



MIKOVINY SÁMUEL FÖLDTUDOMÁNYI DOKTORI ISKOLA

a doktori iskola vezetője: Dr. Lakatos István, egyetemi tanár, az MTA tagja

Tézisfüzet

**NÖVÉNYI PÓRUSKÉPZŐ ADALÉKOK HATÁSA AZ AGYAGTÉGLÁK  
ÖSSZETÉTELÉRE, MIKROSZERKEZETÉRE ÉS FIZIKAI  
TULAJDONSÁGAIRA**

**(THE EFFECT OF VEGETAL PORE-FORMING ADDITIVES ON THE  
COMPOSITION, MICROSTRUCTURE AND PHYSICAL PROPERTIES OF  
CLAY BRICKS)**

Kristály Ferenc

Ásvány- és Kőzettani Intézeti Tanszék, Ásványtani-Földtani Intézet  
Műszaki Földtudományi Kar  
Miskolci Egyetem

Témavezetők:

Dr. Sándor Szakáll  
Ásvány- és Kőzettani Intézeti Tanszék, Ásványtani-Földtani Intézet  
Műszaki Földtudományi Kar, Miskolci Egyetem

Dr. László A. Gömze  
Kerámia és Szilikátmérnöki Tanszék, Műszaki Anyagtudományi Kar, Miskolci Egyetem

**Miskolc, 2012**

## I. Bevezető, a doktori kutatás célkitűzései

Az agyagtéglák alapvető szükséges építőanyagok úgy a lakossági mint az ipari építkezések számára is. A modern téglaiipar kialakulásához a gyártási folyamatok elérhető energiakészlethez, növekvő minőségi követelményekhez és más építőanyagokkal való versenyképességhez történő illesztése vezetett. Az égetési folyamatok hőenergia igényének csökkentése mindig is elsődleges szempont, ezért számos kísérlet folyik éghető (hőtermelő) adalékanyagok felhasználására. Egy másik nagy fontossággal bíró szempont a hőszigetelés javítása, melyet a porozitás növelésével lehet leghatékonyabban elérni. Ilyen célokra ásványi (karbonátok, zeolitok, perlit) és szerves (növényi anyagok, petrolkocsz, műanyagok) pórusképző adalékokat alkalmaznak. A szerves adalékok megoldást hordoznak mind a hőenergia bevitelére, mind pedig a porozitás növelésére. Ezek alkalmazásával a nyílt (kapilláris) porozitás aránya is nő, ami kapilláris vízfelvételhez és vegyi málláshoz vezet. A mállás drasztikusan csökkenthető azonban ha a téglát megfelelő hőmérsékleten égetik ki, hogy jól kristályosodott mátrix alakuljon ki, minimális amorf anyag tartalommal. Az én doktori kutatásom célja a növényi adalékanyagok hatásának vizsgálata az agyag – adalék keverékek készítésére, milyen változások történnek az égetett keverékek ásványtani összetételében az adalékmentes agyaghoz képest és melyek a változásokért felelős reakciók, tényezők.

### Tégla-agyagok és jellemző összetételük

A téglaiiparban alkalmazott agyagokat közönséges vagy téglagyagnak ismerjük, magas kvarc, földpát ± karbonát (kalcit és dolomit) tartalommal (~50%) és változó muszkovit ± illit, kaolinit, klorit (klinoklór) és szemektit ± vermikulit tartalommal. A filloszilikát tartalom eloszlását tekintve a téglagyagok két nagy csoportját különíthetjük el: illites – kloritos alacsony karbonát tartalommal és illites – kaolinites közepes vagy magas karbonát tartalommal. A szemektitek illetve illit/szemektit közberétegzett változatok jelentős arányban társulnak (5-től 15 tömegszázalékgig). A kutatásomhoz két agyag változatát alkalmaztam: Tiszavassváriból származó illites-kloritos karbonátmentes agyag sárga (TV-Y) és kék (TV-B) változatát, valamint Mátraderescskéről származó karbonátdús illites-kaolinites/kloritos agyag sárga (MD-Y) és szürke (MD-B) változatát. A sárga változat az agyagtelepek fedőjének oxidált ( $Fe^{3+}$  tartalmú) rétege, míg a kék vagy szürke változat a mélyebben fekvő, szerves anyagot esetleg vas-szulfidokat is tartalmazó rétegei.

### Pórusképző adalékok, növényi anyagok mint adalékok

Pórusképző hatással rendelkező adalékok célirányos alkalmazása a téglaiiparban az 1960-as évektől kezdődött és az 1970-es években terjedt el. Az adalékok származását tekintve csoportosíthatjuk őket, mint ásványi – természetes (kalcit por, duzzasztott perlit), ásványi – szintetikus (rizspelyva hamu, azaz  $SiO_2$ ), szerves – növényi (fűrészpor, rizspelyva), szerves – szintetikus (petrolkocsz,

