyi mészüzem termékei között van 1. minőségi osztályú, tehát a lehetőség fennáll ilyen mész gyártására. Az alacsonyabb minőségi osztályba sorolás a vizsgált meszeknél minden esetben a nem megfelelő kiégetettség következménye volt.

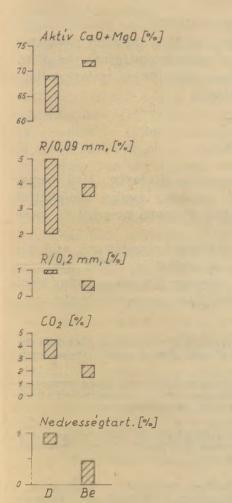
Vizsgálataink alapján néhány észrevételt szeretnénk tenni a két szabvány minőségi előírásaival és vizsgálati módszereivel kapcsolatban.

A KGST szabvány mind a kalciumos, mind a magnéziumos ill. dolomitos meszeket 5-5 minőségi osztályba sorolja. Az egyes minőségi osztályok között azonban az egyes paramétereket illetően olyan kicsik a különbségek, hogy sokszor a szabványban előírt vizsgálati módszerek szórásán belül vannak. Pl.  $\mathrm{CO}_2$  tartalomban a 3., 4., 5. minőségi osztályban mindössze 1% a különbség, holott a szabványos vizsgálati módszerek szórása is 0.5-1%.

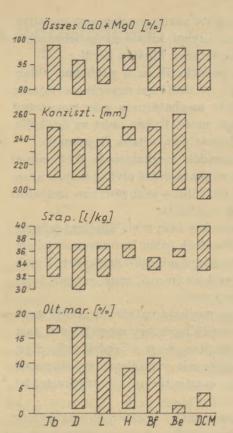
Ezt a módszert alkalmazva nem tudhatjuk, hogy egy mész a vizsgálati hiba, vagy a tényleges



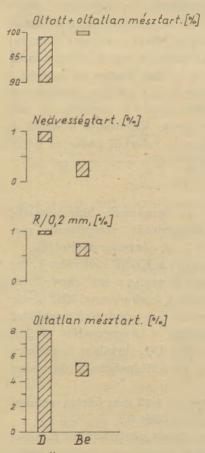
1. ábra. Üzemi darabos meszek jellemzői KGST sz. szerint. (Tb: Tatabánya; D: Dorog; L.: Lábatlan; H: Hejőcsaba; Bf: Bélapátfalva; Be: Beremend)



3. ábra. Üzemi mészhidrátok jellemzői KGST sz. szerint



2. ábra. Üzemi darabos meszek jellemzői MSZ sz. szerint.



4. ábra. Üzemi mészhidrátok jellemzői MSZ sz. szerint

CO<sub>2</sub> tartalom miatt került esetleg egy osztállyal lejjebb. Ennek anyagi kihatásai is lehetnek a gyártóra nézve, teljesen hibáján kívül.

Fokozottan jelentkezik ez a probléma akkor, ha a mész  $\mathrm{CO}_2$ -t és hidrátvizet egyaránt tartalmaz, a hidráttartalom meghatározás már ismertetett bizonytalansága miatt. Éppen ezért az értékelésnél a  $\mathrm{CO}_2$  tartalmat nem vettük figyelembe.

Az oltási maradék meghatározás 0,63 mm-es szitán történő meghatározása elvileg helyes, azonban felül kell vizsgálni a szabványban megadott követelmények realitását:

A KGST szabvány nem ír elő kötelező jelleggel a meszek minőségének talán legfontosabb jellemzőjére, a szaporaságra minősitő értékeket. Építési mész szabványról lévén szó, ezzel semmiképpen nem lehet egyetérteni.

A szaporaság meghatározására a KGST szabvány által javasolt módszert megfelelőnek tartjuk, azzal kiegészítve, hogy a pépből valamilyen egyszerű konzisztencia vizsgálatot is kellene végezni, amely plaszticitásáról is tájékoztatást, adna.

Ha olyan szempontból vizsgáljuk a szabványt hogy mennyiben alkalmazható a magyar viszonyokra, akkor a következőket kell leszögezni:

Magyarországon nem szükséges az MgO tartalom alapján magnéziumos és dolomitos mészre osztani a meszeket és ezeket további 5 – 5 minőségi osztályra bontani. Miután csak egy üzemünk dolgozik nagy MgO tartalmú mészkőből és a mészben az MgO tartalom felső határa itt sem éri el a 20%-ot, elég lenne csak a kétféle, kalciumos és magnéziumos mészre történő felosztás és nem szükséges 5, elég lenne kalciumos mészből az eddigi 3, magnéziumos mészből pedig az eddigi 2. minőségi osztály.

#### 4.2. Mészhidrát

A dorogi és az új beremendi hidrátüzemből 5-5 db napi átlagmintát vizsgáltunk meg. Eredményeinket a 3-4. ábrán szemléltetjük.

A beremendi minták a KGST szabvány 1. osztályú, a dorogi minták pedig a szabvány 2. osztályú követelményeinek felelnek meg. MSZ szerint minősítve egy beremendi és egy dorogi mészhidrát oltatlan mésztartalma a megengedett 5%-nál nagyobb, ez azonban a CO<sub>2</sub> tartalom meghatározás már említett pontatlanságának következménye is lehet.

Szigorúnak tartjuk a 0,63 mm feletti szemcsék jelenlétének teljes kizárását is.

Célszerűbb lenne döntő vizsgálatként a nedves szitálás eredményét figyelembe venni. Helyes lenne a halmazsűrűség (litersúly) szerepeltetése is a kötelező minősítő értékek között, mivel ez a mutatószám egyértelmű tájékoztatást adna a mészhidrát minőségéről.

A hazai és a KGST szabvány között van egy lényeges különbség: A KGST szabvány lehetővé teszi, hogy mészhidrát magnéziumos ill. dolomitos mészből is készüljön, míg az MSZ 108/4-70 sz. szabvány az 1.-2. pontban leszögezi, hogy "Porráoltott dolomitos mész építőipari célra nem hozható forgalomba".

A KGST szabvány mészhidrátra vonatkozó előírásainak bevezetése a magyar viszonyokra lehetőséget adna arra, hogy a tatabányai dolomitos mészből is készítsenek mészhidrátot.

A KGST szabvány csak az aktív CaO + MgO tartalmat írja elő minősítő értékként, kiegészítve ezen előírást a szabvány 2.4. pontja alatt található, valamennyi mésztermékre vonatkozó azon előírással, hogy a mésznek meg kell felelni a "térfogatállandósági vizsgálat követelményeinek".

Ezzel a minőséget elő is írta, és ha a mészhidrát e követelményeknek megfelel, bármilyen mészből készülhet.

Ezt a kérdést a SZIKKTI-ben jelenleg vizsgáljuk, foglalkozunk az MgO tartalmú meszekben MgO komponens reakcióképességének vizsgálatával és hamarosan érdemben véleményt tudunk mondani a kérdésről.

#### 5. Összefoglalás

A KGST, valamint az érvényben lévő magyar "Építési mész" szabvány szerint minősítettük a Magyarországon gyártott meszeket és mészhidrátokat.

Vizsgálataink alapján rámutattunk azokra a szempontokra, amelyeket a KGST szabvány honosításakor, vagy egy új hazai szabvány kidolgozásakor feltétlenül szükséges figyelembe venni.

