



A kötőanyagrendszerek fejlődése és tulajdonságai az ókortól napjainkig

Dr. rer. nat. Pintér Farkas

Kötőanyagok

„Olyan anyagok, amelyek kémiai vagy fizikai folyamatok hatására képesek folyékony vagy pépszerű állapotból szilárd állapotba átalakulni, szilárdságukat fokozni és ezáltal a hozzájuk kevert szilárd adalékanyagokat összeragasztani.”

(Balázs Gy.: Építőanyagok és kémia, 1988)

A legfontosabb szervesetlen kötőanyagok osztályozása

Kötőanyagok							
<i>nem hidraulikus ~</i>				<i>hidraulikus ~</i>			
<u>Mész</u>		<u>Gipsz/Anhidrit</u>		<u>szilikát alapú</u>			<u>aluminát alapú</u>
oltatlan mész		oltott mész				PC-klinker	
darabos mész	őrölt mész	mészhidrátpor	oltott mész	gipsz kötőanyag		anhidrit kötőanyag	
				magnéziacement (Sorel cement)			
				természetes hidraulikus mész (NHL)		natúr cement (románcement)	
				homogén portlandcementek (CEM I)		heterogén portlandcementek (CEM II-V)	
				aluminátcementek (bauxit cement)			

Habarcsc

Kötőanyagból (adalékszerekből) és **adalékanyag**ból álló mesterséges építőanyag, amely levegő és/vagy víz hatására/alatt (vagy egyéb kémiai reakció következtében) megköt.

1: **mész, hidraulikus mész, cement, gipsz, stb.**

2a: szervetlen: puccolános, látent hidraulikus anyagok-pótlékok (trassz, téglalörlemény, kohósalak, pernye, stb.)

2b: szerves: kazein, növényi szár, stb.

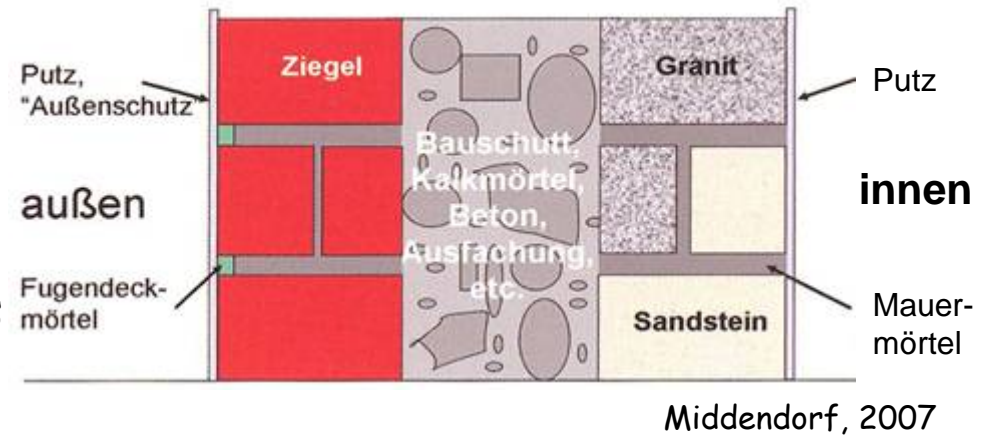
3: homok, kavics, stb. (inert fázisok)

4: pórusok



Habarcok-vakolatok főbb típusai

1. Falazóhabarcs (fugázó habarcs)
2. Vakolóhabarcs (bel-, kültéri)
3. Esztrichhabarcs (padlózat)
4. Kőkiegészítő (restaurátor) habarcs
5. Injektáló habarcs



Habarcok-vakolatok funkciói

1. Kötőanyag („ragasztó”) a téglá, kő, stb. között
2. Védelem (nedvesség, páradiffúzió, károsító sók, stb.)
3. Megjelenés, esztétika (festékrétegek hordozófelülete, színezett vakolatok, stb.)

Az ásványi kötőanyag-rendszerek fejlődésének áttekintése (neolitikum - 20. szd.)

Kr.e. 12000 - Mészégetés nyomai kisázsiai barlangokban (a mészfelhasználás első, tudatos nyomai?)

Kr. e. 7000-6000 - Legkorábbi nyomok. Yiftah El , Izrael: esztrich (180m²)

Kr.e. 7000-6000 - Vályogvakolatok, mészvakolatok nyomai (Anatólia, Szíria, Sínai-fsz., stb.)

Kr.e. 3500 - többrétegű mészvakolatok (Anshan, Irán)



Ókor

Kr.e. 1400-1200 - 1:1-arányú kvarchomokos mészvakolatok (Timna, Egyiptom)

- gipszvakolatok elterjedése Egyiptomban
- egyiptomi piramisok - „geopolimer beton”-teória (= alkáliaktivált alumíniumszilikát-kötőanyag)

Kr.e. 7. szd. - mészhabarcsok hidraulikus tulajdonságokkal
(vízvezetékek, ciszternák) Hellén Birodalom

Kr.e. 4-3. szd. - római habarcs („beton”) mit hidraulikus tulajdonságokkal
- opus caementitium

Kr.e. 2. szd. - puccolános habarcsok széleskörű elterjedése → kikötői
építkezések

Kr.u. 76 - Pantheon, Róma

Későrómai - Bizánci Birodalom - (hidraulikus) tégláőrleményes habarcsok



Római vízvezeték, Segovia



Pantheon, Róma

Középkor - reneszánsz - barokk

Az Oszmán Birodalom kivételével a bizánci-római hidraulikus habarcstechnológiák nem vagy csak elvétve öröklődnek tovább a középkorba

Középkor: általánosságban elterjedtek a légmeszek és gipsz kötőanyagok, helyenként azonban fellelhetőek puccolános meszek vagy gyengén hidraulikus meszek (agyagos meszek) is

Reneszánsz - barokk: olasz mesterek (Alberti, Martini, Palladio): visszatérés a puccolános római technológiákhoz



18 - 20 szd.: természetes hidraulikus mész, natúrcement, portlandcement

1756 - John Smeaton - Eddystone lighthouse; hidraulikus mész (NHL) előállítása agyagos mészkőből

1796 - James Parker - románcement (natúrcement, márga)

1756-1855 - hidraulikus kötőanyagok egyre javuló tulajdonságokkal (Vicat, Descotils, John et al.), kísérletek, kémiai analízis

1824 - Joseph Aspdin Patent no. 5022: „Portland cement” -> valójában NHL

1843 - William Aspdin, I.C. Johnston - magas hőmérsékletű cement (első portlandcement): kötőanyag fizikai paramétereinek drasztikus javulása



20. szd. modern portlandcement (szürkecement)

1878 - forgó kemence - ipari előállítás, magas hőmérsékleten

1890 - gipsz, mint kötésslassító

1920-as évektől PC-habarcok-betonok gyors terjedése,
de

történeti környezetben gyakran nem megfelelő anyag -> kiterjedt károsodások



20. szd. vége - 21. szd.:

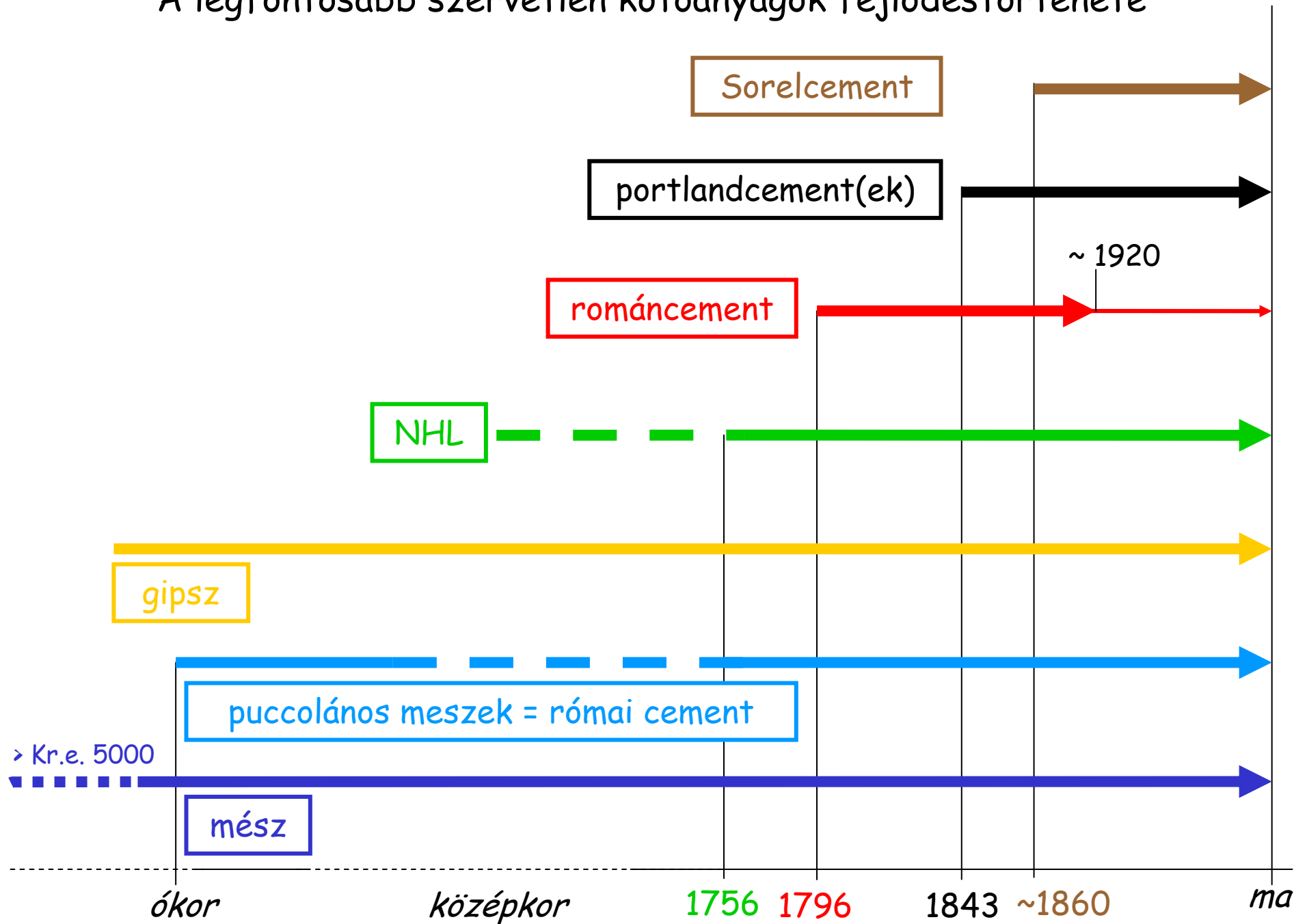
Történeti építőanyagok és technológiák „új reneszánsza”