poliszintetikus aromás vegyületek) és szerves – ásványi (lignit). Policiklikus szintetikus aromás termékek (PVC, polisztirol, stb.) előállítása célzottan adalékanyagként az 1970-es években folyt. A növekvő előállítási költségek miatt azonban hamarosan újra a természetes forrású adalékok, mint a növényi anyagok kerültek előtérbe. A növényi anyagok széleskörű használata a történelmi időkben mint soványító anyag elterjedt volt, a XX. század második felében azonban mint műszaki anyagok kerültek ismét a téglaiipar figyelmébe. Általában ipari melléktermékek vagy hulladékok felhasználása a megszokott, az alacsony előállítási költségek végett. A kutatásomban a keverési folyamat és fizikai tulajdonságokra gyakorolt hatás szempontjából három csoport adalékait teszteltem: növényi anyagokat, mint fűrészpor (SD), napraforgó maghéj (SSH), és rizspelyva (RH); a szerves – szintetikus csoportból petrolkokszt (P), a szerves – ásványi csoportból pedig lignit (L). Az égetett keverékekre gyakorolt hatást csak a növényi anyagokon teszteltem, mivel a petrolkocszt és lignit előrejelezhetetlen és nagymértékű maradvány anyagot produkál az égetés során, így az agyagból származó ásványtani összetétel megállapítása valószínűtlen.

## **II. A kutatás során elvégzett vizsgálatok**

A kísérletek elvégzése előtt a nyersanyagokat egy sor általános ásványtani vizsgálatnak vettem alá. Az égetés során megfigyelt jelenségeket a nyersanyagok összetétele alapján magyarázom meg, ahol szükséges volt további kísérletekkel egészítettem ki a kutatást. Az égetett termékeket hasonló módszerekkel vizsgáltam, mint a nyersanyagok esetében. A következő vizsgálati módszereket alkalmaztam:

- röntgen-pordiffrakció (XRD) minden anyag esetében
- pásztázó elektronmikroszkópia (SEM) és energiadiszperzív spektrometria (EDS) a nyers növényi adalékok és égetett termékek esetében
- termikus elemzés (TA) szimultán differenciál termikus analízis (DTA), termogravimetria (TG) és derivatív termogravimetria (DTG) az agyagok, növényi adalékok és keverék minták esetében
- felszabaduló gázok elemzése (EGA) kvadrupol tömegspektrometriával (QMS) az agyagok és növényi adalékok esetében
- átesőfényes polarizációs optikai mikroszkópia a növényi anyagok és égetett keverékek esetében

A kutatás során alkalmazott kísérletek a következők voltak:

- keverékek előállítása 4 illetve 7 tömegszázalék adalék hozzáadásával, laboratóriumi Koller-járatban homogenizálva és laboratóriumi vákuum extrúderrel extrudálva

- a kísérleti minták méreteinek és tömegének meghatározása nyers, szárított, égetett és kapilláris vízfelvételi teszt utáni állapotban
- a kísérleti minták nyomószilárdságának meghatározása
- szakaszos égetési kísérlet a növényi anyagok lebomlásának vizsgálatára
- szakaszos égetési kísérlet az adalékmentes agyagokon az ásványok átalakulásainak meghatározására

A rögtön extrudálás után meghatározott méretek alapján a keverékek térfogattágulását figyeltem meg, mely agyagokként és adaléktípusként változó trendeket mutat. Jelentős térfogattágulást a növényi anyagok okoznak, legnagyobb mértékben a napraforgó maghéj, utána a fűrészpor és legkisebb mértékben a rizspelyva. A pórusosságot nyílt pórusok jellemzik, a magas kapillaritás kialakulása végett. A magas kapillaritás az alakadás során fellépő, extrudercsavar okozta részecske orientáció révén alakul ki, mely a száradás és égetés során fellépő zsugorodás végett nyílt folytonos hézagokat eredményez. A nyomószilárdság változása nagyrészt a térfogattágulás trendjének fordítottját mutatja.

#### Az agyagok jellemzése

Az agyagok mennyiségi ásványtani összetételét XRD-vel határoztam meg, Le Bail féle profilillesztéses eljárással (FPM, a *DiffraPlus* EVA-ban) és Rietveld-illesztés alkalmazásával (*DiffraPlus* TOPAS). Az alkotókat az ICDD PDF-2(2005) adatbázisán Search/Match algoritmussal végrehajtott kereséssel azonosítottam. Az amorf anyag tartalmát a Rietveld-illesztés során meghatározott kristályossági fok meghatározásával becsültem, két amorf púp illesztésével az illit/szmektit típusú anyagokra (~12Å) és a kovadomináns anyagokra (3,3Å). Ez az eljárás egyszerűbbnek bizonyult, mint a belső standardos eljárás, mivel az illit/azmektit típusú anyagok szerkezetét nem lehet vagy nehéz Rietveld-illesztéssel modellezni. A TV agyagok esetében egy folytonos muszkovit – szericit – illit mállási sort tapasztaltam melyhez jól kristályos klorit társul. A MD agyagok esetében jelentősebb illit/szmektit tartalmat, pár százaléknyi kaolinitet és 15 tömegszázalék kalcit + dolomitot találtam. Minden agyag esetében az albit mennyisége jelentősebb a káliföldpáténál és az anortitos plagioklászokénál. Az agyagásványok típusának pontos meghatározását ülepítéssel szeparált <2µm szemcseméretű frakción végeztem, orientált preparátumok légszáraz, etilén-glikollal duzzasztott, 350°C-ra illetve 550°C-ra hevített állapotban. A kloritot mint klinoklórnt azonosítottam, egy Mg-os és egy Fe-dús változatban. Nem szabályos illit/szmektit minden agyag esetében megjelenik, nagyobb arányban az MD agyagokban. Annak ellenére, hogy a kaolinit aránya dominánsnak tűnik, az 560°C-ra hevített orientált preparátum jelentős klorit maradvány csúcsot mutat és a Rietveld-illesztés is klinoklórnt jelzett nagyobb mennyiségben.

