

# A gehlenitképződés megakadályozási lehetőségének vizsgálata olvasztott aluminátcement-klinkerben

Kuznyecova, T. V. – Ljutyikova, T. A. – Szamcsenko, Sz. V. – Vorobjov, A. I.  
Oroszországi Kémia-Technológiai Egyetem, Moszkva

A gehlenitnek az aluminátcementre gyakorolt kedvezőtlen hatása megakadályozható, ha az  $\text{SiO}_2$ -ot a  $\text{C}_2\text{AS}$ -nél tartósabb vegyületben kötjük meg. Termodinamikai számításokkal kimutatták [1], hogy ezt nátrium-, mangán- és bárium-oxidoknak a nyersanyagba adagolásával lehet elérni. Az említett oxidok pozitív hatása azzal magyarázható, hogy az  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -hoz és az  $\text{SiO}_2$ -hoz képest kémiai kötéseik kisebb energiája révén disszociációjuk kisebb energiáfordítást igényel. Az  $\text{SiO}_2$  kristályrácsába bediffundáló  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  kationok a szilíciummal stabilabb szilikátokat alkotnak, ezáltal megakadályozzák a gehlenit kialakulását.

Ezen elképzelésekből kiindulva várható, hogy más, kis kémiai kötése energiájú vegyületek, amelyekre ilyen termodinamikai számításokat nem végeztek, szintén kedvezően befolyásolják a kalcium-aluminátok kialakulását  $\text{SiO}_2$  jelenlétében.

A kísérletek elvégzéséhez a gehlenit előállítására számított nyerskeveréket készítettünk. A nyerskeverék összetétele (izzított anyagra számolva) a következő volt:  $\text{CaO} = 44,9\%$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 33,2\%$ ;  $\text{SiO}_2 = 21,9\%$ . A keveréket – az ipari aluminátcement-klinker redukáló közegben végzett égetéséhez és olvasztásához való közelítés érdekében – grafitégelyben olvasztottuk.

A gehlenitképződés megakadályozási lehetőségének tanulmányozása céljából az olvasztókba különböző adalékokat adagoltunk. Adalékként kálium-, nátrium- és kalcium-kloridokat és -fluoridokat alkalmaztunk. Az olvasztókba lassú és gyors hűtésnek vetettük alá. Az így nyert mintákat mikroszkópos és röntgen-fáziselemzéssel vizsgáltuk.

A lassú hűtéssel nyert, adalék nélküli olvasztóminta mikroszkópos vizsgálata nagyszemcsés gehlenitet mutatott, a kristályok felületén a jellemző csíkozással. A kristályok színe sárgásfehér, törésmutatóik:  $N_g = 1,669$ ,  $N_p = 1,658$ . Gyors hűtés esetén az olvasztóminta habos szerkezetű, sárgás színű, gehlenittartalma 58%, a többi része üveges fázisú.

Amikor az eredeti olvasztókba kálium-, nátrium- és kalcium-kloridot, illetve -fluoridot adagolunk, megváltozik a lehűtött olvasztó fázisösszetétele. A gehlenit mennyisége csökken, különösen jól észlelhetően a kloridok adagolásakor. Optikai mikroszkóp alatt látható, hogy az olvasztó többfázisú: a gehlenit mellett dikalcium-szilikát-kristályok is jelen vannak, amelyekbe az alkálikus vegyületek használata esetén  $\text{Na}^+$  és  $\text{K}^+$  épül be, továbbá

a  $\text{C}_{11}\text{A}_7\text{CaCl}_2$  összetételű kalcium-aluminát. Fluoridok jelenlétében a gehlenitolvadékban ugyancsak észlelhető a gehlenit mennyiségének csökkenése, valamint a dikalcium-szilikát és a kalcium-fluoridot tartalmazó kalcium-aluminát megjelenése.