(NHL, románcement, mész)

&

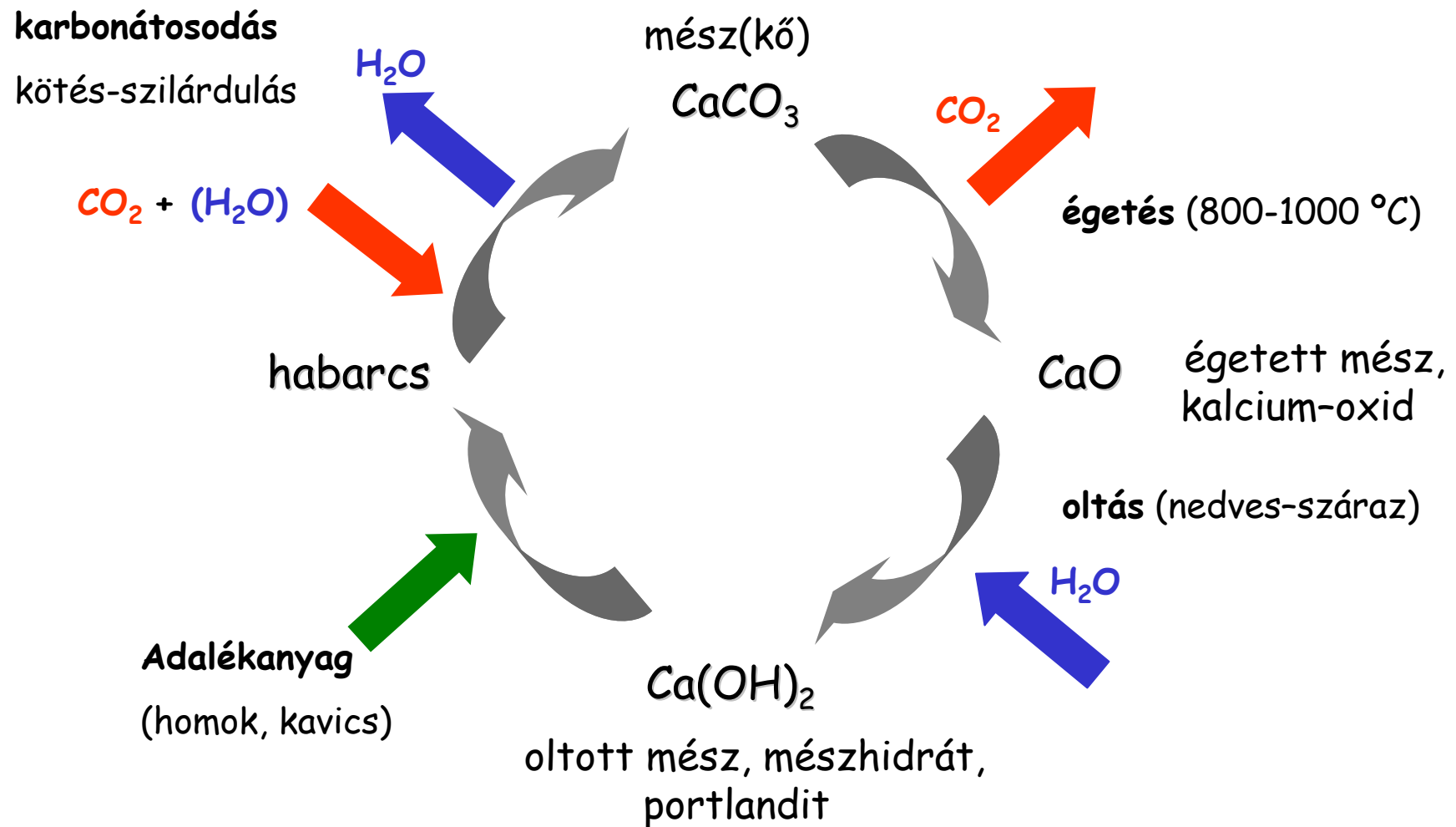
Ipari cementgyártás -> új kihívások: ökológiai problémák, gazdaságosság új technológiák, speciális cementek, „zöld cement”

A legfontosabb szervesetlen kötőanyagok fejlődéstörténete

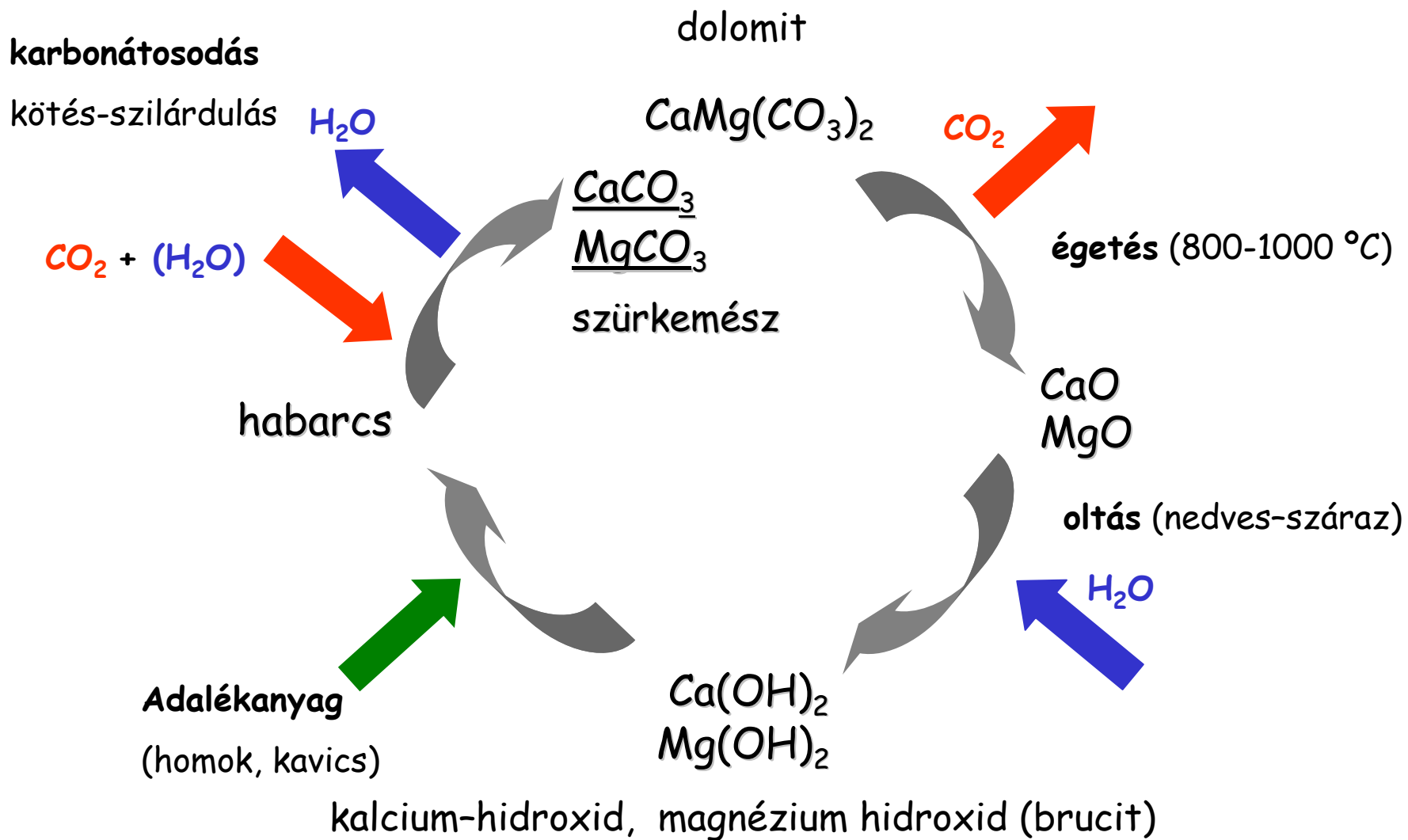


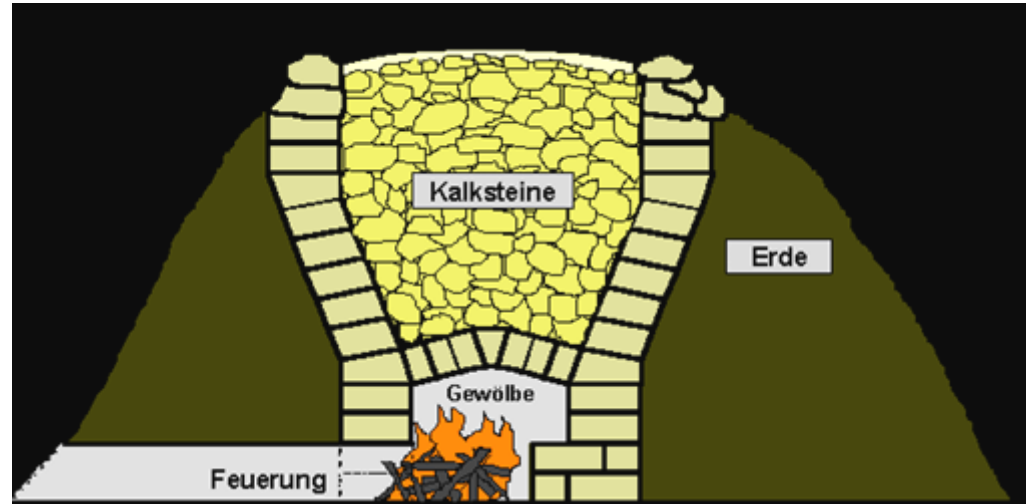
1. Légmeszek

Építési meszek, amelyek a levegő CO_2 -tartalmával reagálva kötnek meg



Dolomitmész





Képek: BDA

oltott mész - oltás fölöslegben lévő vízzel

mészhidrát - ipari szárazoltással (vízgőz) előállított poralakú oltott mész

mészszalonna - plasztikus, „kövér” mész (kb. 30% víztartalom); minőségi javulás hosszú vermeléssel (2-5 év); nagy tisztaságú mész pl. mészfestékehez