Az agyagok termikus vizsgálatát minden esetben elvégeztem, a szerves anyag tartalmát a TG görbe 250°C – 450°C szakasza alapján számolva ~1 tömegszázalékot kaptam a TV agyagokra, és ~3 tömegszázalékot a az MD agyagokra. Az illit két fontos OH-vesztési reakciót mutat, ~540°C és ~800°C körüli hőmérsékleteken, ezekkel a reakciókkal átfednek a karbonátbomlási reakciók az MD agyagokban. Az MD agyagok ugyanakkor jelentősebb klinoklór ( $\pm$  kaolinit) OH-vesztési reakciót mutat az 580°C – 600°C tartományban.

Az EGA-QMS elemzés CO<sub>2</sub> fejlődést mutatott a 250°C – 450°C tartományban és jelentős H<sub>2</sub>O és OH felszabadulást ~300°C-tól kezdődően, a 750°C – 790°C tartományban csúcsosodva, ami az illit második OH-vesztési reakciójának felel meg. A karbonátok bomlása megtörténik <850°C hőmérsékleteken, amint ezt a CO<sub>2</sub> fejlődés csúcsai jelzik, és szilárdfázisú reakciók lejátszódása idézi elő a karbonátbomlás hőmérsékletének csökkenését.

Az XRD, TA és EGA eredmények alapján összeállítottam a szakaszos égetési kísérletet, amely ~1g hevítését jelenti 560°C, 740°C, 780°C és 950°C a TV agyagok esetében, valamint 560°C, 720°C és 920°C az MD agyagok esetében (félórás hőtartási időkkkel). Minden égetési szakasz után XRD felvételt készítettem a kísérlet folytatása előtt.

#### Adalékanyagok jellemzése

Növényi anyagok szemcséit epoxy-gyantába ágyaztam, hogy vágott és polírozott felületeket hozzak létre. A szemcsék szövetszerkezetét és kémiai összetételét SEM és EDS módszerekkel jellemeztem. A vizsgálatok alapján 3 külön csoportba sorolom a növényi mintáimat: SD szálás-rostos Ca, Mg és K tartalommal, SSH szivacszerű, külső K-ban gazdag kéreggel és RH lyukacsos szerkezetű magas Si tartalommal. Az optikai mikroszkópia révén meg tudtam állapítani a növényi rostok kristályos természetét és hogy a szemcsékben való rendeződésük polikristályos góccokat hoz létre.

Az XRD vizsgálatok rosszul kristályos cellulóz jelenlétét mutatták ki minden növényi anyag esetében. Az általam végzett XRD mérések eredményeit (csúcspozíció, intenzitás-arányok) a szakirodalmi forrásokkal összevetve, az  $\alpha$ -cellulóz jelenléte bizonyossággal megállapítható.

A TA úgyszintén hasonló reakciókat adott a különböző növényi anyagokra, erős endoterm reakcióval az adszorbeált H<sub>2</sub>O tartományában és több átfedő exoterm csúccsal a 220°C – 500°C tartományban. Az exoterm reakciókat cellulóz polimorf módosulatok és lignit oxidációjának tulajdonítom. Dekonvolúcióval szétválasztott DTA csúcs meghatározás alapján 3 exoterm és 3 endoterm reakció átfedését tártam fel. Két nagyobb exoterm csúcsot találtam: a 310°C – 350°C tartományban a cellulóz láncok depolimerizációja, a 450°C – 490°C tartományban pedig a teljes szerves tartalom oxidációja (kiégése). Egy jelentősebb endoterm csúcs a második exotermet követően a szerves rostok ásványi tartalmának a kristályosodását – szerkezeti átrendeződését mutatja (a pirolízis lehetőségét kizártam, mivel az 5mg anyag teljes oxidációjához elegendő O<sub>2</sub>

található a kemence statikus levegő atmoszférájában és az égetési maradék színtelen üvegszerű anyag).

A TA mérések hevítési maradékain végzett XRD mérések segítettek megérteni a növényi maradványok összetételét/temészetét: amorf  $\text{SiO}_2$  anyag minden növényi maradványban jelen van, de a RH kizárólag opálszerű  $\text{SiO}_2$  alkotja. Az SD maradványaiban jelentős kvarc és K-Ca-Al szilikát képződését figyeltem meg, míg a SSH csak a K-(Ca-Al) szilikátot tartalmazza mint kristályos anyagot.

Az EGA során a  $\text{CO}_2$  fejlődését a korábban mért DTA csúcsok hőmérsékleteinél tapasztaltam,  $\text{H}_2\text{O}$  és  $\text{OH}^-$  fejlődést csak az első exoterm esetében figyelve meg. Kéntartalmú gázok fejlődését nem tapasztaltam.