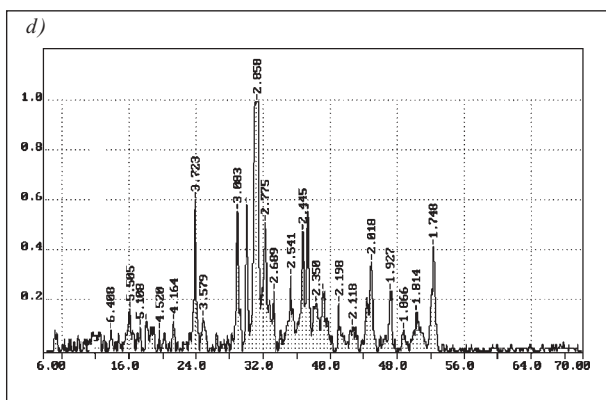
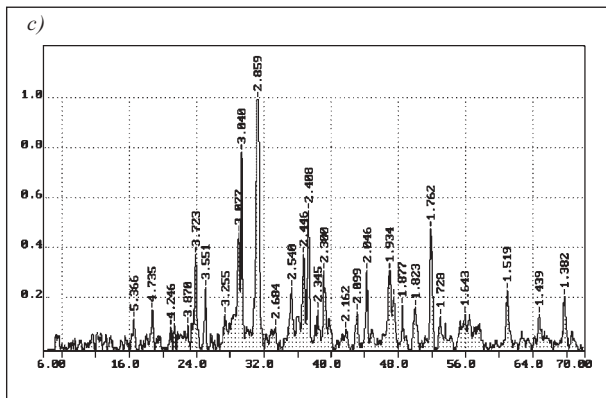
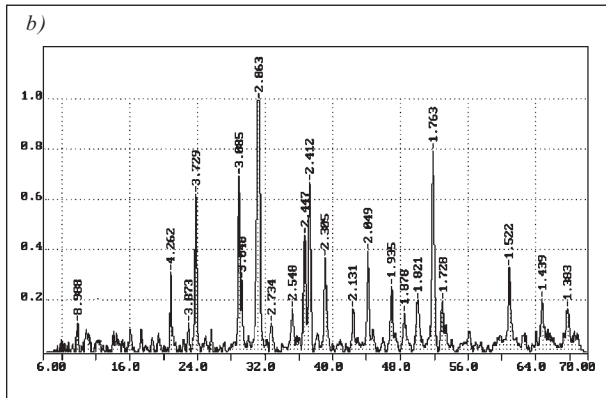
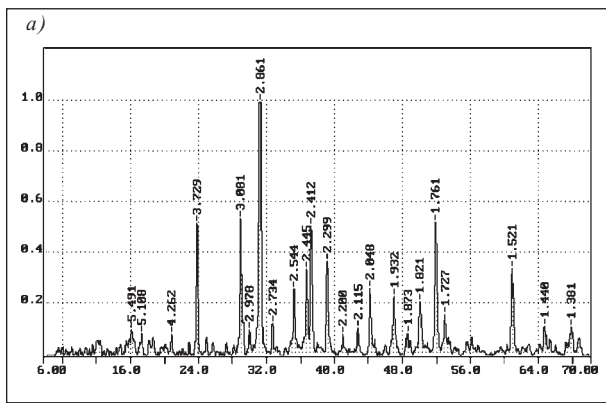
Az energiadisziperz mikroszondás vizsgálattal megállapítottuk, hogy az alkáliák beépülnek a kalcium-szilikátba és -aluminátba. A kloridokkal módosított olvasztótól eltérően, az alkáli- és alkáliföldfém-fluoridok adagolásakor megfigyelhető egy üveges fázis kialakulása, amelynek törésmutatója  $N_p = 1,55$ ; ami valamivel kisebb, mint a többi fázisé. Elmondható, hogy ez a fázis egy hármast eutektikumú olvasztó hűtéskor képződik.

Az adalékokkal módosított olvasztók gyors hűtéskor ugyanolyan törvényszerűség mutatkozik, mint az adalék nélkülieknél, azaz a gehlenit mennyisége csökken, és a lassú hűtésű olvasztókhoz képest megnövekszik az üveges fázis mennyisége.

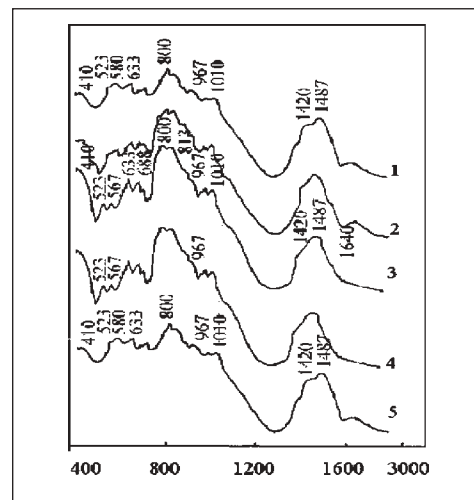
A lehűtött olvasztók röntgen-fáziselemzése azt mutatta, hogy a gyorsan hűtött olvasztók esetében a  $2\theta = 14^\circ - 32^\circ$  tartományban megfigyelhető egy megdermedt üvegre jellemző, elmosódott púp. A minták röntgendiffrakciós csúcsai a gehlenitre jellemzően a  $d = 2,83$ ;  $1,96$  és  $1,75$  Å értékeknél jelentkeznek. Amikor adalékokat adagolunk az olvasztókba, a gehlenitre jellemző csúcsok ( $2\theta = 31^\circ$ ,  $47^\circ$  és  $51^\circ$ ) intenzitása az etalonhoz képest csökken, megjelennek viszont a módosított kalcium-aluminátra jellemző csúcsok a  $18^\circ$  és  $36^\circ$  tartományban, valamint a dikalcium-szilikát csúcsai (1. ábra).