mésztej - az oltás során előálló híg szuszpenzió

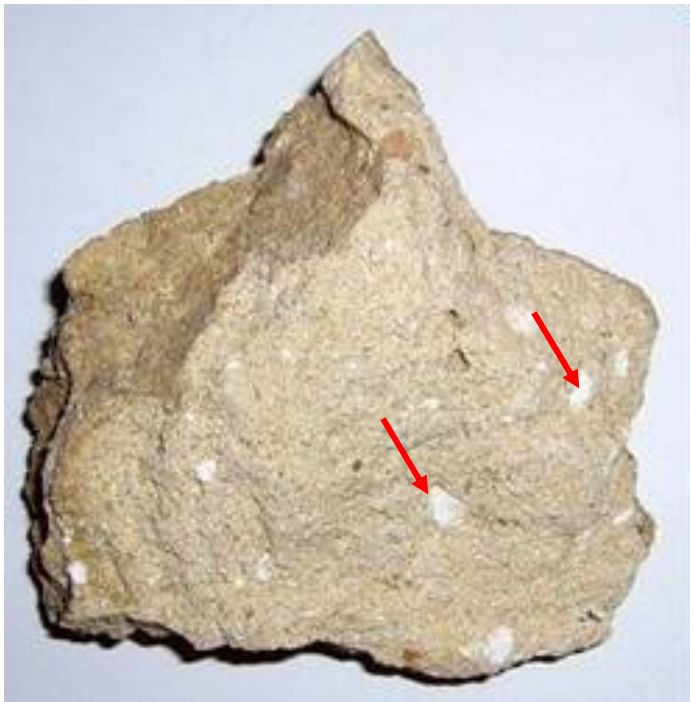


A mészcsomós habarcs - történeti szárazoltási eljárás

„Szendvics”: 3,5-5 rész homok - 1 rész (darabos) égetett mész + kb. 2 x H₂O (a mészre vonatkoztatva).

oltás kevés vízzel = forró mészhabarcs („hot mix”, T akár 250 °C-ig)

= mészcsomók - nem teljes homogenizálódás -> öngyógyító funkció

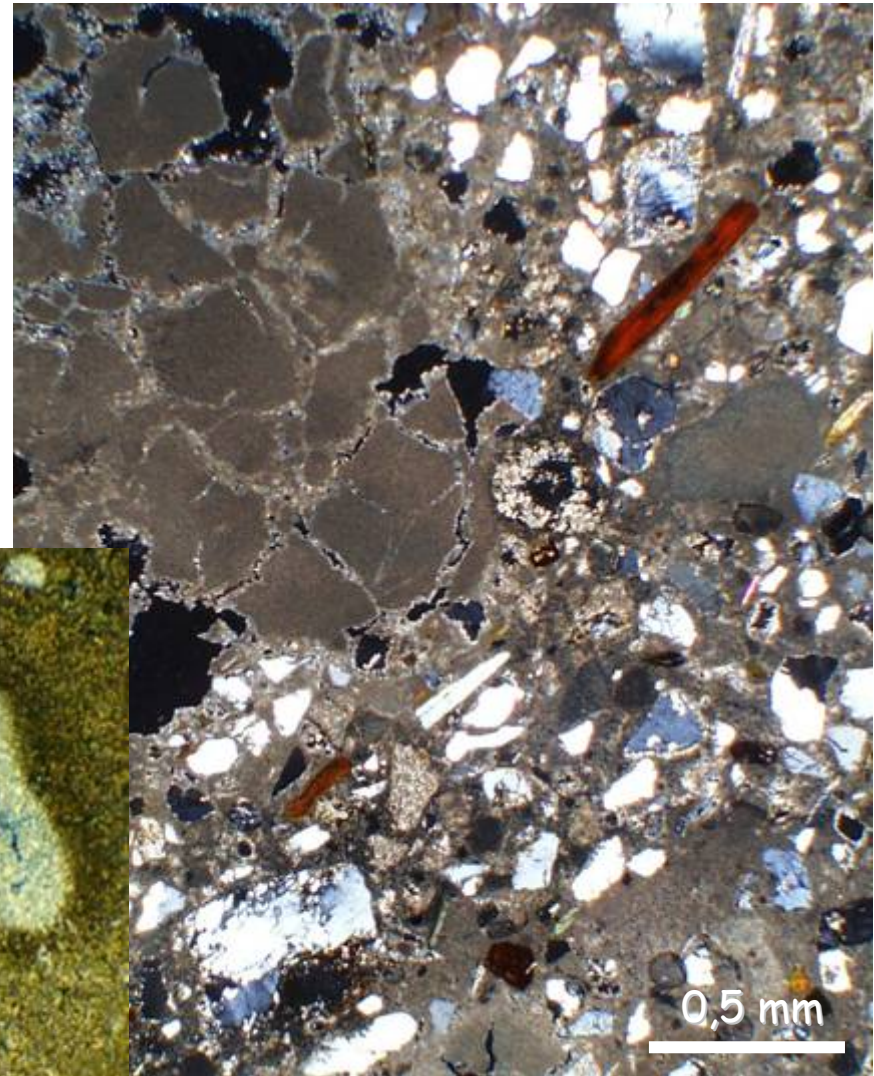
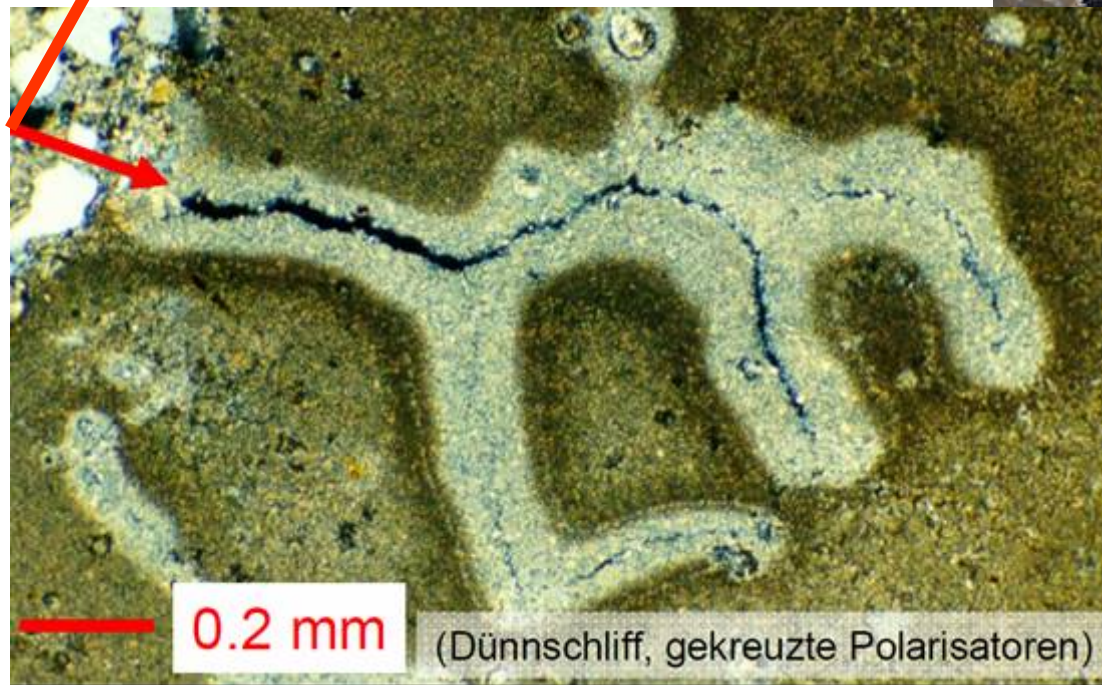