A szakaszos égetési kísérletet keverék mintákon végeztem, a növényi anyagok bomlási hőmérsékletének csúcserékén hevítve az anyagokat, amelyekből vékonycsiszolatot készítettem polarizációs optikai mikroszkópiai vizsgálatokra. Az egyes növényi anyagokra jellemzően eltérő módon történik a termikus átalakulás. A RH már  $\sim 250^\circ\text{C}$ -on amorf maradványt ad, mely magasabb hőmérsékleten üvegessé válik, és morfológiáját, méreteit nem változtatja, mindvégig amorf anyagként viselkedik. A SD  $>350^\circ\text{C}$  oxidálódik, vékony csövecskéket hagyva maga után, némi kristályos jelleget megőrizve, melyet az ásványi maradványok egy része is átörököl. A SSH úgyszintén  $>300^\circ\text{C}$  hőmérsékleten oxidálódik, a gyűrűs maradványok megőrzik az eredeti szemcse alakját/görbületeit de közben  $\sim 80\%$ -ot zsugorodnak kiterjedésükben és  $>90\%$ -ot térfogatukban.

A SEM és EDS a  $900^\circ\text{C}$ -on égetett keverékek esetében kimutatták hogy a maradványok képződési aránya és a maradványok jellege növényi anyagtól függő. A szerves anyagban megfigyelt kationokat találjuk a maradványok anyagában is. A SD szemcsék az eredeti rostos szerkezet megtartásával csöves maradványokat alkotnak vékony ( $<0.1\mu\text{m}$ ) falú egyéni tubusok által. A SSH vékony lemez vagy fólia szerű maradványokat képez, míg a héj külső kemény része mély lenyomatot alakít ki a pórus falán. A RH rácsszerű, lyukacsos  $\text{SiO}_2$  anyagú falakból összeálló maradványokat alkot, melyek felületeit hártavékony lemezek borítják (az eredeti morfológia megtartásával).

Az égetett termékek jellemzése

Az égetett keverék mintákat XRD, SEM és EDS mérésekkel vizsgáltam. Az XRD méréseket két szakaszban végeztem: első lépésben rutinszerű méréseken megfigyeltem a lehetséges különbségeket az egyes anyagokhoz tartozó sorozatokon belül, míg a második lépésben a 7 tömegszázalék növényi anyagot tartalmazó keverékek összetételét vizsgáltam részletesen. Az első lépésben nem találtam eltéréseket az alkotó ásványok – kristályos komponensek – szintjén, ezek milyensége nem függ az adalék típusától. A második lépésben belső standardként  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -ot használva teljes mennyiségi

vizsgálathoz készítettem méréseket. Az adalékmentes agyagokból 3 mintát vizsgáltam, 3 eltérő próbatestből, hogy a keverékek homogenitását is megállapítsam. Az XRD mérésekkel meghatározott alkotók meglétét a mintákban ellenőriztem SEM és EDS mérésekkel is, a kapott kémiai összetételeket azonban főként a meghatározott ásványok keverékeinek lehet értelmezni. SEM és EDS vizsgálatok révén reakciókoronák, övek, valamint diffúziót és átkristályosodást bizonyító szövetek is előkerültek. A TV agyagokban a szakaszos égetési kísérleteknek megfelelően K-földpátok képződtek, valamint egy spinel-szerkezet szerű komponens is képződött. Az MD agyagok esetében gehlenit – diopszid – anortit keverék képződött. Ugyanakkor jelentős mennyiségű amorf anyag tartalmat is tapasztaltam (~25wt% for TV-B, ~30wt% for MD-B), mely alacsonyabb a keverék minták esetében, mint az adaléknélküli agyagok esetében.