Nagy Mihályné: Hazai égetett meszek összehasonlító vizsgálata a KGST és a hazai "Építési mész" szabvány szerint

 $Ha\partial b$ , Muxaйнe: Сравнительные испытания отечественной обожженной извести метода стандарта СЭВ а и отечественного стандарта "Обожженная известь"

Frau Nagy, Katalin: Vergleichende untersuchung ungarischer Brandkalke nach dem RGW, und dem Ungarischen "Baukalk"-Standard

(Mrs.) Nagy, Mihályné: Comparative Examination of Hungarian Quicklimes by COMECON- and Hungarian Standards

## Trikalcium-szilikát és alitok képződése valamint hidratációja\*

LUDWIG, U. - WOLTER, A.

Műszaki egyetem, Aachen

#### Bevezetés

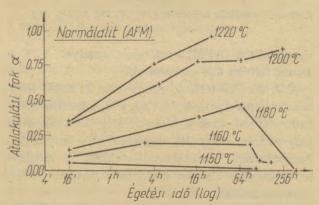
A trikalcium szilikát ill. alitok termikus stabilitása régi, de nem kevésbé aktuális témája a cementkémiának. Ha korábban a cementklinkerben lévő alitfázisok 1200 °C alatti bomlása, ami különösen redukáló égetésnél vetett fel problémákat (Woermann 1960), akkor ma az energiatakarékosság kényszere teszi szükségessé ismételten az alitképződés pontos vizsgálatát. (Ludwig 1980)

#### A tiszta C<sub>3</sub>S stabilitása

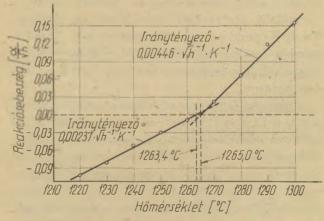
E vizsgálat első része a tiszta trikalcium szilikát alsó stabilitási hőmérsékletével foglalkozik. Jóllehet ehhez állnak rendelkezésre vizsgálatok - Carlson, (1931), Lea és Parker (1934), vagy Mohan és Glasser (1977), hogy csak a legismertebbeket említsük - mindezek az eredmények közösek voltak abban, hogy ezt a hőmérsékletet csak 1250 - 1300 °C közötti tartományra tudták extrapolálni. A pontos vizsgálatok akadálya mindig a rendkívül csekély sebesség volt, mind a C<sub>3</sub>S-képződésére, mind pedig a C<sub>3</sub>S elbomlására a stabilitási határ közelében (1. ábra). E problémát azután úgy oldották meg, vagy kerülték ki. hogy a CaO és SiO, komponenseket nagyon felületaktív és homogén keverékké preparálták ki és gyors égetéssel reakcióba vitték, másrészről hőmérsékletváltás alkalmazásával a csíraképződési nehézségeket elkerülték. (Ennek részletes leírása Ludwig és Wolter-nél (1979). A 2. ábra értelmezi e hőmérsékletváltásos sorozat eredményét 1200 -1300 °C közötti tartományban. A C<sub>2</sub>S+C→C<sub>2</sub>S átalakulás sebessége 1270 °C fölött pozitív, 1260 °C alatt negatív. A képződés és bomlás lineáris regressziós egyenesei 1264 °C-nál nagyon jó megbízhatósággal találkoznak.

#### Alitok stabilitása

 ${\rm Al_2O_3}$ -nak  ${\rm C_3S}$ -hez való adagoláskor (A-alitok) a stabilitási hőmérséklet gyorsan lecsökken és közelít a 0.4-0.8 tömeg %  ${\rm Al_2O_3}$  közötti  ${\rm Al_2O_3}$  telítettség 1217 °C-os hőmérsékletéhez. Mivel azonban az alitstabilitás megítélésére gyakorlati cementklinkerekben nem egy anyagfajtával való keverékkristályképződés a mértékadó (egykomponensű alit), hanem legalább az  ${\rm Al_2O_3}$  (A),  ${\rm Fe_2O_3}$  (F) és MgO (M) egyidejű jelenléte, általában azonban alkáliak és  ${\rm SO_3}$ - is, Woermann, Hahn és Eysel (1963–1969) vizsgálatai alapján egy ún.

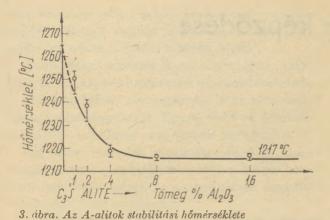


1. ábra. A CaO - SiO2 rendszer sematikus ábrázolása



2. ábra. A tiszta  $C_3S$  homérséklet-stabilitása

<sup>\*</sup> A XIII. Szilikátipari és Szilikáttudományi konferencia anyagából



4. ábra. Normálalit képződése (1% A, 1% F, 1% M)

normálalitot (AFM) kreáltunk, amelyet A, F és M-mel telített C<sub>3</sub>S reprezentál.

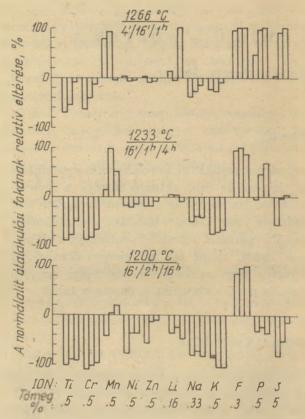
A 4. ábrából látható, hogy már 1150 °C felett alitok képződhetnek, és hogy a képződmények 1200 °C-nál már stabilak. Meg kell azonban jegyeznünk, hogy itt nagyon aktív anyagokat használtunk. Ipari nyerslisztekben a meglévő heterogenitás alapján metastabil alitképződéssel nem számolhatunk.

Az 5. ábrán bemutatjuk, hogy néhány műszakilag jelentősebb "minor compounds" (mellékalkotó) adagolásával hogyan befolyásolható a normálalit átalakulási foka. Mind az alkáliák, Na és K, mind pedig az átmeneti elemek, Ti és Cr, minden esetben akadályozzák az alitképződést, magasabb hőmérsékleten kevésbé, mint a stabilitási határon.

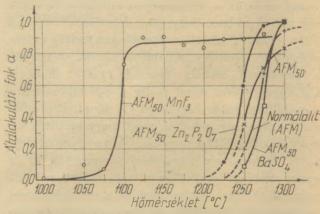
A mangán általában növeli az átalakulás sebességét. A Li, S és P kezdetben negatív, 1266 °C-nál azonban jelentősen pozitív hatása az olvadékképződés hőmérséklet csökkenésére vezethető vissza. Ez érvényes a fluorra is, amely ezen túlmenően nagyon erős gyorsító hatást fejt ki a szilárdfázisú alitképződésre. Ezzel minőségileg különbözik más anyagoktól, amelyek főleg csak az "összesülést",

azaz a felületcsökkenést akadályozzák, (Ti, Cr, Na, K) illetve könnyítik meg (Mn, P, S).

Ezt pótlólagos térfogatzsugorodás mérések és további kísérletek erősítik meg.



 ábra. A normálalit átalakulási fokának befolyásolása kismennyiségű alkotókkal



6. ábra. Az alitképződés befolyásolása mineralizátorokkal

Miközben a cinkfoszfát\* kismértékben pozitív, és a báriumszulfát\* hasonló mértékben negatív hatással van az alitképződésre, a fluorid (itt MnF<sub>3</sub>\*) az alit stabilitási határát 1100 °C-ra csökkenti le, és az átalakulást nagymértékben meggyorsítja. Ez utóbbi megállapítás összhangban van Odler és

<sup>\*</sup> Hipotetikus vegyület, adagolása egyedi komponensek formájában történt.