<http://www.holzkalkbrennerei-koerndl.de/spatzen.htm>

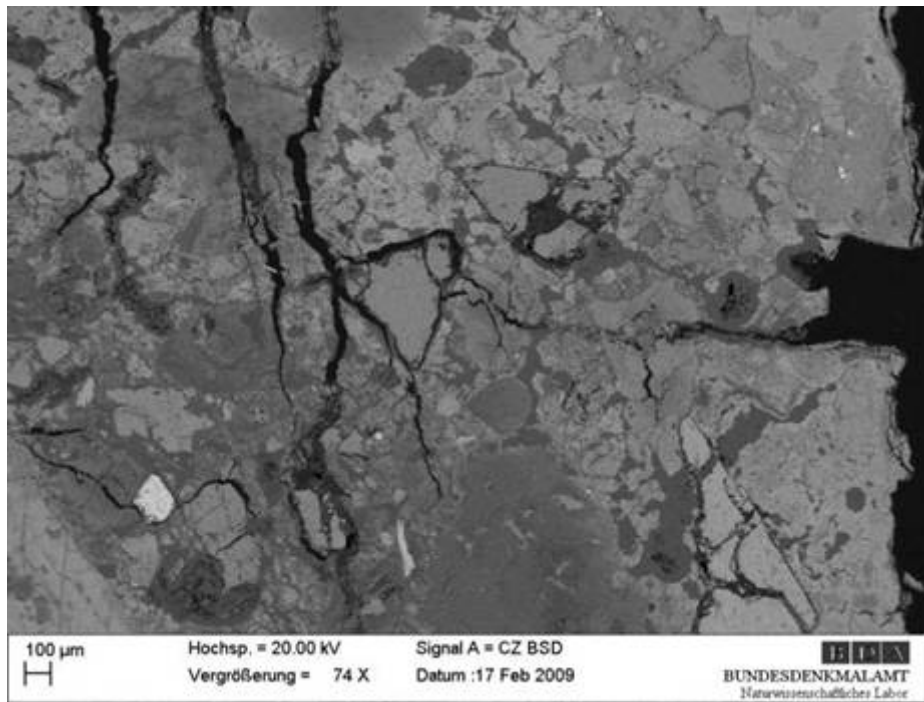


fachwerk.de

újra kiváló CaCO_3 hatására
„gyógyuló” repedések

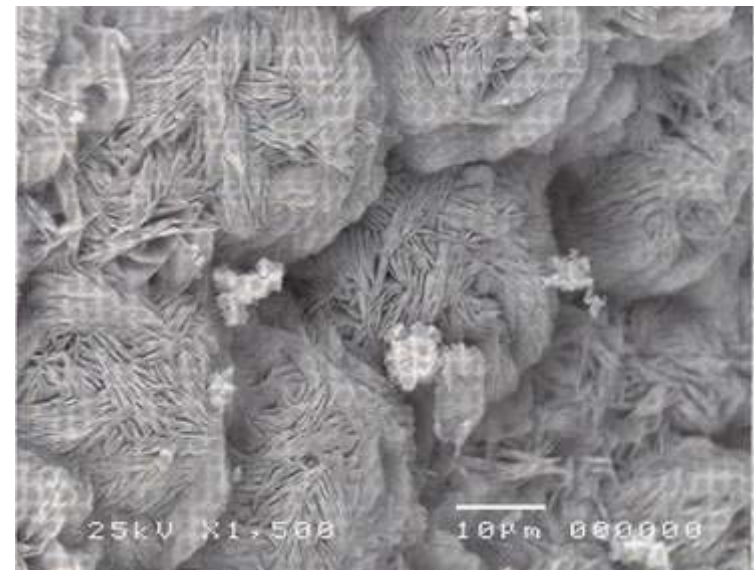
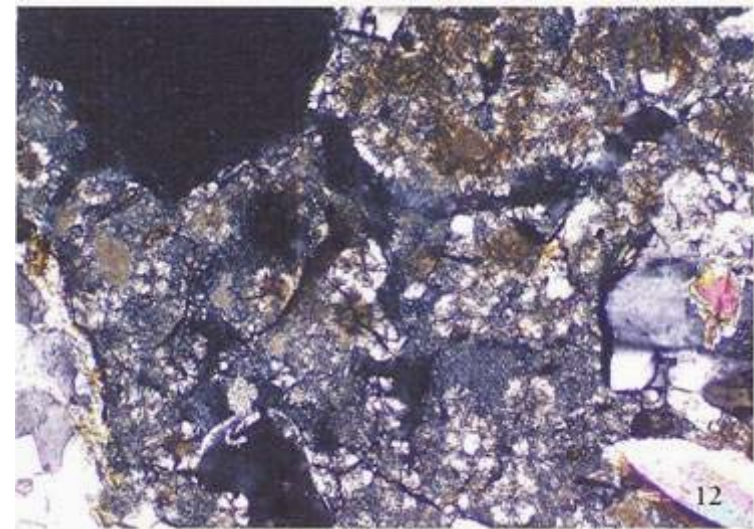


Dolomitmész habarcs



CaCO₃ mellett további, jellegzetes Mg-fázisok:

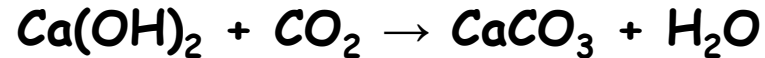
- Mg(OH)₂ brucit
- MgCO₃ magnezit
- 4 MgCO₃ · Mg(OH)₂ · 4H₂O hidromagnezit



Diekamp & Mirwald, 2007

Mészhabarcsok karbonátosodása - kötési jellemzői

Dinamikus folyamat, amely az épület teljes élettartama alatt folyamatosan lejátszódik (akár több száz évig is eltarthat)



Dinamikus → átkristályosodás a környezeti paraméterek (T, rH, H₂O) függvényében

télen: a hideg (kapilláris) vízben a CO₂ jobban oldódik:



→ kapilláris transzport

nyáron:



Visszafordítható folyamat

oldódás

kiválás (karbonátosodás)

oldódás

kiválás (karbonátosodás)

hideg

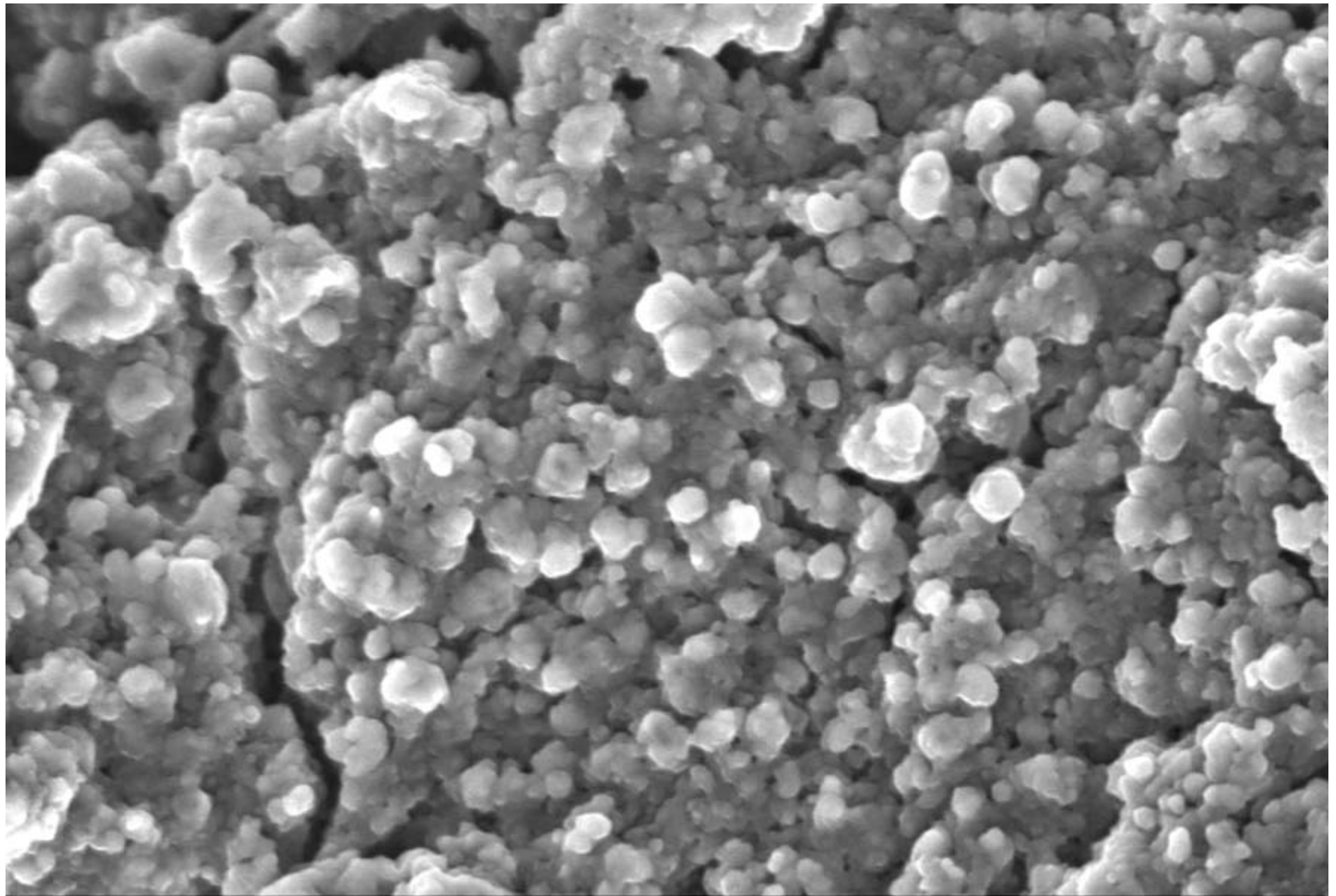
meleg

hideg

meleg



öngyógyító folyamatok!