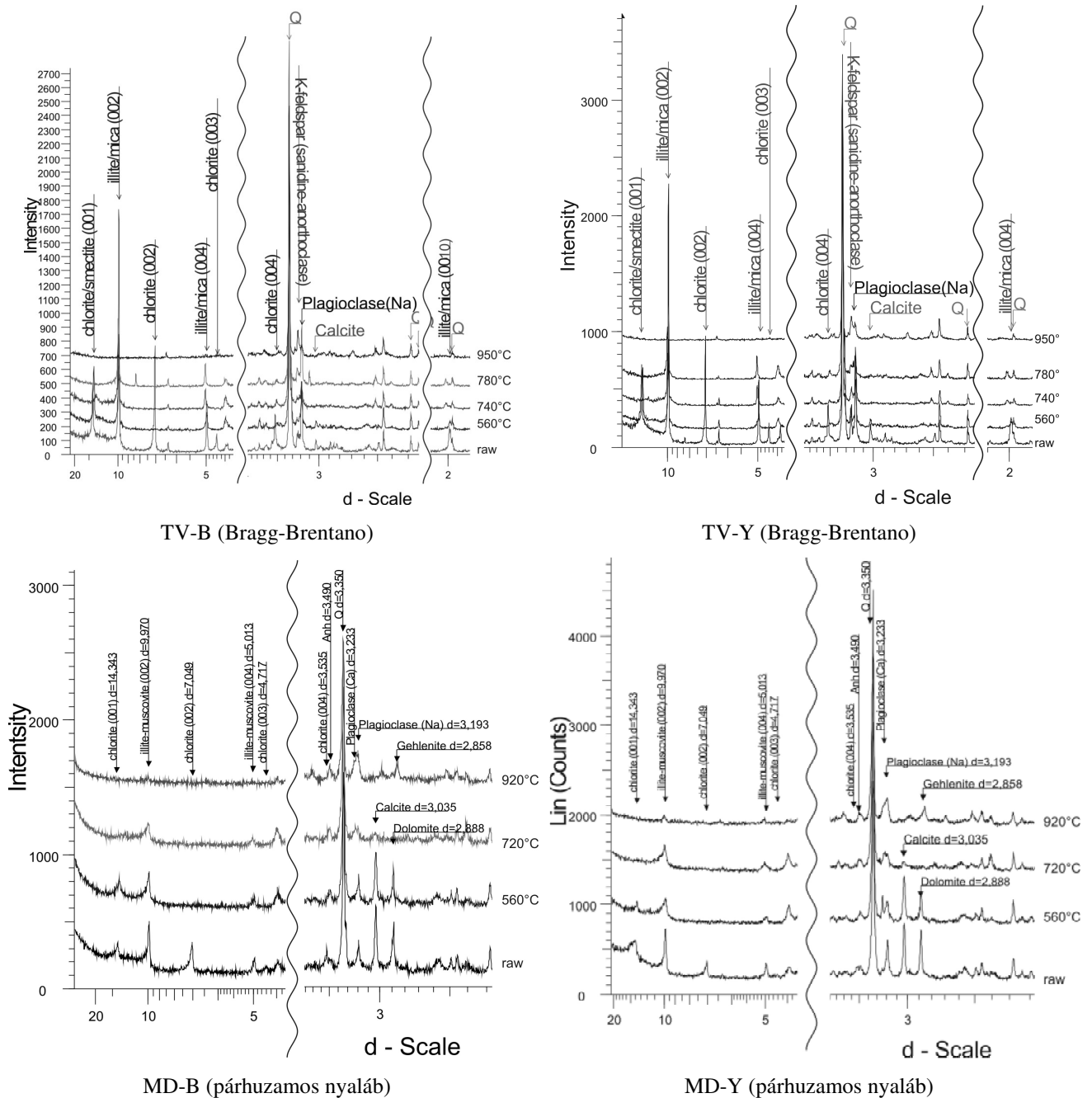
### III. A PhD kutatás új tudományos eredményi

Az agyagok és égetett termékek ásványtani összetétele

A vizsgálati eredményeim alapján a muszkovit – szericit – illit mállási sor megléte az agyagokban jelentősen befolyásolja az égetés során kikristályosodó alkotók típusát, milyenségét. Ehhez a tématerülethez kapcsolódó újszerű eredményeim az alábbiakban foglalom össze:

**1.** Az agyagok >45 $\mu$ m, 45-2 $\mu$ m és <2 $\mu$ m szemcseméret tartományainak XRD vizsgálata, valamint a TA és EGA vizsgálatok eredményei alátámasztják a csillámszerű anyagok jelenlétét, melyek kizsztatlmérete a szemcseméret tartomány csökkenésével csökken – ezt a folytonos sort nevezem **muszkovit – szericit – illit mállási sornak** – (XRD alapján) mely folytonos H<sub>2</sub>O felszabadulást ad a >350°C-tól ~800°C-ig (EGA) és endoterm reakció(ka)t ad (DTA)

**a.** Amennyiben sem kalcitot sem dolomitot nem tartalmaz az agyag, úgy ez a csillámszerű anyag K-földpáttá, spinel-szerű komponensekké és amorf anyaggá alakul át; ha Ca és Mg kellő mennyiségben elérhető, úgy gehlenit, akermanit, diopszid és anortit kristályosodása (is) végbemehet (Fig 1).



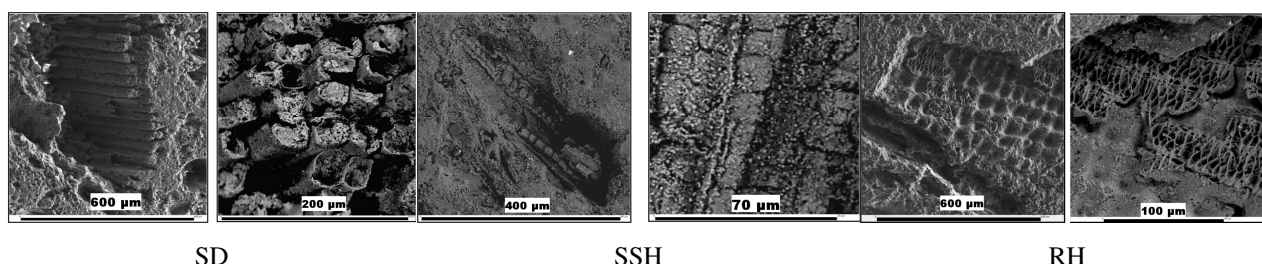
**Fig 1. A szakaszos égetési kísérletek mintáinak XRD felvételei különböző hőmérsékleten.**

**b.** a fentebb említett csillámszerű anyag jelenlétében (dehidratált kaolinit vagy smektithez hasonlóan) a karbonátok jelentősen alacsonyabb hőmérsékleten bomlanak szilárd-fázisú reakciók révén, mint az elméleti bomlási hőmérsékletük, amint ezt az MD agyag szakaszos égetési kísérlete és EGA vizsgálata is bizonyítja, amorf vagy nanokristályos szilikátokat hozva létre, melyek magasabb hőmérsékleten tovább vagy átkristályosodnak (a szakaszos égetési kísérletek alapján)

A növényi anyagokat illetően, a szövet-szerkezeti átalakulásokat elsőként figyeltem meg direkt módszerrel, valamint a bomlási reakciókat a téglaiipari kutatásokban elsőként fejtettem meg részletesen.