Az infravörös spektroszkópiával végzett vizsgálatok szerint a kiindulási minta Si-O kötéseire jellemző vegyérték, aszimmetrikus és szimmetrikus rezgések elnyelési hullámsávjai a  $830 - 1080$   $\text{cm}^{-1}$  tartományban és a Si-O-Si deformációs rezgéseinek a sávjai a  $450$   $\text{cm}^{-1}$  tartományban az adalékok adagolásakor módosulnak. Az elnyelés intenzitása csökken, ugyanakkor megjelennek a dikalcium-szilikátra jellemző rezgések elnyelési sávjai (2. ábra).

Az elvégzett vizsgálatok azt mutatták, hogy ha a kiindulási keverékbe kálium-, nátrium- és kalcium-kloridokat és -fluoridokat adagolunk, megváltozik a lehűtött olvasztó fázisösszetétele. Csökken benne a gehlenit mennyisége, ami különösen jól észlelhető a kloridok adagolásakor (3. ábra). A mikroszkópos és röntgen-fáziselemzéssel megállapítottuk, hogy a lehűtött olvasztó többfázisú: a gehlenit mellett dikalcium-szilikát-kristályok is kialakulnak.



1. ábra. Gehlenites olvadákok röntgendiffraktogramjai  
a – kiindulási; b –  $\text{CaCl}_2$ ; c –  $\text{CaF}_2$ ; d –  $\text{NaCl}$  adalékkal

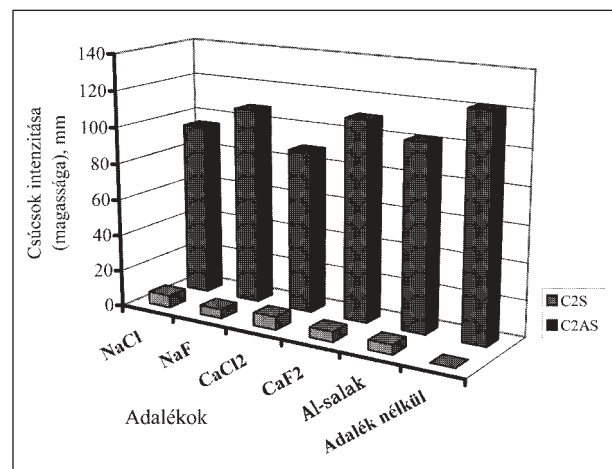


2. ábra. Gehlenites olvadákok infravörös spektrumai  
1 – kiindulási; 2 –  $\text{CaCl}_2$ ; 3 –  $\text{CaF}_2$ ; 4 –  $\text{NaCl}$ ; 5 –  $\text{KF}$  adalékkal

A gehlenites olvadákok gyors hűtésekor a gehlenit mennyisége csökken, egyrészt az üveges fázis mennyiségének növekedése, másrészt a beltfázis kialakulása következtében.

A kalcium-kloridokon és -fluoridokon kívül adagoltunk a gehlenites olvadékba alumínátcementet is, a kalcium-monoaluminát képződését elősegítő kristályosodási góccokként. A nyersanyagkeveréket gehlenit előállítására számítottuk. A gyárban használt technikai alumínium-oxidot, homokot és mészkövet megfelelő arányban, finom por alakjában, laboratóriumi őrlőmalomban kevertük össze. A keveréket elektromos ívkemencében olvasztottuk, és 3-4 cm vastag rétegben, homokból készült kokillában hűtöttük le.