Abdul-Maula (1980) megállapításával. Az új ezzel szemben az, hogy a tiszta  $CaO-SiO_2-CaF_2$  rendszerből már ismert  $3 C_3S \cdot CaF_2$  fázis (Bucchi 1980) mészdús, fluórtartalmú, többkomponensű rendszerben 925–1100 °C közötti hőmérséklet tartományban is képződik. Ez a klórtartalmú alinithez hasonló és nagy mésztartalma miatt pseudoalitnak nevezhető.

Az alitvizsgálatok bázisának ipari cementklinker égetésre történő kiterjesztése érdekében két ipari nyersliszt mintát előkalcináltunk, hidrotermálisan homogenizáltunk, majd gyors égetésnek vetettünk alá.

Könnyen belátható, hogy 1200 °C felett gyors alitképződés játszódik le, e hőmérséklet alatt semmi említésre méltó alitreakció nem állapítható meg. Ezt azzal indokolhatjuk, hogy fluórmentes ipari nyerslisztekben az alitképződés gyors felfűtéskor 1200 °C-nál indul meg.

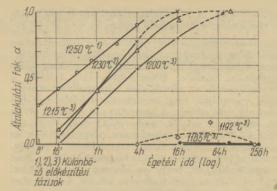
#### C3S és alitok hidratációja

Nagyobb mennyiségű tiszta C<sub>3</sub>S és meghatározott alitok lebegtetve szárítással és laboratóriumi forgókemencében történő előállításával lehetővé vált e fázisok hidratációs viselkedésének vizsgálata.

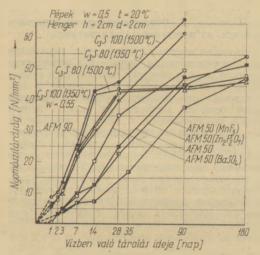
Először 100, ill. 80 tömeg % C<sub>3</sub>S és nulla, ill. 20% C<sub>2</sub>S tartalmú, 1500 ill. 1350 °C-on stacioner módon égetett anyagokat, másodszor egy 90% és egy 50% normál alit (AFM) és 10, valamint 50% belit-tartalmú anyagokat, és végül 3 db 50% alit tartalmú, mineralizátorokkal (3% BaSO<sub>4</sub>, 2% Zn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> és 2% Mnf<sub>3</sub>\*) égetett anyagot vizsgáltunk.

Általában nézve a kötés és szilárdulás — az égetés idegen oxidokkal és mészcsökkentéssel végrehajtott gyorsításához viszonyítva — arányosan lassabban játszódik le. Részleteiben a szilárdságkülönbség 14 napos vízben való tárolás után a legnagyobb: tiszta C<sub>3</sub>S-nak már 40 N/mm² feletti nyomószilárdsága van, a fluortartalmú mintáknak ezzel szemben csak 10 N/mm² alatti. 90 nap, és méginkább 180 nap tárolási idő után viszont a "mezőny" messzemenően kiegyenlített 50 N/mm² tartományban. Hidrátvíz-tartalom, sűrűség, porozitás és a Ca(OH)<sub>2</sub>-növekedés megfelelő görbe-lefutásokat mutatnak.

Ezek a kísérletek arra irányulnak, hogy egy "aktív belitcement"-et állítsunk elő, tehát az egyszerű portlandcementtel egyenértékű cemen-



7. ábra. Alitképződés a G3-jelű homogenizált üzemi nyerslisztben



8. ábra. A C<sub>3</sub>S és alitok szilárdságnövekedése

tet, amelyet azonban alacsonyabb értékű, mészben szegényebb mészkőből állítunk elő, és amelyhez említésre méltó energiamegtakarítás tartozik az égetési hőmérséklet csökkenése és a klinker jobb őrölhetősége következtében. Erősebb figyelmet kell azonban fordítani a nyersanyag előkészítésre. Ezekkel kapcsolatos további vizsgálataink a márgákban jelenlévő komponensekkel (K<sub>2</sub>O,Na<sub>2</sub>O és SO<sub>3</sub>) foglalkozik az égetésnél és a hidratációnál kifejtett hatásukra való tekintettel.

#### IRODALOM

Bucchi, R. (1980): VII. In. Congr. Chem. Cem. V. 1, 3 – 43. Carlson, E. T. (1931): J. Res. U.S. Bur. Stand. 7, 893 – 912. Lea, F. M. és Parker, TW. (1934): Phil. Trams. Roy. Soc. (London) A 234 (731) 1 – 41

Ludwig, U. és Wolter, A. (1979): ZKG. 32. 455 – 459. Ludwig, U. (1980): Techn. – Wiss. VDZ-Tagung '80, ZKG sajtó alatt

Mohan, K. és Glasser, F. P. (1977); Cem. Concr. Res. 7. 1-7. 269-276, 379-384.
Odler, I. és Abdul Maula, S. (1980); ZKG. 33. 132-136,

278 - 282. Woermann, E. (1960): IV. Int. Symp. Cem. Chem. V. 1.

119-129.

Woermann, E. Hahn, Th. és Eysel, W. (1963-1969):

ZKG. 16. 370-375, 20. 385-391, 21. 241-245,
22. 235-241, 414-422.

<sup>\*</sup> Hipotetikus vegyület, adagolása egyedi komponensek formájában történt.

### Ludvig, U. – Wolter, A.: Trikalcium-szilikát és alitképződés, ezek viselkedése a hidratáció során

Az energiatakarékosság szempontjából az elmúlt években megvizsgáltuk a cementnyerslisztek zsugoríthatóságát: ezzel kapcsolatban ismét felmerült az alitképződés hőmérsékletfüggésének kérdése. Előadásunk első felében a trikalcium-szilikát és az alitok alsó hőmérsékleti stabilitási határát vizsgáljuk meg ismertetve a kísérletek felépítését és azok értékelését. A normális alit alatt az olyan trikalcium-szilikátot értjük, mely  ${\rm Al_2O_3}$ -ból,  ${\rm Fe_2O_3}$ -ból és MgO-ból  ${\rm 1-1~mól\%}$ -ot tartalmaz. Megvizsgáltuk az egyes komponensek hatását az alit képződésére. Vizsgálatainkat további komponensekkel is kiegészítettük és ilyen módon megállapítottuk, hogy az alacsony hőmérsékleti alit. Előadásunk második felében összefoglaljuk az alacsony hőmérsékleten ill. magas hőmérsékleten előállított trikalcium-szilikát és alitok hidratációs viselkedését.

## Ino Bour, V.-Bondmep, A.: Образование трехкальциевого силиката и алита, их поведение при гидратации

В связи с экономией энергии в прошедшие годы были проведены эксперименты по изучению спекаемости цементных смесей, в ходе которых снова возник вопрое зависимости образования алита от температуры. В первой части доклада описываются испытания нижней температурной границы стабильности алита, дается систематизация экспериментов и оценка полученных результатов. Под нормальным алитом нами понимается такой трехкальциевый силикат, который содержит I—I мол.  $AI_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ , MgO. Было исследовано также влияние отдельных компонентов на образование алита. На основе этих исследований были установлены условия образования алита в области низких температурь. Во второй половине доклада обобщается поведение трехкальциевого силиката и алита, полученных при низкой и высокой температуре, при гидратации.