2. XRD, TA és mikroszkópia segítségével kimutattam, hogy minden vizsgált növényi anyag fő alkotója kristályos cellulóz. Az oxidációs reakciók megegyeznek a különböző anyagokban, de azok pontos hőmérsékletét a szervesetlen (ásványi) anyag tartalom befolyásolja. A DTA görbék segítségével **hőmérséklet-különbségi görbéket** alkottam néhány keverék esetére, ugyanazon a hőmérsékleten leolvastva az adalékmentes agyag és a keverék mintában lévő hőmérsékletet és ezeket összevetve. **Ezáltal kimutattam, hogy a keverék mintákban az égetés során a hőmérséklet jelentősen magasabb, mint az adalék nélküli mintákban. A kutatásom egyik legfontosabb eredménye, hogy megállapítottam: a növényi anyagok nem alkotnak a szemcseméretüknek 100%-ban megfelelő pórustérfogatot, és a növényi anyag típusára jellemző méretű, mennyiségű és morfológiájú maradványokat hoznak létre (Fig 2).**



SD SSH RH  
Fig 2. Égetett keverék mintákban megfigyelt növényi maradványok BSE felvételei

- a. A dekonvolúcióval szétválasztott DTA csúcsmeghatározás további részleteket tárt fel az átalakulási reakciókból: a szerves anyagok oxidációja után, a szervesetlen maradványok szerkezetileg átrendeződnek és kikristályosodnak, endoterm reakciót adva, melyet elfed az exoterm reakció; a DTA görbe alapján a felszabaduló hő mennyisége a SSH>SD>RH sorrendnek megfelelően csökken
- b. Mikroszkópi és mikrokémiai módszerekkel megállapítottam hogy a növényi anyagok szervesetlen tartalommal is rendelkeznek, alacsony Ca, Mg és K a SD-ban, magas K a SSH-ban, és magas Si a RH-ban; ugyanakkor meg tudtam határozni ezen elemek dúsulási helyét a növényi anyagok szerkezetében
- c. Megállapítottam, hogy a TA esetében megfigyelt és XRD-vel megvizsgált növényi anyag maradványok a keverék mintákban is képződnek, a kiindulási növényi szerkezet megtartásával annak helyettesítésével, tehát a pórusképző tulajdonságuk az ásványi/szervesetlen tartalmukkal fordítottan arányos, melynek tartalmát a TG segítségével könnyen meghatározhatjuk.
3. A keverék mintákon elvégzett TA kimutatta, hogy a SSH ia TV-B-ban a többi növényi adaléktól eltérően viselkedik: a növényi anyag exoterm csúcsai kisebbek mint az elvárt értékek és ugyancsak kisebb a második illit OH-vesztési csúcs is (~780°C). **Ezt a SSH szemcsék szivacszerű szerkezetével magyarázom, mely katalizálja az agyagásványok vízvesztését, elszívó közeg a H<sub>2</sub>O (és OH) számára a filloszilikát lemezek szerkezetéből**, ezáltal nagyobb OH-vesztést idézve elő az első reakcióban (~560°C) amely viszont csökkenti a SSH DTA csúcsinak magasságát (a megváltozó exoterm/endoterm arányok végett). Mivel az MD-B agyagban az illit-szericit

(csillámszerű)komponens mennyisége alacsonyabb, ezt a jelenséget nem észleljük, és a klinoklór OH-vestése nem annyira befolyásolt, mint az illit és hasonló ásványok esetében.

4. A keverék minták alakadásnál (extrudálásnál) való viselkedése kapcsolatba hozható az agyagok ásványtani összetételével valamint a növényi anyag szemcséinek szerkezetével - összetételével. A legfontosabb meghatározott jelenség a térfogatágulás: feszültség-levezető reakció egy plasztikusan deformált rendszerben. **A DTA csúcsok alapján meghatározott cellulóz mennyisége egyenes arányú összefüggésben van a tágulás mértékével, amely az adalékok mennyiségének növelésével is növekszik** (Fig 3). A cellulóz tartalom túlmenően három másik befolyásoló tényezőt sikerült azonosítani:

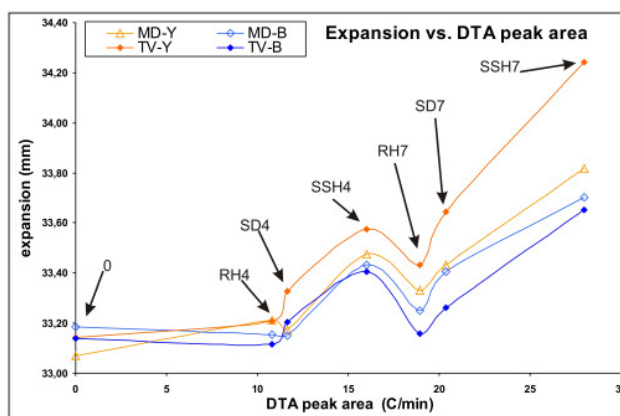


Fig 3. Az összefüggések a szerves adalékok típusa, mennyisége, cellulóz tartalma és extrudálás utáni térfogatágulása között (4=4 tömegszázalék, 7=7 tömegszázalék)

a. A teljes nem-plasztikus (tnp) alkotók mennyisége az agyagokban – muszkovitot is beleértve – (XRD által meghatározva) jelentős befolyásoló tényezőnek bizonyult: **a legnagyobb tágulást a TV-Y agyag adta 68 tömegszázalék tnp-vel, majd a TV-B agyag 62 tömegszázalék tnp-vel és az MD-Y agyag 63 tömegszázalék tnp-vel , végül pedig az MD-B agyag 60 tömegszázalék tnp-vel.**

b. A cellulóz tartalom túlmenően a növényi anyagok rugalmasságát a szövetszerkezetük és kémiai összetételük is befolyásolja. **A szivacszerű SSH szemcsék, zárt mikropórusokkal, a legnagyobb tágulást idézik elő, míg a szálalás – rostos SD szemcsék alacsonyabb tágulást adnak végül a lapos, lyukacsos RH szemcsék adják a legkisebb tágulást** (Fig 3).

c. **Az RH szemcsék magas Si tartalma erősíti, szilárdítja a szemcsék szerkezetét, ezért az sokkal kevésbé lesz érzékeny az összenyomásra vagy kirugózásra.** Ezt a megfigyelést alátámasztja a tény, hogy az optikai mikroszkópiai megfigyelések esetében a RH szemcsék körül volt a legkevésbé repedezett a mátrix.

5. Az égetett termékek fizikai tulajdonságai, mint nyomószilárdság és pórusosság, ugyancsak az adalék típusától és mennyiségétől függő változásokat mutatnak. **A pórusosság a vízfelvétel**

tesztjének megfelelően csak nyílt, kapillaris pórusosság. A nyomószilárdság változását több tényező határozza meg:

a. Az adalékok hatását tekintve, a legkisebb nyomószilárdság a legnagyobb tágulást szenvedett minták esetében tapasztalható.

b. A nyers agyagok ásványtani összetételét tekintve, a nyomószilárdság növekedése figyelhető meg a Ca- és Mg-tartalom növekedésével – jelen esetben az MD agyagokra – amikor is egy erős jól kristályos gehlenit-akermanit és diopszid – anortit mátrix képződik.

c. Az előző megfigyelésekből azt a következtetést vontam le hogy a Ca-Mg szilikátok alkotta mátrix erősebb/szilárdabb mint a K-földpát és spinel-szerű komponensek alkotta mátrix (Fig 4).

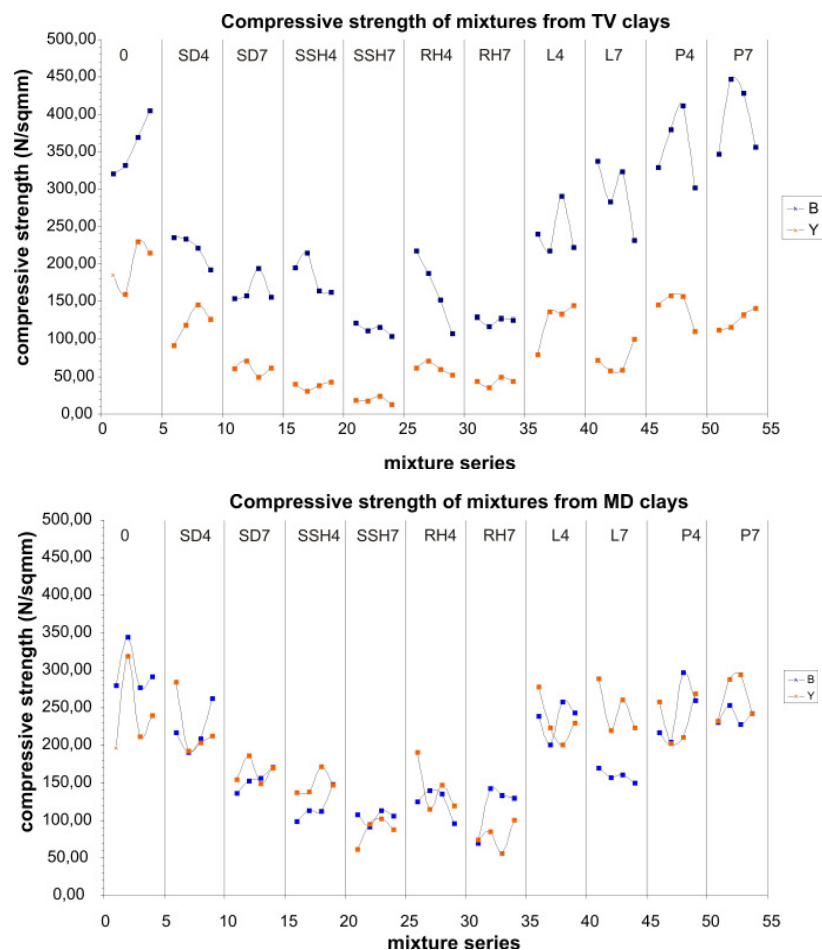


Fig 4. Uniaxiális nyomószilárdság az égetett keverék próbatesten (kékkel a "B" agyagok, narancssárgával a "Y" agyagok).