Az adalék nélküli minta petrográfiai elemzése alapján a gehlenitkristályok mennyisége 90% volt, míg 10%-ot a kristályközi üveges fázis tett ki. A minta főként tetrago-



3. ábra. A gehlenit és a dikalcium-szilikát csúcsintenzitásának változása a lassan hűtött gehlenitolvadékokban

nális vegyes kristályokból állt, melyek törésmutatói közel álltak egymáshoz, értékük 1,610–1,655 között volt. Az izotróp metszetek aránya eléri az 55%-ot. Mindegyikük csak gyenge kettős törést mutatott. Jelentéktelen mennyiségű barnás szemcse is megfigyelhető, ezek törésmutatója nagyobb. Az alapkeverék olvasztása mellett két másik kísérleti olvasztást is végeztünk ugyanebből a termékből: az egyiknél „aktiváló szerként” az olvadékba 2% aluminátcementet adagoltunk, míg a másik ellenőrző próba volt. Az olvadékok mindkét esetben 10 cm vastag rétegben, lassan hűtöttük le.

A minták petrográfiai vizsgálata azt mutatta, hogy az aktivált gehlenit legfeljebb 50%  $C_2AS$ -t tartalmaz, főként finom szemcsés, összekapcsolódott kristályok formájában, köztük szintelen üveges fázissal, ritkábban pedig csoportosan elhelyezkedő, szintelen üveges fázissal össze-ragasztott, kör alakú vagy kissé hosszúkas szemcsék formájában. A minta maradék része meglehetősen széles határok között változó törésmutatójú, szintelen üveges fázis.

A lassan hűtött ellenőrző próba eltérő fázisösszetételével különbözik az előbbtől. Itt a  $C_2AS$  mennyisége kb. 90%. Találhatók benne nagyméretű, derékszögű kontúrú kristályok és nagyszemcsés összenövés, jól fejlett, szép dendritok és polyszentikus ikerkristályok formájában. Az üveges fázis mennyisége lényegesen kevesebb, mint az előző esetben.

Tehát a lassan és gyorsan hűtött olvadékok fizikai-kémiai vizsgálata azt mutatta, hogy a gehlenit csökkent mennyiségben van bennük jelen, és minden esetben az üveges fázissal, a belít-fázissal és a kalcium-monoaluminát-kristályokkal átszőve.

A gehlenit mint kötőanyag tulajdonságait normál konzisztenciájú cementpépből készített próbatestek mechanikai szilárdságának meghatározásával vizsgáltuk. A kocka alakú vizsgálati próbatestek mérete  $2 \times 2 \times 2$  cm volt. A próbatesteket nedves térben,  $20^\circ C$ -on, illetve termosztátban, magasabb hőmérsékleten,  $55$ – $60^\circ C$ -on tároltuk.

A közönséges hőmérsékleten tárolt gehlenit próbatesteket csak 7 nap után lehetett kiszaluzni, a termosztátban tároltakat már 3 nap után. A különböző adalékokat tartalmazó gehlenitből készített, normál hőmérsékleten tárolt próbatesteket már három nap, a termosztátban tároltakat pedig már egy nap után ki lehetett zsáluzni. A gehlenitből készült próbatestek még 28 napos szilárdulás után is igen gyengék voltak, még a prés lapjának csekély súlyát sem bírták ki.

A klorid- és fluoridadalékos gehlenit próbatestek meghatározott szilárdsággal rendelkeznek, ami összhangban van az előzőekben ismertetett mikroszkópi és röntgen-fáziselemzés eredményeivel. A gehlenittartalom csökkenése és a dikalcium-szilikát, illetve a kalcium-aluminátok megjelenése elősegíti a próbatestek hidratációját, így a cementkő 28 napos korban  $10$ – $15$  MPa szilárdságot ér el. Bár ez a szilárdság nem nagy, mindazonáltal a minták, a kiindulási gehlenithez képest, hidraulikusan aktívnak tekinthetők.

A gehlenit aluminátcement-adagolással történő „aktiválása” ugyancsak hozzájárul a próbatestek szilárdságának a növeléséhez. A normál hőmérsékleten tárolt próbatestek 7 nap után  $8,6$  MPa, a termosztátban tároltak  $10,3$  MPa, 28 napos korban pedig megfelelően  $12,6$ , illetve  $14,4$  MPa szilárdsággal rendelkeztek. Ennek alapján megállapítható, hogy a gehlenit különböző adalékokkal történő aktiválása kedvező hatást eredményez.

Kísérleteink során a különböző adalékok nyerskeverékbe való adagolásának hatását kohóban olvasztott klinkeren is kipróbáltuk.