### Ludwig, U. – Wolter, A.: Zur Bildung und Hydratation von Tricalciumsilikat und Aliten

In Hinsicht auf Möglichkeiten zur Energieeinsparung wurden in den vergangenen Jahren Untersuchungen über das Sinterverhalten von Zementrohmehlen durchgeführt. Dabei ergab sich erneut die Frage nach der Temperaturabhaengigkeit der Alitbildung. In dem ersten Teil des Vortrages soll über die Ergebnisse von Untersuchungen berichtet werden, welche die thermische untere Stabilitaets-grenze von C<sub>3</sub>S und Aliten behandeln. Der Versuchsaufbau und die Auswertung wird erläntert. Bei den Aliten wurde ein "Normalalit" mit je 1 M.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und MgO definiert und die Einflüsse der Einzelkomponenten auf seine Bildung erforscht. Untersuchungen über die Wirkung weiterer Komponenten vervollstaendigen die Vorstellungen über die Alitbildung im Niedertemperaturbereich. Im zweiten Teil des Vortrages wird das Verhalten von bei niedrigen und hohen Temperaturen hergestellten C<sub>2</sub>S und Aliten bei der Hydratation erörtert.

## $Ludwig,\ U.-Wolter,\ A.:$ Formation and Hydration of Tricalcium Silicate and Alite

The re-examination of raw material sinterability, with the point of energy savings has directed new attention to the temperature dependence of alite formation. In the first part of the paper experiments are dealt with aimed at the determination of the lower temperature limit of normal alite and tricalcium silicate formation. Here normal alite means tricalcium silicate, containing 1 mol. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MgO each; the stability limits, esp. the lower temperature limit of this normal alite and alites containing other impurities too were determined. The hydration behaviour of alites manufactured under different conditions are discussed in the second part of the paper.

#### Kitüntetettünk

A Magyar Népköztársaság Elnöki Tanácsa több évtizedes kiemelkedő gazdasági és társadalmi munkássága elismeréseként, nyugállományba vonulása alkalmából

Dr. FITZ Tamásnak, az Építésügyi és Városfejlesztési

Minisztérim osztályvezető-helyettesének, az Egyesület főtitkárhelyettesének a

MUNKA ÉRDEMREND ezüst fokozata

kitüntetést adományozta.

Megérdemelt pihenéséhez jó egészséget kíván a

Szilikátipari Tudományos Egyesület vezetősége

## Összefüggés a klinkerképződési reakciók és az alkalipárolgás közt magas hőmérsékletű cementkemencékben\*

JOHANSEN, V. - CHRISTENSEN N. H.

F. L. Smidth Co. Kopenhága

A cementipari nyerskeverékekben és tüzelőanyagokban kis mennyiségben található egyes összetevők, az égetési zóna hőmérsékletén elpárolognak és lehűlésük után lecsapódnak. Ez az ismétlődő elpárolgás és lecsapódás egy belső körforgást eredményez, amely az egyensúlyi állapot eléréséig növekszik.

A körfolyamatban résztvevő összetevők menynyiségétől függően a kemence működésében zavarok léphetnek fel. Mivel az el nem távozó összetevők végül a klinkerbe kerülnek, ezt figyelembe kell venni a cement minőségénél. Például a 28 napos szilárdság az oldható alkálitartalom növekedésével arányosan csökken [1, 2].

Környezetvédelmi megfontolások is határt szabnak az eltávozó gáz és filterpor illékony komponens tartalmának.

Ebben a tanulmányban a szokásos portlandcementklinker alkáli- és szulfáttartalmának szerepével foglalkozunk. A tanulmány két részre tagolódik. Az első rész, az alkáliák befolyásával foglalkozik a nyerskeverékek égetése folyamán végbemenő kémiai reakciókra. A második rész a klinker összetétele és az alkáliák valamint szulfátok illékonysága közötti összefüggést tárgyalja.

#### I. Az alkáli és szulfát hatása a kémiai reakcióra

Az alkáliáknak a nyerskeverékek éghetőségére gyakorolt hatásával foglalkozó közlemények némileg zavarosak és ellentmondásosak [3]. A nyerskeverékek égetésénél a dekarbonizáció utáni reakciókat első megközelítésben két részre lehet bontani. Az alit és az olvadékfázis egyensúlyi

\* A XIII. Szilikátipari és Szilikáttudományi Konferencia anyagából.

hőmérsékleténél magasabb hőmérsékleten az alit kialakulása a legfontosabb reakció. Ennél alacsonyabb hőmérsékleten a belit képződés dominál.

Az alit kialakulásának folyamatát az úgynevezett - szendvics - vizsgálatokkal lehet tanulmányozni. Ezt a módszert már korábban ismertettük [4, 5]. A megközelítőleg (C<sub>3</sub>S+CaO+olvadék) és (C<sub>2</sub>S+C<sub>3</sub>S+olvadék) összetételű, előzetesen egyensúlyi állapotig kiégetett keverékekből 1×1 cm-es hengereket préselünk és ezeket zsugorítjuk. A hengereket egyik végüknél lecsiszoljuk és egymáshoz nyomjuk. Ezután olyan hőmérsékleten izzítjuk, melyen a kétféle anyagot egyensúlyig égettük, majd a hengereket az érintkezési felületre merőlegesen elvágjuk, műgyantába öntjük és a mikroszkópi vizsgálathoz csiszolatot készítünk belőle. Megmérjük a kialakult C<sub>2</sub>S- és olvadékzóna szélességét. A hőkezelési idő változtatásával a CaO + C2S - C2S reakció sebességállandója meghatározható.

Ha az előzetes egyensúlyi állapot után a keverékekbe alkáliákat, vagy alkáli szulfátokat adagolunk, majd azokat zsugorítjuk, mielőtt az összeillesztett hengereket kiégetnénk, lehetőség nyílik a tiszta, ill. az adalékolt keverékek sebességállandóinak összehasonlítására. Az alkáli adagolás nélküli keverékek összetételét az 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat

A szendvics vizsgálatokhoz alkalmazott adalékmentes keverékek összetétele (izzított állapotban) %

Minta	CaO	SiO <sub>2</sub>	$Al_2O_3$	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	МТ
1A 1B 2A 2B	72,3 66,2 72,3 66,2	21,5 27,6 21,5 27,6	3,4 3,4 6,2 6,2	1,7 1,7 0 0	1,0 1,0 0	110 80 107 78

Az A összetételű keverékek mésztelítése magas, gyakorlatilag nem tartalmaznak belitet, amíg a B összetételűek mésztelítése alacsony, így belit tartalmuk magas.

Az A és B minták kombinálásával (pl. 1A és 1B), a minták (különböző hőmérsékleten és égetési idővel) történő égetésével állandók, összehasonlíthatók a nem adalékolt keverékek sebességi állandóival (k<sub>0</sub>). A  $\frac{k}{k_0}$  arányok minden esetben kisebbek voltak *I*-nél, ami arra utal, hogy az alkáliák és alkáliszulfátok csökkentik a  $CaO + C_2S \rightarrow C_3S$  reakcióegyenlet szerinti alitkialakulás sebességét. Az alkálipárolgás következtében a k és az alkáli koncentráció közötti összefüggés megállapítása elég nehéz. A minták  $Na_2O$ ,  $K_2O$  és  $SO_3$  tartalmát (a kémiai analízis a dekarbonizáció után, de az égetés előtt történt) és a B minták alkália tartalmát, mint összehasonlító adatokat, a 2. táblázat tartalmazza.