2 μm^*



Hochsp. = 10.00 kV

Vergrößerung = 10.00 K X

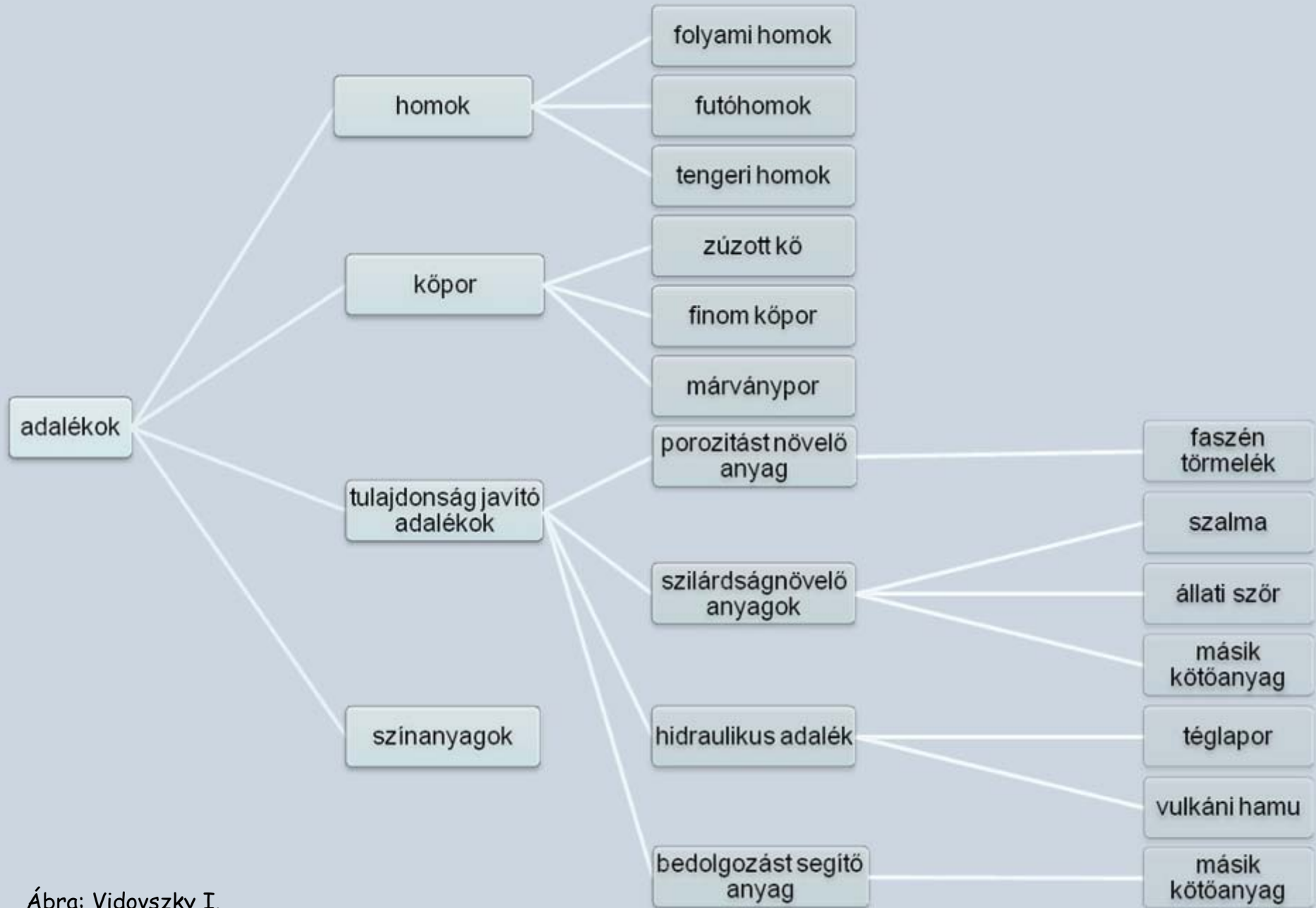
Signal A = SE1

Datum : 7 Apr 2011



BUNDESDENKMALAMT
Naturwissenschaftliches Labor

Történeti habarcsok adalékai



Ábra: Vidovszky I.

Adalékanyagok (homok, kavics, stb. „aggregátumok”)

Az adalékanyag szerepe:

- zsugorodás csökkentése a kötőanyag kiváltásával
- „pórusképzés - légzőképesség” (vízgőz ladása-felvétele, CO₂ felvétele)
- „állványzat” -> szilárdság
- mészhabarcok „klasszikus” b/a-aránya: 1:3-5

A megfelelő adalékanyag tulajdonságai:

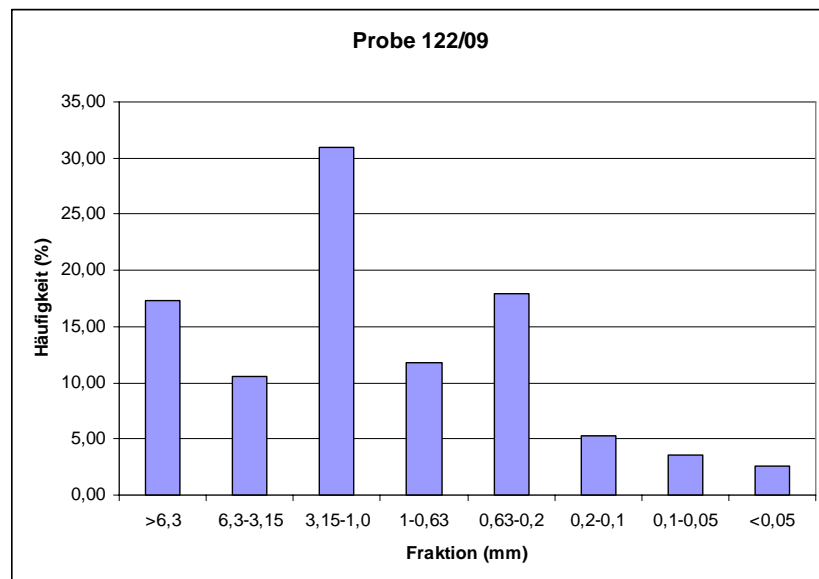
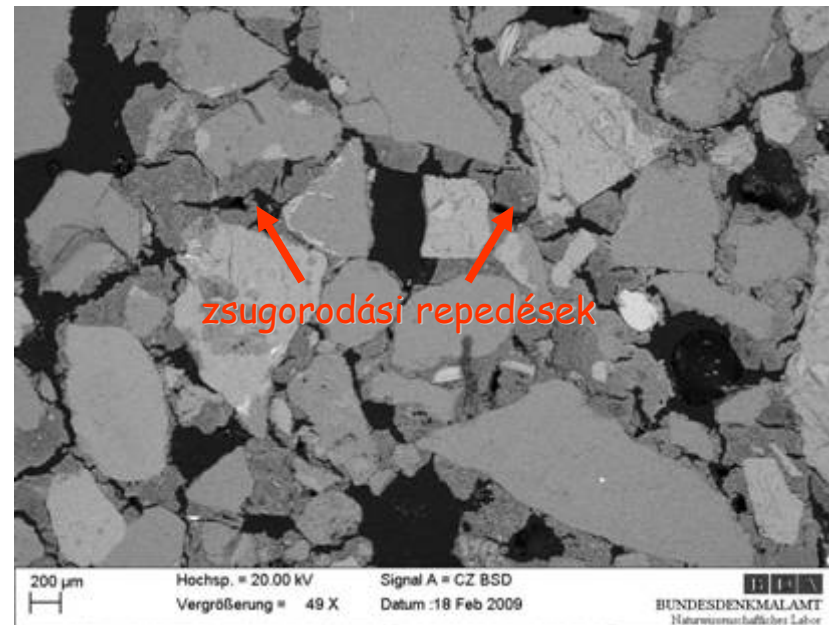
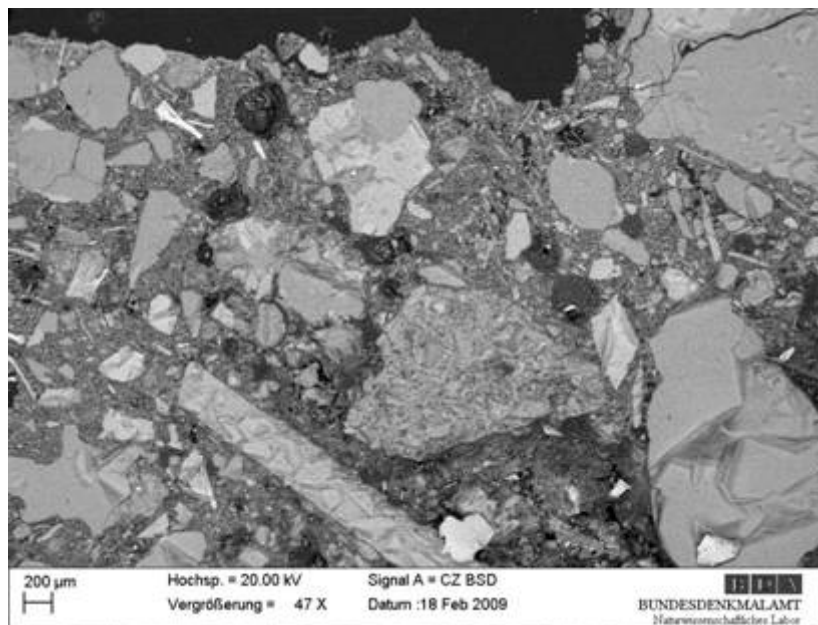
- folyamatos szemcseméret-eloszlás, minél kevesebb agyagtartalommal
- minél több a finomfrakció, annál nagyobb a vízigény
- lekerekített, ép, nem mállott szemcsék

Nem megfelelő: - mállott szemcsék,

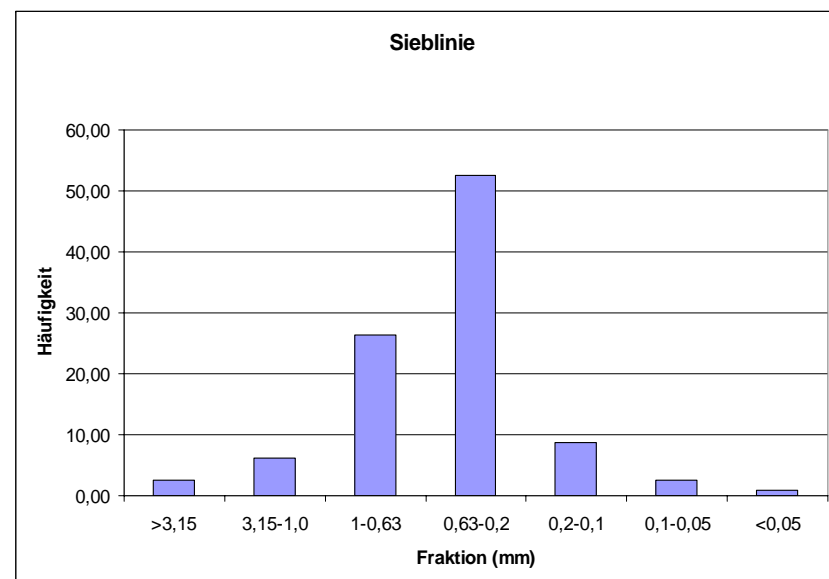
- agyagos szemcsék

- instabil ásványok (pl. pirit)