A röntgen-fáziselemzés alapján a nátrium-klorid-adagolás gátolja a gehlenitképződést. A hozzáadott NaCl mennyiségét 3%-ra növelve az égetett anyagban egy új fázis, a  $C_{11}A_7CaCl_2$  jelenik meg. Ha az ugyanolyan összetételű keverékbe földpátot adagolunk, az új fázisok kialakulása hasonló módon megy végbe.

A  $CaF_2$ -ot tartalmazó nyerskeverékekben az égetés kezdeti fázisaiban nagy mennyiségű  $C_{12}A_7$  keletkezik, amely a hevítés során az  $Al_2O_3$ -dal reagálva kalcium-monoaluminátot alkot. A  $900$ – $1100^\circ C$  közötti hőmérséklet-tartományban a CA és a  $C_{12}A_7$  csúcsok intenzitásának egyidejű növekedése figyelhető meg. A  $CaF_2$  adalék jelenlétében a  $C_{12}A_7$  gyorsabban reagál az  $Al_2O_3$ -dal, így a kalcium-monoaluminát kialakulása is gyorsabb. A  $CaF_2$  adalék módosítja a szilikátos összetevő fázisösszetételét, részben gátolva ezzel a gehlenitképződést. Röntgen-fáziselemzéssel az égetett termékben egyidejűleg mutatható ki mind a gehlenit, mind a dikalcium-szilikát jelenléte. Kísérletileg kimutattuk, hogy 2%-nál nagyobb  $CaF_2$  adagolása esetén új fázisok keletkeznek: a  $C_{12}A_7CaF_2$ , valamint a  $C_2S$  ( $D = 2,73; 2,71$  és  $2,58 \text{ \AA}$ ).

Az adalék nélküli keverékekben a kalcium-monoaluminát nagyméretű, táblás kristályokban fordul elő. Az 1% NaCl, illetve  $CaF_2$  adalékot tartalmazó klinkerekben a CA-kristályok hosszúkas alakúak és méretük kisebb.

Az adalékos keverékekből előállított klinkerek ilyen jellegű kristályosodása, illetve fázisösszetételük kedvező változása javítja az aluminátcementek hidraulikus aktivitását. Ezt a feltételezést az előállított cementek fizikai-mechanikai tulajdonságainak vizsgálatával igazoltuk. A NaCl és  $CaF_2$  adalékos nyerskeverékekből készített cementek a GOSzT 969-61 szabvány előírásai szerint végzett fizikai-mechanikai vizsgálatának eredményeit az 1. táblázat mutatja.

A táblázatból megállapítható, hogy az adalék adagolása megnöveli a cement vízigényét, ugyanakkor a kötésidő jelentősen lerövidül. Viszont a NaCl adalék mennyiségének 2% vagy a  $CaF_2$  mennyiségének 1% fölé növelésekor erősen meggyorsul a kötés. Ez utóbbi esetben annyira gyorsan megköt a cementpép, hogy még vizsgálati próbatesteket sem lehet készíteni belőle.

Az adalékok hatása a cementek szilárdságában is tükröződik: a szilárdulás korai szakaszaiban a szilárdság növekszik. A vizsgált adalékokat tartalmazó keverékekből készített cementek utószilárdulása nemcsak gyors, hanem

A cementek fizikai-mechanikai tulajdonságai

Sorszám	Adalék, %	Fajlagos felület, cm <sup>2</sup> /g	Terülés, mm	V/C	Kötésidő, óra-perc		Szilárdság, MPa	
					kezdet	vége	1 nap	28 nap
1	nincs	3780	109	0,39	3–15	5–10	45,6	43,5
2	0,5% NaCl	3810	108	0,40	2–45	3–50	55,8	66,0
3	1% NaCl	3795	108	0,41	2–20	2–55	60,0	68,0
4	3% NaCl	3735	108	0,41	0–20	0–35	51,0	59,0
5	0,5% CaF <sub>2</sub>	3760	109	0,40	1–45	2–30	56,0	66,5
6	1% CaF <sub>2</sub>	3790	108	0,41	0–45	1–40	60,5	64,0
7	3% CaF <sub>2</sub>	3805	107	0,43	0–05	0–10	–	–

28 napos korig egyenletesen növekvő is. Az etaloncementnél megfigyelhető a jellegzetes szilárdságsökkenés, ami a NaCl és CaF<sub>2</sub> adalékot tartalmazóknál nem következik be.