2. táblázat Az alit kialakulási állandók aránya különböző hőmérsékleten, különböző  $Na_2O$ ,  $KO_2$  és  $SO_3$  koncentrációk esetén

	Adagolt anyag	$\frac{\text{Mennyiség a B}}{\text{mintákban}}$ $\frac{\text{K}_2\text{O} \mid \text{Na}_2\text{O} \mid \text{SO}_3}{\text{tömeg } \%}$			Égetési hőmérs. °C	k k <sub>o</sub>
1A 1B	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1,00 0,64	_	1,00	1400	0,74 0,42
IA IB	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> CaSO <sub>4</sub> CaSO <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,00 1,00 0,64	0,46 0,86	1,00 1,00 0,90 1,10 1,10	1450	0,66 0,60 0,42 0,46 0,39 0,59 0,23
2A 2B	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,90 0,60		0,90	1475	0,63 0,41
1A 1B 1A 1B 2A 2B 2A 2B	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1,00 0,64 0,90 0,60		1,00	1500	0,55 0,38 0,60 0,43

Mint látható az eredmények minden adalékot tartalmazó mintánál úgy az 1A-1B mint a 2A-2B esetében következetesen megegyeznek az alit kialakulásának akadályozását illetően. Továbbá látható, hogy a  $K_2SO_4$  hatása a hőmérséklet növekedésével nő. A különböző komponensek az alit kialakulását gátló hatásának összehasonlítására, azonos hőmérsékleten, azonos etalon keverékben, feltételeztük, hogy a  $\frac{k}{k_0}$  lineárisan változik a  $K_2O$  egyenértékben kifejezett alkáli tartalommal.

Ezt az összehasonlítást 3. táblázatban tüntettük fel.

3. táblázat

 $1\% K_2O$  egyenértékű alkáli adagolású és etalonkeverékek alit kialakulási sebességállandóinak aránya 1450 °C-on

	K20	Na <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CaSO,	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
$\frac{k}{k_0}$	0,09	0,41	0,41	0,53	0,66

A 3. táblázat adatai mutatják, hogy az alit kialakulás sebességét a legnagyobb mértékben a nem szulfátként adagolt kálium, míg legkevésbé a káliumszulfát befolyásolja.

Ezek az eredmények jól egyeznek az alit kialakulás sebességére vonatkozó eddigi ismereteinkkel. A szilárd oldat alakjában elsősorban az alitba beépülő komponensek elősegítik az alit kialakulását. A szilárd oldatként inkább a belitbe beépülő komponensek viszont gátolják a reakciót. (6, 7). A K<sub>2</sub>O és Na<sub>2</sub>O viselkedését összehasonlítva: a K<sub>2</sub>O szilárd oldatként döntően a C<sub>2</sub>S-be épül be, míg a Na<sub>2</sub>O csak alig valamivel nagyobb mértékben a C<sub>2</sub>S-be mint a C<sub>3</sub>S-be. [8, 9].

A nyerskeverék jó éghetősége azt jelenti, hogy meghatározott hőmérsékleten az alit kialakulása gyorsan megy végbe. Malozhon és munkatársai [10], ismertetnek egy keveréket amelynek 1450 °C-on 5 perc égetés után már nem volt szabad mésztartalma, az alit kialakulása teljesen végbement. A nyerskeverékekhez alkálit adagolva a kapott szabad mész mennyisége (5 perc égetés után 1450°C-on) egyezik a mi eredményeinkkel. Az eredményeket a 4. táblázat tartalmazza.

4. táblázat Szabadmész tartalom, % 1450 °C-on végzett 5 perces égetés után

etalon keverék	0
+2% Na <sub>2</sub> O	13
+2% Na O (szulfát formában)	12
+2% K,O	11
+2% K <sub>2</sub> O (szulfát formában)	3
$+2\% SO_3$ (mint CaSO <sub>4</sub> )	9

Az alit kialakulását megelőzően, 1300 °C alatti hőmérsékleten a legjelentősebb mészlekötődési folyamat a belit kialakulása. Ez szokásos körülmények között nagyon gyors az alit kialakulásához viszonyítva. Az alkáliák hatása a belit kialakulására kimutatható rövid égetési időkkel is különböző hőmérsékleten. Az adatokat az 5. táblázat tartalmazza.

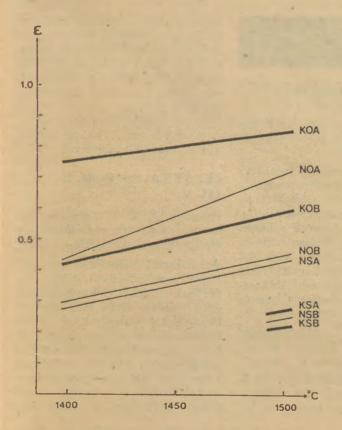
Szabadmész tartalom, %, 15 perc égetési idő esetén, különböző hőmérsékleteken. Az alkáliákat, szulfátok és kloridok keverékeként adagoltuk

	1000	1100	1200	1300	1400	1500 °C
Etalon	51	51	49	33	11	6
+ 5% alkáli	30	25	22	6	9	6
+ 10% alkáli	25	23	20	17	8	5

Mint látható az alkáliák nagymértékben elősegítik a mész lekötődését alacsony hőmérsékleten, de ha a hőmérséklet megközelíti a szokásos égetési hőmérsékletet, a hatás csökken. Ez részint az alkáli párolgás növekedésének eredménye, részint pedig annak következménye, hogy az égetési folyamat utolsó szakaszában az alit kialakulását gátló hatás befolyásolja a lekötött szabadmész mennyiségét is.

#### II. A különböző összetételek hatása az alkáliák illékonyságára

Az A és B összetételű klinkerekhez karbonátként és szulfátként adagoltunk alkáliákat. Kitűnt, hogy az illékonyság nagymértékben függ a klinker belittartalmától és attól, hogy az alkália szulfátként volt-e adagolva.



A CaO, C<sub>3</sub>S, C<sub>5</sub>S és köztes fázis mennyisége 7, 79, 0, 14 illetve 0, 36, 50, 14% volt az A illetve B összetételnél.

Az ábra mutatja az elpárolgott részt a 3 órán keresztül a fentiek szerint hőkezelt mintákból. Minden egyenest három betűvel jelöltünk. Az első azt mutatja, hogy az alkálja káljum-e (K) vagy nátrium (N). A következő, hogy az alkália szulfát-e (S) vagy nem (O). Végül a harmadik betű az összetételre utal, A vagy B. Az ábrából látható, hogy a K<sub>2</sub>O párolgása szulfát esetében nagyon lecsökken, és ez a nátrium esetében is igaz bár kisebb mértékben. Ugyanakkor a klinker összetétele is befolyásolja az alkáliák illékonyságát. A K<sub>2</sub>O illékonysága egy alitos klinkerben sokkal nagyobb mint egy belites klinkerben. Ennek magyarázata, hogy a K<sub>2</sub>O nagyobb mértékbe épül be szilárd oldatként a belitbe, mint az alitba. A Na<sub>2</sub>O párolgása általában kisebb mértékű mint a káliumoxidé. Ez összhangban van a gyakorlati tapasztalatokkal.

#### Következtetés

A K<sub>2</sub>O és Na<sub>2</sub>O csökkenti a C<sub>2</sub>S + C → C<sub>3</sub>S szerint végbemenő alit kialakulás sebességét. Ha az alkáli szulfát, ez a hatás kisebb. Alacsonyabb hőmérsékleten az alkáliák elősegítik a belit kialakulását. Üzemi égetési körülményeket (időtartam, hőmérséklet) figyelembevéve ez az együttes hatás kicsi. A gyakorlattal összhangban a szulfát alakban jelenlevő alkáliák illékonysága alacsony. Az alkáliák illékonyságának függése a klinker belit tartalmától egy olyan új eredmény, amely meghatározó fontosságú lehet a cementklinker nagyüzemi gyártásánál.