6. Az égetett keverékek ásványtanát a növényi adalékok az amorf tartalom csökkentése révén befolyásolják, mely főleg a TV agyagok esetében szembetűnő.

a. a RH magas Si tartalmának köszönhetően ami jelentős amorf SiO<sub>2</sub> maradványokat hoz létre, a RH-t tartalmazó keverékek amorf anyag tartalma magasabb mint a többi növényi adalékot tartalmazó keveréké

b. A Rietveld-illesztéses eljárással az égetés során kristályosodó kvarc tartalmat sikerült azonosítani, mivel semmilyen műszer-hozzájárulás, textúra vagy mintakonvolúció korrigálása segítségével nem sikerült egyetlen kvarc szerkezettel illeszteni a minták kvarc tartalmát. **Ezt a kvarcot nanokvarcnak neveztem a <100nm átlagos krisztallitméretből adódóan, és az égetett agyagtéglák ásványtanában a “Quartz2” nevet adtam neki** (a nyersanyagok kvarctartalmához viszonyított másodlagos eredetét jelölve).

#### **IV. A doktori értekezés anyagához kapcsolódó szakmai közlemények**

##### *Konferencia absztraktok és bővített absztraktok*

**Kristály F.**, Zajzon N. (2007): Behaviour of organic pore-forming additives in traditional clay-bricks: effects on mineralogy and microstructure. 6<sup>th</sup> International Conference of PhD Students, Natural Sciences section. pp. 65-70

**Kristály F.**, Zajzon N. (2007): Clay-brick fabrication and metasomatic processes, a comparison of natural to synthetic mineral transformation reactions. 6<sup>th</sup> International Conference of PhD Students, Natural Sciences section. pp. 71-76

Gömze, A..L. & **Kristály, F.** (2009): Stages of transformation of vegetal additive materials upon clay mixture firing. XIV International Clay Conference Book of Abstracts, Vol 1. p 116

Kocserha, I. Gömze, A. L. & **Kristály, F.** (2009): Effects of Extruder Head's Geometry on Properties of Extruded Clay Products. <http://fold1.ftt.uni-miskolc.hu/pdf/091011.pdf>

**Kristály, F.** & Gömze, A..L. (2009): The transformation of added vegetal waste materials during clay brick firing. <http://fold1.ftt.uni-miskolc.hu/pdf/091012.pdf>

**Kristály, F.** & Kocserha, I. (2009): Correlations between combustion type additives and expansion after extrusion of clay bricks. <http://fold1.ftt.uni-miskolc.hu/pdf/091013.pdf>

##### *Tudományos publikációk szakmai folyóiratokban*

**Kristály F.** & Gömze A. L. (2008): Remnants of organic pore-forming additives in conventional clay brick materials: Optical Microscopy and Scanning Electron Microscopy study. *Építőanyag*, 2008/2, pp. 34-38.

Kocserha I. Gömze A. L. **Kristály F.** (2010): Effects of Extruder Head's Geometry on Properties of Extruded Clay Products. *Materials Science Forum* Vol. 659, pp 499-504

**Kristály, F.**, Gömze, A..L. & Papp, I. (2010): The transformation of added vegetal waste materials during clay brick firing. *Materials Science Forum* Vol. 659, pp 37-42

**Kristály, F.** & Kocserha, I. (2010): Correlations between combustion type additives and expansion after extrusion of clay bricks. *Materials Science Forum* Vol. 659, pp 43-48

- Kristály F.**, Kelemen É., Rózsa P., Nyilas I. & Papp I. (2011): Mineralogical investigations of medieval brick samples from Békés county (SE Hungary). *Archeometr*, 54/2, pp 250-266. (IF: 1.53)
- Kristály F** (2011) Agyagos kőzetek ásványtani összetétele (Szenterzsébet, téglá- és cserépgyár agyagbányája valamint Doborka, temesztit szelvény). *Kincsünk, a környezetünk-Föld- és Környezettudományi Terepi-Tavaszi Egyetem Dél-Erdélybe 2011. Április 28-Május 3. Terepgyakorlat vezető & Oktatási Segédanyag*. ISSN 1843-3368. Top Invest Kft, Székelyudvarhely, pp.55-60
- Kristály F** (2011) Investigations on the Pottery Firing Kiln and some Pottery Samples from Odorheiu Secuiesc-Alsólok . *Drehscheibentöpferei im Barbaricum: Technologietransfer und Professionalisierung eines Handwerks am Rande des Römischen Imperiums Akten der Internationalen Tagung in Bonn vom 11. bis 14. Juni 2009* Vor- und Frühgeschichtliche Archäologie Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, ISBN 3-936490-13-9 pp. 457-462 (*Appendix to Zsolt Körösfői, András Sófalvi, Zsolt Nyárádi: Töpferöfen in der Siedlung der Sântana de Mureș-Černjachov-Kultur in Odorheiu Secuiesc-Alsólok, Siebenbürgen, same volume, pp. 445-456*)