Ez a jelenség, minden valószínűség szerint, a módosító adalékot tartalmazó cementek fázisösszetételében végbenemő kedvező változásokkal magyarázható. Az adalékolt cementekből hiányzik a C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>, továbbá a keletkező β-C<sub>2</sub>S a hidratáció későbbi szakaszában szintén hozzájárul a cementkő szerkezetének kedvező alakulásához.

Tehát vizsgálataink kimutatták, hogy a kálium-, nátrium- és kalcium-kloridoknak és -fluoridoknak a nyerskeverékbe való adagolása gyorsítja a klinkerásványok kiala-

kulását, és módosítja a lehűtött gehlenites olvadék fázisösszetételét. Megállapítottuk, hogy a lehűtött olvadék többfázisú, a gehlenit mellett dikalcium-szilikát-kristályok is kialakulnak.

A gehlenites olvadékok hűtési eljárása ugyancsak háttással van a fázisösszetételre. A módosított összetételű olvadékok gyors hűtésekor – egyrészt az üveges fázis mennyiségének növekedése, másrészt a belitfázis kialakulása következtében – csökken a gehlenit mennyisége.

#### Irodalom

- [1] Kuznyecova, T. V. – Talabér J.: Глинозёмистый цемент. Стройиздат, Москва, 1989. 266.

\* \* \*

## EMLEKÜLÉS

### Wolf Johanna építészmérnök

#### születésének 100. évfordulója alkalmából

2005. március 30. MTESZ Budai Székháza

Az emlékülés levezető elnöke: *Somogyi László* ny. miniszter  
Megemlékezők: *Tolnay Tibor* elnök-vezérigazgató, *Farkas István* ny. főosztályvezető, dr. habil. *Vámos Éva* főtanácsos, *Kvassay Tibor* ny. főosztályvezető, Dunaújváros főépítésze, *Székely László* főtanácsos, dr. *Kiss Jenő* ny. igazgató, dr. *Rudnyánszky Pál* egyesületi társelnök.

### WOLF JOHANNA építészmérnök

A 100 éve született Wolf Johanna emlékére rendezett emlékülés (szervezői: Szilikátipari Tudományos Egyesület, Építéstudományi Egyesület, Építőipari Vállalkozók Országos Szakszövetsége, Magyar Építő Rt., „Az építés fejlődéséért” Alapítvány) alkalmából az építőipar elismeréssel adózott több évtizedes kivitelezői munkásságának, amivel hozzájárult e szakma hírnevének erősítéséhez.

Wolf Johanna 1905. március 26-án született Budapesten. Egyetemi tanulmányait Budapesten, a Műszaki Egyetemen végezte, ahol 1929-ben építészmérnöki dip-

lomát szerzett. 1929-től a Ganz-gyár leányvállalatánál, a Magyar Építő Rt.-nél kezdett dolgozni. Részt vett a főváros újjáépítésében, majd 1947-ben a Magyar Gyárépítő Nemzeti Vállalat főmérnökévé nevezték ki. A 21. sz. ÁÉV-nél alakult nagyelemes előre gyártott vasbeton szerkezetek kivitelezésének irányítója volt mint a vállalat főmérnöke. Ezen időszakhoz tartozik az inotai, a diósgyőri stb. nagyberuházások megvalósítása, melyért több munkatársa Kossuth-díjat kapott.

1950 novemberétől Dunapentele-Dunaújváros építésének főmérnökévé, majd a 26. sz. Állami Építőipari Tröszt főmérnökévé nevezték ki.

1957-től a Nehézipari Minisztérium Bányászati Építő Vállalatának főmérnöke, nevéhez fűződik a 10 ezer bányászlakás egy éven belüli megvalósítása. A BÉV és jogutódainál, végül a Vegyész Vállalatnál 1968-ig dolgozott, nyugdíjazásáig. Az Országos Műszaki Fejlesztési Bizottság tanácsadó szakértőjeként tevékenykedett 1982-ig.

Eredményes munkáját, hasznos építőipari tevékenységét, kiemelkedő szaktudását és szervező-vezető egyéniségét számos állami kitüntetéssel ismerték el. Irányításával új építőipari, kivitelező szakgárda nevelődött és tevékenykedett.

Az építőipar legendás „mamájának” 100. születésnapjára emlékeztek egykori munkatársai, munkahelyi képviselői, a társadalmi szervezetek, szövetségek, a Budapesti Műszaki Egyetem képviselői.

Dr. Rudnyánszky Pál