#### IRODALOM

- [1] Vagn Johansen . The effect of alkalies on the properties of concrete. Proceedings of a symposium held in London September 1976. pg. 81.
- [2] B. Osback, ZKG, Heft 2 1979. [3] I. Jawed and J. Skalny. Cem. Concr. Res. 7, 719
- [4] N. H. Christensen, O. L. Jepsen, J. Am. Ceram. soc. 51, 1971
- [5] N. H. Christensen, O. L. Jepsen and Vagn Johansen, Cem. Concr. Res. 8 1978.
- [6] N. H. Christensen and Vagn Johansen, Proceedings of 7-ICCC held in Paris 1980. Vol II.
- [7] N. H. Christensen and Vagn Johansen, J. Am. Ceram. soc. 62, 313, (1980).
- [8] H. G. Midgley. Paper No 1-12 V-ISCC Tokey 1968.
- [9] G. Yamaguchi and S. Takagi. Principal paper part I. ibid.
- [10] L. I. Malozhon, P. A. Trofimov, V. F. Berezoroy and M. S. Fomenko. Preprint VI-ICCC, Moscou, 1974.

Johansen, V.—Christensen, N. H. Összefüggés a klinkerképződési reakciók és az alkálipárolgás közt magas hőmérsékletű cementkemencékben

A cementipari forgókemencék égetőzónájában a nyersanyagok alkálitartalma részben elpárolog. E párolgás befolyásolja a füstgázok összetételét és különböző tapadékok képződését segíti elő, de befolyásolja a klinker és következésképpen az abból készült cement megmaradó alkálitartalmát is. Az alkálipárolgást meghatározó főbb tényezők a kémiai összetétel és a hőmérséklet. A cikkben néhány laboratóriumi kísérlet és ezt követő számítás eredményeit összegezzük, melyek összességükben meghatározzák az alkálipárolgás és klinkerképződési reakciók kölcsönös összefüggéseit. Ebből a szempontból a két legontosabb tényező a mésztelítés és a szulfáttartalom. A cikk útmutatást ad az eredmények gyakorlati alkalmazására is.

*Нохансен*, *В.*—*Христенсен*, *Н.*: Взаимосвязь между структурой клинкера и сублимацией щелочей в клинкерообжигательных печах при высоких температурах

В зоне обжига вращающихся печей цементной промышленности часть щелочей, содержащихся в сырьевой муке, улетучивается (сублимирует). Сублимация щелочей оказывает влияние на состав дымовых газов и образование различных наростов, а также на содержание оставшихся щелочей в клинкере, а соответственно и в цементе. Гдавнейшими факторами, определяющими сублимацию щелочей, являются химический состав и температура. В статье обобщаются лабораторные эксперименты и результаты расчетов, сделанных на основе этих экспериментов, которые в совокупности предопределяют сублимацию щелочей и их взаимосвязь с реакциями клинкерообразования. С этой точки эрения двумя важнейшими факторами являются насыщение известью и содержание сульфата. Делаются указания по практическому применению полученных результатов.

Johansen, V.-Christensen, N. H.: Zusammenhang zwischen den reaktionen der Klinkerbildung und der Alkaliverdampfung in Hochtemperaturzementdrehöfen

In der Brennzone der Zementdrehöfen verdampft teilweise das Alkaligehalt der Rohstoffe. Diese Verdampfung beeinflusst die Zusammensetzung der Rauchgase und begünstigt die Bildung verschiedener Ansaetze, aber beeinflusst auch das zurückbleibende Alkaligehalt des Klinkers und infolgedessen des Zementes.

Die, die Alkaliverdampfung bestimmenden wichtigeren Einflussfaktore sind die chemische Zusammensetzung und die Temperatur. Es werden in dieser Arbeit die Ergebnisse einiger Laborversuche, und Berechnungen zusammengefasst, die die gegenseitigen Zusammenhaenge zwischen der Alkaliverdampfung und den Reaktionen der Klinkerbildung in ihrer Gesammtheit bestimmen

Die wichtigsten Faktoren sind aus diesem Hinsicht die Kalksaettigung und das Sulphatgehalt. Der Vortrag gibt auch eine Anweisung für die praktischen Anwendung der Ergebnisse.

Johansen, V.-Christensen, N. A.: Relationship between Clinkering Reactions and Alkali Evaporation in Portland Cement Kilns at High Temperature

The alkalies in cement raw materials are partially volatilized in the burning zone of the rotary kiln. Such evaporation affects the combustion gas composition and the possibility for build-ups, but it also affects the residual content of alkalies in the clinker, and hence the properties of the resulting cement.

Decisive factors for the extent of alkali evaporation include the overall chemical composition and the temperature. The present paper treats results of some laboratory experiments and calculations focusing on the mutual influence of clinkering reactions and alkali evaporation. Important parameters in this respect are lime saturation factor, and sulfate content. Some consequences of these observations for practical operation in plants are discussed.

## Lapszemle

BETON, Düsseldorf, 1981. 3. sz.

Grube, H.: Vasbetonok felületvédelme. 379-384. old.

A védőrétegek vastagság szerinti osztályozása. Megkívánt élettartam legalább 20 év. Homlokzatvédelemre ajánlott a sziloxán-akrilát kombináció, az oldószertartalmű akrilát festékek. Az utóbbi akkor különösen kedvező ha tömítő feladatot is el kell látnia, és gőztorlódással nem kell számolni. Ezek a bevonatok hidegen, egyszerűen tisztíthatók. Klorid és savhatásokkal szembeni védelem oldószermentes epoxigyanta bevonatokkal érhető el. Az élettartamot megnöveli a mélyen impregnáló hidrofobizáló előkezelés. Mechanikai igénybevételnél a vastagságot úgy kell megnövelni, hogy a 20 éves élettartamot biztosítsa.

#### BETON I ZSELEZOBETON, Moszkva, 1981. 10. sz.

Paturoev, V. V.—Putljaev, J. E.: Különösen könnyű polimerbetonok.

Adott, szabványosított tulajdonságú, K minőségű poliizocianát és andezit alapú, dietilénglikol-trietanolamin-szilikon adalékú sok komponensű, nagyon könnyű polimerbeton előállítása. Térfogati tömeg 400 kg/m³, nyomószilárdsága 3,3 MPa, hőállósága 160 °C, vízfelvétel 100 nap alatt 20%, stb. Felhasználási terület: térhatárolókban és hővezetékek védelmére.

Gol'denberg, L. V.—Oganeszjano, Sz. L.: Adalékok hatása a homokbetonok tulajdonságaira. 15—16. old. Kémiai adalékanyagoknak (Sz-3, NIL-10, SZN stb.) mint szuperplasztifikátoroknak hatása a ce-

ment-homok keverék víztartalmára és a homok-beton szilárdságára. A különféle adalékanyagok hatása a beton szerkezetképződési kinetikájára (pl. csökkenő vízmennyiség, nyílt porozitás csökkenése, egyenletes pórusméret), a nedves hőkezelés előtti pihentetés értékére. A homok-beton fizikai-mechanikai vizsgálatainak eredményei.

#### CERÁMICA, Sao Paulo, 1981. 141. sz.

Camargo, E. C. C.: Mázazott falburkoló csempéken alakváltozás mérések nyúlásmérőkkel. 369 – 381. old.