- részben lebomlott szervesanyag (pl. humusz)



történeti habarcs (15. szd.)



restaurátorhabarcs (1998)

Tulajdonságjavító szerves adalékok

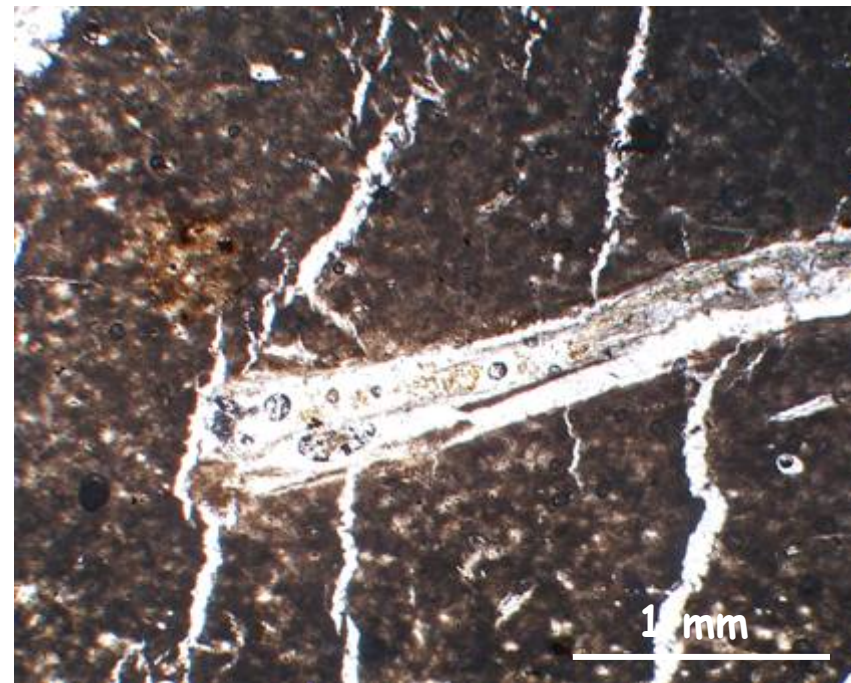
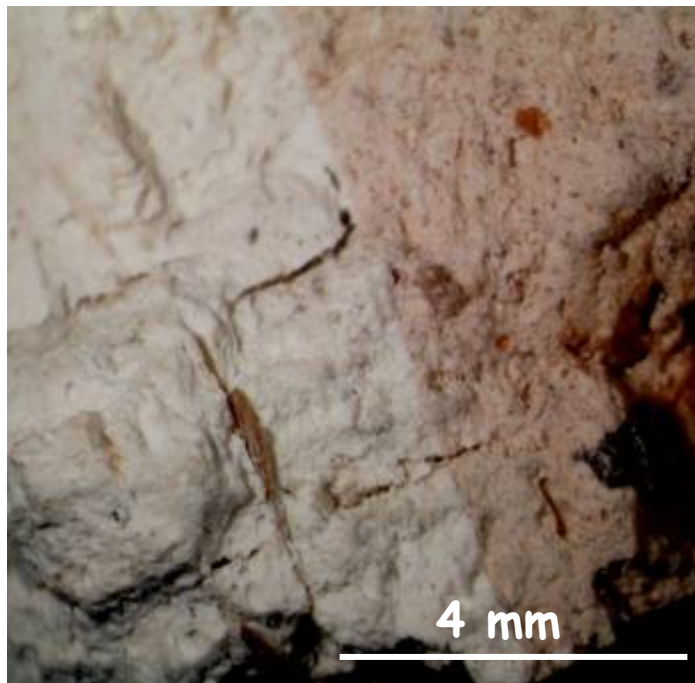
Kazein (lat. *caseus* = sajt) a tejben található protein → sajtkészítés

kazein + oltott mész → mészkazein; kötésjavító, habarcs könnyebben bedolgozható

- növényi részek (pelyva, szár, faforgács), faszén → porozitás, száradás, szilárdság

- állati szőr, (emberi haj) → szilárdság

- vér, sör, élesztő, mint légpórusképzők (?) → sok „legenda“...!!!



Puccolános adalékok – az ókori kultúrák módszere hidraulikus mészhabarc készítésére

Puccolán (Pozzuoli, település Nápoly közelében) már az ókorban ismert adalékok

Olyan, általában hő hatására keletkezett, természetes vagy mesterséges anyagok, amelyek reaktív kóvasav- és/vagy alumínát tartalma oltott mésszel és vízzel hidraulikus kötést tud létrehozni

Természetes ~: vulkáni tufák, rajnai, stájer trassz, Santoriniföld, stb.

Mesterséges ~: téglapor, -őrlemény, savanyú pernye, stb.

Általános reakció pl. téglőrlemény esetén:



metakaolin

mész

víz

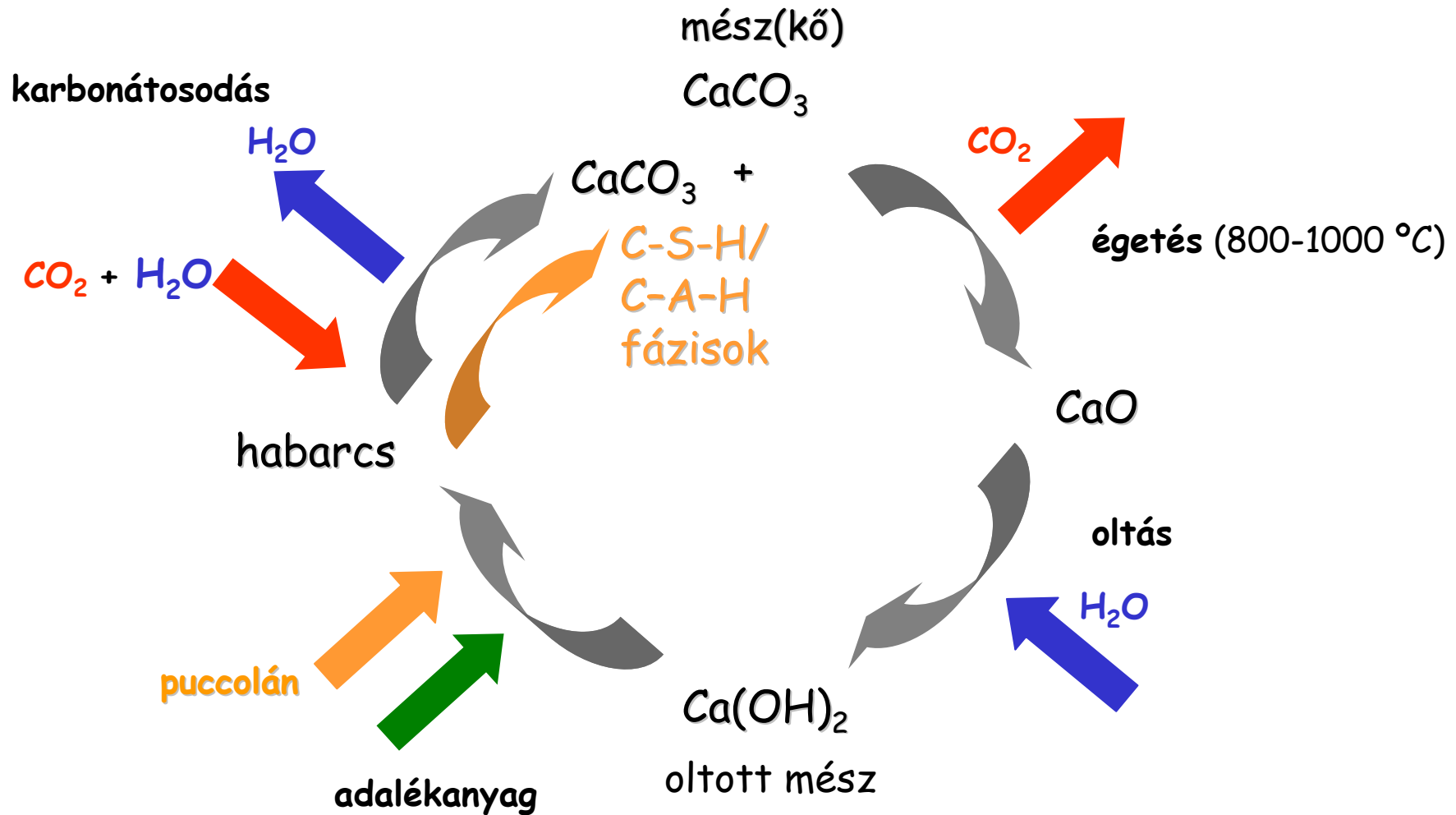
C-A-H

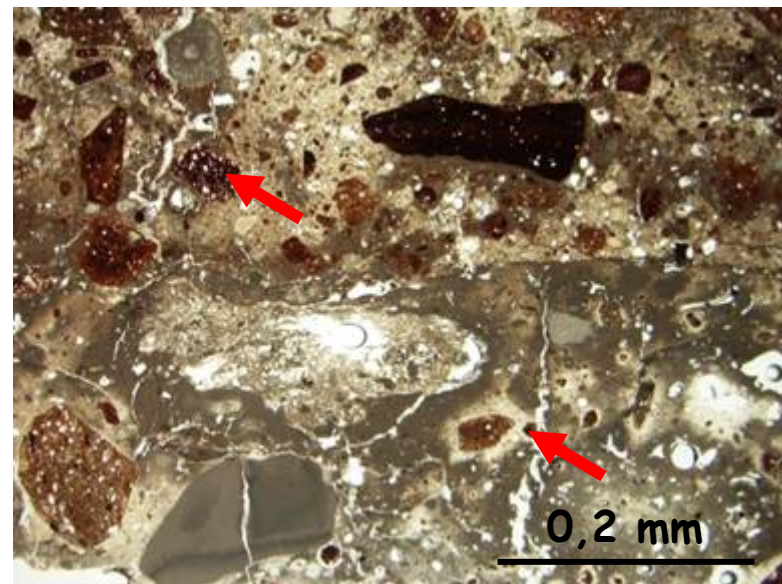
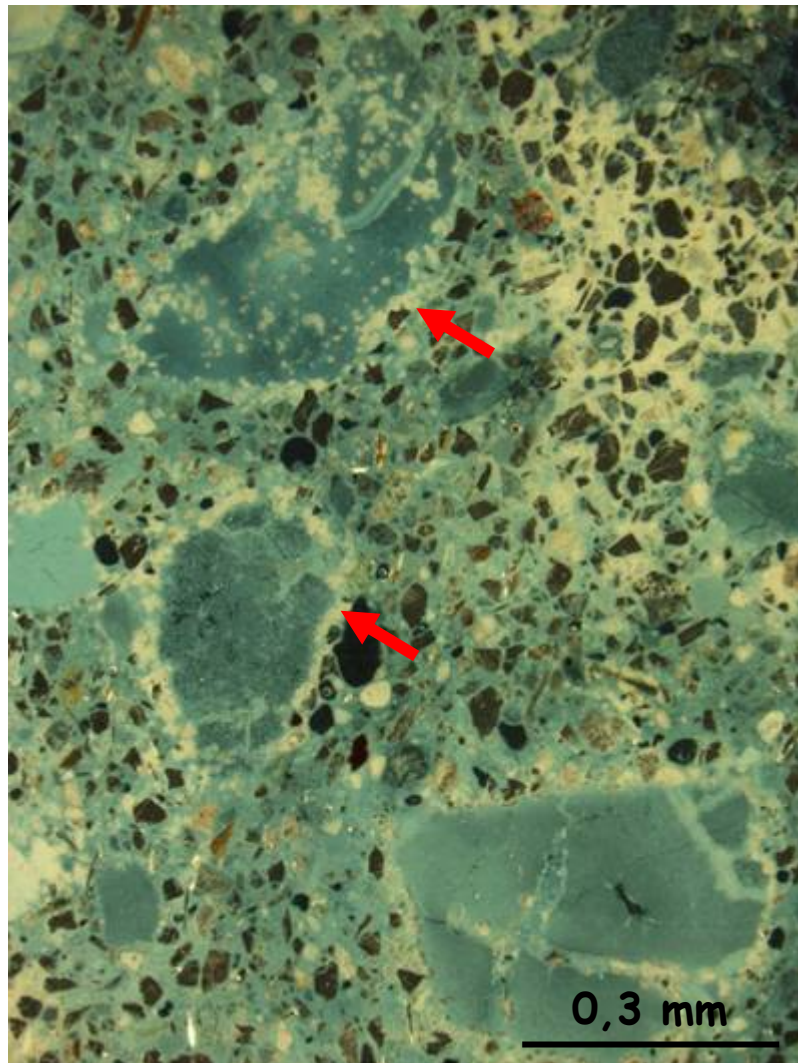
C-S-H



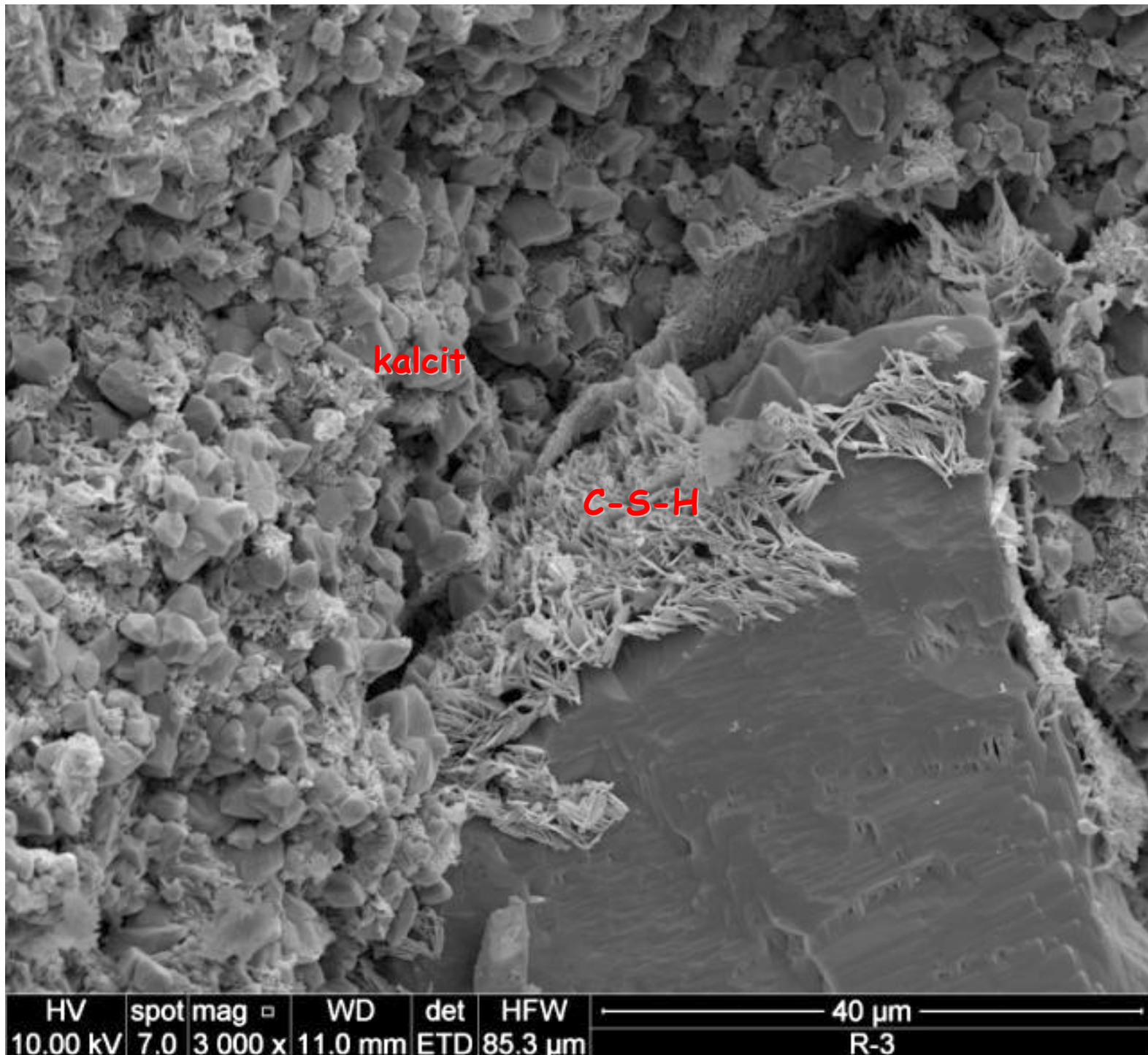
2. Puccolános (hidraulikus) meszek

Olyan építési meszek, amelyek mind CO_2 , mind víz felvételével megkötnek





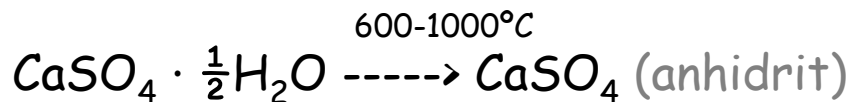
Téglaőrleményes habarcscok, Rác- és Császár-fürdő, Budapest



3. Gipsz

Történeti gipsz kötőanyagok (kb. a 19. szd.-ig): magas égetési hőmérséklet!

Gipsz és/vagy anhidrit nyersanyagból:



Történeti gipszek: nagy T különbségek egy égetés során (200-1000°C) --> különféle Ca-szulfát módosulatok (+ kevés CaO, szilikátos szennyezők) --> jellegzetes szín, általában lassabb kötési idő, de magas végső szilárdság (20-30 MPa) és kompakt szerkezet.

Modern gipsz:

1. Építési vagy félhidrátgipsz $\rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} + 3/2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
2. Esztrich gipsz (anhidrit) \rightarrow magas végső szilárdság (min. 30 MPa (28 nap))

Ókor: mész- és/vagy
tüzelőanyagban szegény
vidékeken (pl. Egyiptom)

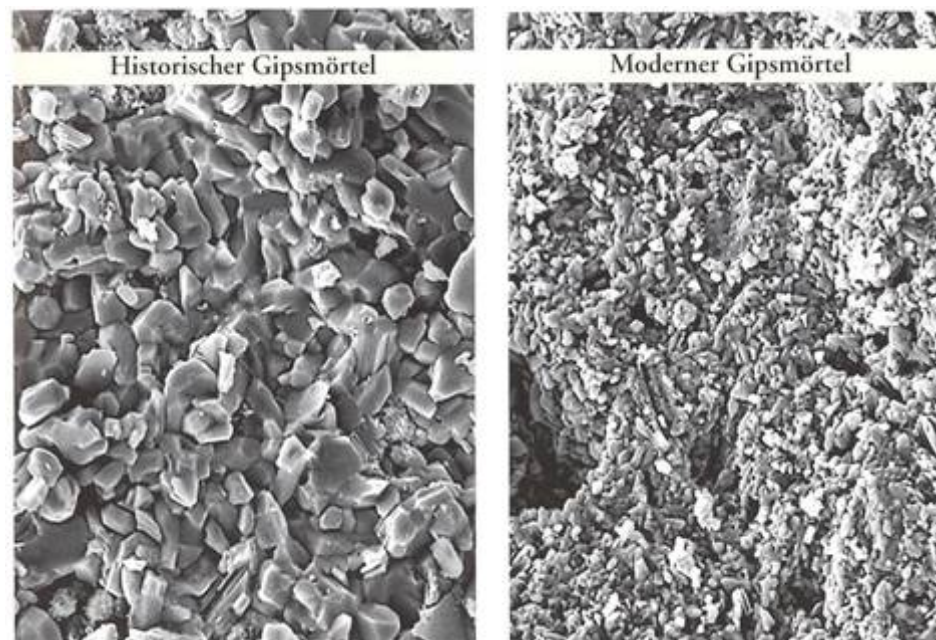
Középkor- 19. szd.: főleg
Németországban elterjedt
kötőanyag (természetes
telepek)

Magyarországon alárendelt
szerepet játszottak
kivéve barokk (gipszstukkó)

Modern építési gipsz forrása:
REA-gipsz (hőerőművek
szulfátosodott füstszűrői)
-> gipszkarton, Rigips, stb.