A mázazott falburkoló csempék hajszálrepedésének, ill. méretváltozásának mértékét elektromos ellenállás változás elvén működő nyúlásmérőkkel vizsgálják. A mázas falburkoló csempéket betonblokkokból épített falazatokra cementes habarccsal rakták fel, különböző vastagságú habarcs réteg mellett. Az alakváltozás méreteit a máz rétegen különböző helyeken elhe-

lyezett nyúlásmérőkkel, 90 napos periódus alatt vizsgálták. Az alakváltozások a feszülések következményei, amelyek a mázon hajszálrepedéseket okoznak.

## GLASS TECHNOLOGY, Sheffield, 1981. 5. sz.

Fletscher, W. W.: Az ólomkristályüveg kémiai analízise. 201–210. old.

A Society of Glass Technology üvegelemzéssel foglalkozó Chemical Analysis bizottsága az SiO<sub>2</sub>-t, PbO-t, ill. K<sub>2</sub>O-t főalkotóként tartalmazó ólomkristály üvegek elemzésére ajánlást dolgzott ki. Az ajánlás kiterjed a mintakészítésre, valamint az elemzésnél alkalmazott reagensekre is. Az ajánlás tartalmazza az egyes üvegalkotók meghatározásának módját, valamint a hagyományos elemzési módszert helyettesítő lángfotometriás és atomabszorpciós fotometria módszereket.

Hrma, P.—Blazek, J.—Pelantova, V.: Az üvegolvasztó kemencék oldalfalhűtésének a vizsgálata. 215–221. old.

Az üvegolvasztó kádkemencék oldalfalának korróziójára, valamint az oldalfalban lejátszódó hőáramlásra kidolgozott matematikai modell segítségével négy különböző hűtés, ill. oldalfal szigetelés hatását vizsgálták. Az olvadék belsejében kialakuló különböző hőmérséklet eloszlásgörbéket szintén figyelembe vették. A modell segítségével kiválasztották azt a hűtésmódot, amely az egész kemenceperiódusra vonatkoztatva a legkisebb hőveszteséget jelenti, a biztonságos kemence üzemeltetés mellett.

Yaniv, A. E.—Katz, D.—Klein, I. E.—Sharon, J.: *Uj felületelöké-szítési módszer az üveg-kovar for-raszokhoz.* 231—235. old.

A vas-kobalt-nikkel ötvözet és az üveg összeforrasztásánál biztosítani kell azt, hogy a fém felülete oxidált állapotban legyen a forrasztás megkezdésekor. Az új eljárás szerint ezt a felületi oxidációt 485 °C hőmérsékletű gőzben történő kezeléssel biztosítják. Az oxidréteget raszter-elektronmikroszkóppal és Auger-elektronspektroszkópiával vizsgálták. Az ilymódon előállított forrasz hőlökésállósága ki-

váló, azonban a kötés szilárdsága kisebb, mint a hagyományos eljárással készített kötésé.

#### OGNEUPORÜ, Moszkva, 1981. 11. sz.

Sztrahov, V. J.—Szuvorov, Sz. A.: Cirkon-tűzállóanyagok üvegállósága. 38—42. o.

Különböző kémiai- és fázisösszetételű cirkon-tűzállóanyagok ellenállóképessége kvarcüveg-olvadékkal szemben. Kimutatták, hogy a termék üvegállósága annál nagyobb, minél kisebb a stabilizálóoxid és a cirkon-nyersanyagban levő szennyeződések koncentrációja. Legjobb termék a  $Y_2O_3$ -mal stabilizált. Tömör cirkondioxid-termék stabilizálható 4% CaO+4%  $Y_2O_3$  keverékkel.

Mitjakin, P. L.—Perepelicün, V. A.—Boriszkova, T. J.: Sziltcium-dioxidos keramobeton mikroszerkezetének sajátosságai. 47—50. old.

Szilíciumdioxidos keramobeton újfajta tűzállóanyag kidolgozása és termomechanikai tulajdonságai. Hőkezelésnél a kötőanyag diszperz kvarcrészecskéi alfa-kvarc — alfa-krisztobalit vonalon, tridimit képződés nélkül alakulnak át. Adott sűrűségű Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> oldattal való átitatás a szárított és égetett terméknél a szerkezet tömörödését eredményezi. Hőkezelésnél a polimorf átalakulásokat térfogatnövekedés és metsző egyenesű mikrorepedések képződése kíséri.

#### SZTEKLO I KERAMIKA, Moszkya, 1981. 9. sz.

Zajcev, A. A.—Maszova, N. Sz.: Mázak és zománcok tulajdonságainak szabályozása malomadalékokkal. 15—16. old.

A zománc és máz-slikkerbe közvetlenül bevitt néhány olvasztó malomadalék — NaF, LiF, SrCO<sub>3</sub>, BaCO<sub>3</sub> stb. — hatása a képződő bevonat tulajdonságaira. Az egyes adalékok hatásmechanizmusa. Pozitív eredményt ad a NaF, LiF, ammónium-molibdát és a nátriumborát. 3–4% mennyiségű olvasztót adagolva a slikkerbe a bevonat beégetési hőmérséklete közel 100°C-kal csökkenhet.

Vajnberg, Sz. N. – Vlaszov, A. Sz.: Szilikát-baktériumokkal kezelt agyagdiszperziók szerkezetképzése. 17 – 18. old.

Száraz dúsítású kaolinból és agyagból készített slikker kezelése szilikátbaktériumokkal; ennek hatására megváltozó szerkezet mechanikai jellemzők és szerkezet mechanikai konstansok. A változások jellegét a baktériumos kezelés hatására nyerstermékben bekövetkező ásványi összetétel megváltozásával magyarázzák. Az égetetlen próbatest szilárdsága 60–80, az égetett próbatesté 60–70%-kal növekszik a vízfelvétel csökkenése mellett.

#### SZTEKLO I KERAMIKA, Moszkva, 1981. 10. sz.

Csernjak, L. P.-Trubacsev, V. J.-Püsnoj, V. Sz.: Kohósalak felhasználása kerámiai masszákban. 17-19. old.

Hidrocsillámos-kaolinitos agyag és kohósalak alapú kísérleti kerámiai masszák tulajdonságai és színterelésének sajátosságai. A kísérleti masszák gyorségetés utáni vizsgálata (pl. röntgenogramja), a próbatestek főbb tulajdonságai. Színes cserepű, mázazatlan homlokzati lap gyártása a kísérleti maszszákból, a gyártástechnológia sajátossága és főbb paraméterei.

#### SZTROITEL'NÜE MATERIALÜ, Moszkva, 1981. 10. sz.

Sirükalov, A. A.— Matjatin, L. A.— Sejman, E. S.: Ritmikus szárítási rendszer meghonosítása alagútszárítóban. 10—11. old.

Mozgó, axiális ventillátorokkal felszerelt modernizált alagútszárító konstrukciója, melyben a kerámiai termékek új, ritmikus szárítási eljárását valósították meg. A szárító vázlatos rajza, működési elve. Az új szárítási módszerrel 1 kg víz elpárologtatásához a termékből 220 – 250 kcal-l kevesebb kell.

Szajbulatov, Sz. Zs. – Kulbekov, M.: A tüzelőanyagmegtakarítás alapvető tényezői pernye-adalékú kerámiák égetésénél. 13. old.

Pernye-adalékos téglatermék előállítására végzett laboratóriumi és ipari kísérlet. A pernye típusától és mennyiségétől függően az égetési kalóriaszükséglet másfélszer-négyszer kevesebb. A pernye-tégla átlagban 0,7-0,8 kg-mal könnyebb a tiszta agyag-téglánál. Az égetési és kiégési folyamat részletezése, a pernye-adalékolás mennyiségére vonatkozó képlet, a pernye kalóriatartalmának függvényében.

## Az építőipar fejlesztési lehetőségei a Mozambiki Népköztársaságban

Mozambik 1975. június 25-én nyerte el függetlenségét. A Dél-Afrikával, Szvázifölddel, Zambiával, Malaíziával és Tanzániával határos ország területe 784.981 km², lakosainak száma 1980. évi ENSZ becslés szerint 12,3 millió. 10 tartományának népsűrűsége 2,4–49,4 fő/km² között ingadozik, az átlagos népsűrűség 15,29 fő/km². A népesség 70%-a az ország 2740 kilométer hosszú tengerparti sávján lakik,

az írástudatlanság 90%.

A felszabadulás után az ország számos gazdasági nehézséggel találta szembe magát és 1979 óta kezdődik ismét a gazdasági felépítés szocialista és tőkés segítséggel. 1978/79-ben az ország 462 milliós beruházási programjából mindöszsze 46 milliót tudott ipar- és energiafejlesztésre fordítani. Mozambik rendkívül gazdag energiában és ásványi kincsekben. A Zambézi folyó vizét 12 000 MW villamos energia teljesítmény megtermelésére becsülik. A folyón épült Cabora Bassa vízierőmű teljesítménye a harmadik lépcső befejezése után 2000 MW és a világ negyedik legnagyobb vízierőműve lesz Krasznojarszk (SZU), Gury (Venezuela) és Churchill Falls (Kanada) után. A villamos energia legnagyobb részét exportálják a meglévő távvezetékhálózat adottságaiból eredően. Jelenleg folyik svéd és olasz segítséggel a belföldi távvezetékhálózat kiépítése. 1977-ben az ország beépített erőműkapacitása (514 MW vízi- és 279 MW hőenergiával). Asványi kincsei közül legfontosabbak a szén, gránit, mészkő, kaolin, földpát, kvarc, bentonit, réz, bauxit, columbo-tantalit, ilmenit. Tűzálló agyagot eddig nem találtak! Az ásványi kincsek kihasználása még messze nem kielégítő. A szénbányászatot NDK szakértők segítségével folytatják (1976 évi termelés 553 kt volt), gondot okoz azonban a vasúti szállítás. A bánya

és szállítás teljes kifejlesztése után a Moatize-i szénvagyon évi 2-3000 kt kitermelésére lesz alkalmas. Az ország földgázelőfordulását 40 000 milliárd köblábra becsülik, a kitermelés megindítása a 10 éves terv egyik fő célkitűzése. A termelt gáz egy részét műtrágyagyártásra akarják felhasználni. Machel elnök 1981. október 16-án Olaszországban egyezményt írt alá, hogy a földgázkészlet hasznosítását olasz segítséggel indítsák.

Mozambik columbo-tantalit termelése a világtermelés 2/3-át teszi ki. A mozambiki építőanyagtermelés egyik fő terméke a gránit (1970-ben 404 kt termelés). Mészkőből 1970-ben 6,1 kt-át termeltek, de a mészégetés nagyipari méretekben ma sem indult meg igazán. Legjelentősebb építőipari termék a cement, amiből 1980-ban 600 kt volt a termelés, ennek közel egyharmadát exportálják. A városi építkezésre egyébként a vasbetonszerkezetes építési mód jellemző, de a kisebb házaknál is túlsúlyban van a beton.

Az ország tégla és tetőcserépgyártása szinte elenyésző, a meglévő Hoffmann kemencés gyárak korszerűsítésre szorulnak. UNIDO segítséggel kísérleti csempegyártás folyik. Mozambik kis mennyiségű üveget is gyárt, elsősorban háztartási üveget és palackot. A tervek között szerepel egy síküveggyár építése, mely függetleníthetné az országot a költséges üvegimporttól. 1981-ben az üvegipari termelés 50%-os növelése szerepel az állami célkitűzésben.

Az ország energiahelyzete és bauxitkészletei exportorientált korundipar kifejlesztését is lehetővé tennék. A tűzálló bauxitjuk vastartalma 0,5%.

Az ország exportját 3 kikötő biztosítja (Maputo, Beira, Quelimane), amelyek a jövőben jól bővíthetők. 1976-ban a kikötők összforgalma 553 kt volt. Az Európa területét megközelítő nagyságú ország vasúthálózatának hossza 3200 km és főképpen az ország déli részében van kiépítve. Az északi és déli tartományokat összekötő vonal megépítése sokat lendítene az ország helyzetén. A 25 000 km közúthálózatból mindössze 3500 km út van burkolattal ellátva. Az úthálózat fejlesztése is a jövő tervei között szerepel.

A közlekedés javításának költségigénye nemzetközi becslések szerint a következő: vasút 285,7 millió \$, kikötők 336 millió \$, utak 116,2 millió \$ és repülőterek 8

millió \$.

Az ország 10 éves tervében az ipar fejlesztése nagy jelentőséget kapott. Az ország a jövőben nem nyersanyagszállítója akar lenni a világnak, hanem technológia vásárlásával olyan iparokat akar kiépíteni, amelyek képessé teszik, hogy szomszédainak és az Atlanti Óceán térségébe magasabb értékű árukat exportálhasson. Azok a szakértők, akik jártak a közelmúltban ebben a szocialista országban, láthatták, hogy a lehetőségek megvannak, de az országnak igen nagy erőfeszítésekre lesz szüksége, hogy a kitűzött programot határidőre végrehajtsa. Ehhez az ország jelentős segítséget kap nemzetközi szervezetektől és a KGST országoktól.

#### Források:

Noticias, Maputo
Mining Annual Review, 1981.
Indicator Economico de Mocambique, Bank of Mozambique
Monthly Statistics of Mozambique, Mozambique
Information Agency
World Development Report,
Világbank, 1980. augusztus
A szerző helyszíni adatgyűjtése

Harrach Walter

A szerkesztésért felel: Dr. Székely Ádám

Szerkesztőség:

Budapest VI., Anker köz 1-3. 1368

Telefon: 226-497

Felelős kiadó: Siklósi Norbert

Kiadja:

Lapkiadó Vállalat. Budapest VII., Lenin krt. 9 – 11. 1073 Telefon: 221-285. Levélcím: Postafiók 223. 1906 Terjeszti a Magyar Posta. Előfizethető a hírlapkézbestiő postahivataloknál, és a Posta Központi Hírlap Irodánál (Budapest, V., József nádor tér 1.1900) közvetlenül, vagy postautalványon, valamint átutalással a KHI 25-96162 pénzforgalmi jelzőszámlára. Előfizetési díj: negyedévre 57, - Ft, félévre 114, - Ft, egyes szám ára 19, - Ft.

Megjelenik havonként



82/1166. Franklin Nyomda, Budapest Felelős vezető: Mátyás Miklós igazgató

> INDEX: 25250 HU ISSN 0013-970 X



## a BREPLASTA® belső felületi glettanyag

#### Alkalmazható:

Ipari és lakóhelyiségek falainak festés, tapétázás előtti előkészítéséhez.

Anyagfelhasználás: kb. 1,0 kg/m² a PLANOROC aljzatkiegyenlítő

#### Alkalmazható:

PVC és szőnyegpadló alá aljzatkiegyenlítéséhez.

Anyagfelhasználás: kb. 1,6 kg poranyag (m²/mm)

Megrendelhető: az ÉPTEK Vállalatnál Budapest, X., Jászberényi u. 38-72.

> valamint a gyártóműnél: Kemikál Építési Műanyagfeldolgozógyárában



Barcs, Verbina u. 7571.