Fischer & Vtorov, 2002



Middendorf, 2007

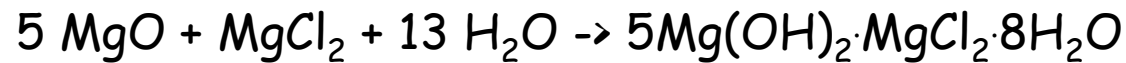
4. Sorel cement - magnéziacement

19. szd. második felében Stanislas Sorel találmánya: sav-bázis-cement

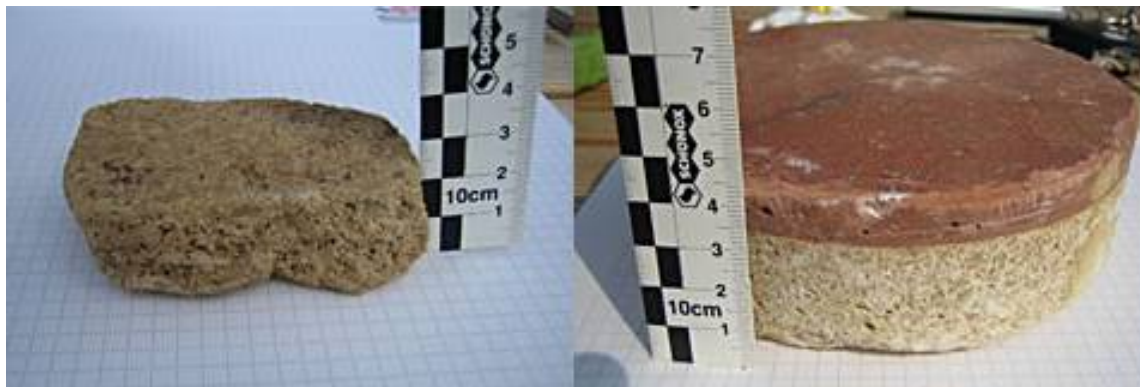
Sav: $MgCl_2$ vizes oldata

Bázis: megnezitből ($MgCO_3$) égetett periklász (MgO)

Általában gyors reakció (MgO reaktivitásának függvényében):



Alkalmazás: ipari padlózatok (magnezit padló), polírkövek.
Nyomószilárdság: 20-100 MPa!



<http://www.schoenox.de/>

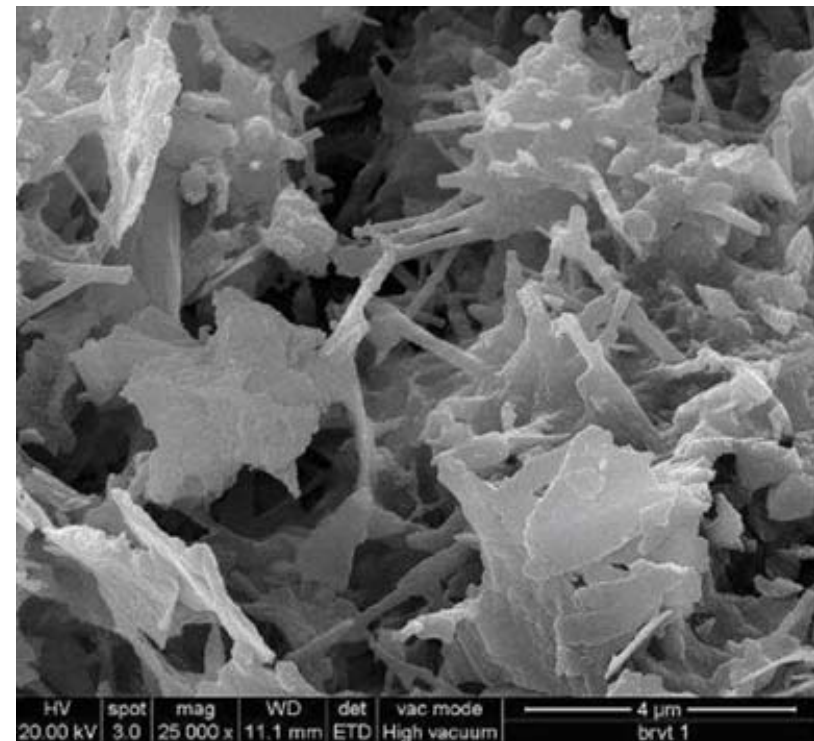
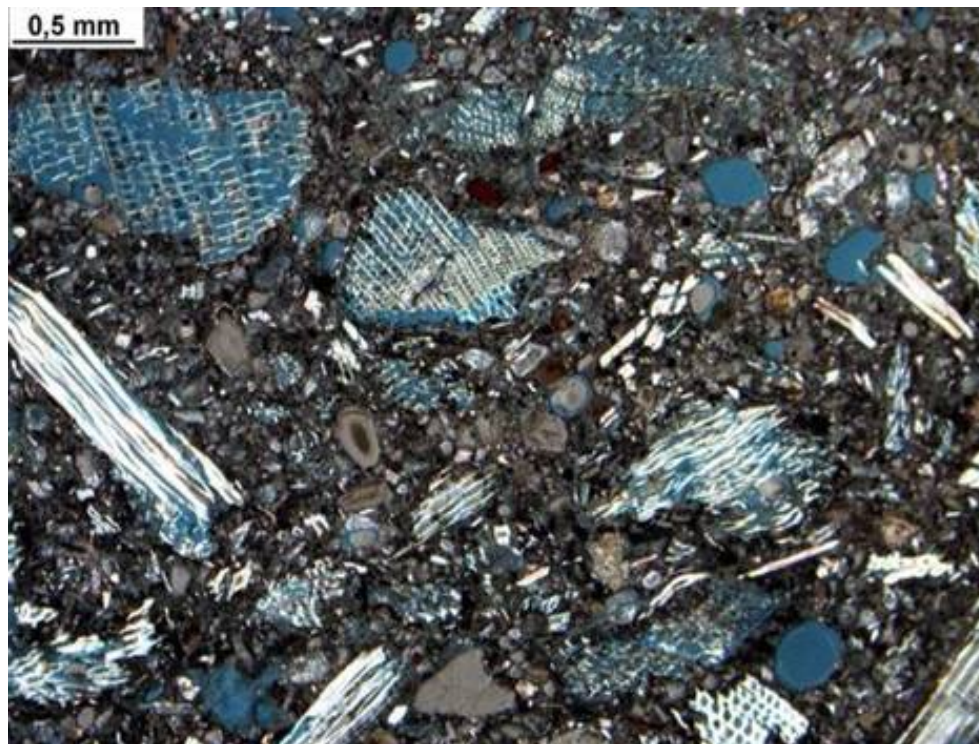


Előny: gyors kötés, magas végső szilárdság

Hátrány: nem vízálló (Mg-sók), dúzzadás -> tisztítás olajos fűrészporral

„Faforgácskő”: II. Vh. után lakásépítéseknel: Sorelcement + faforgács, mint adalékanyag

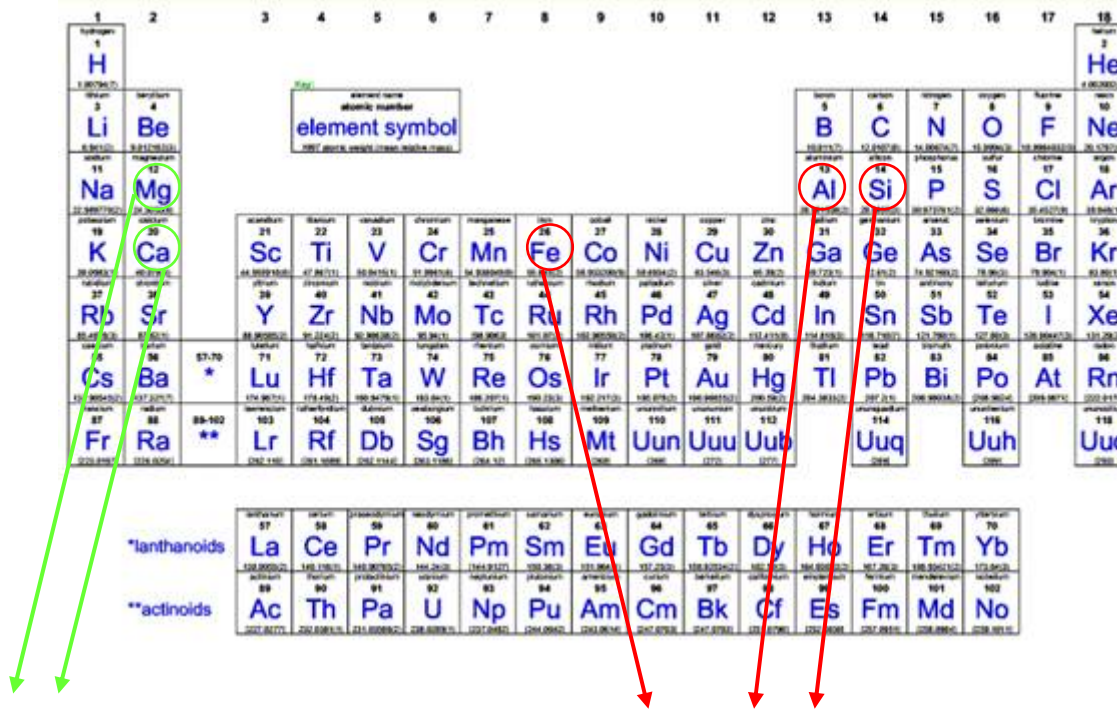
Korábban a kőrestaurálásban is használták, mint ragasztóanyagot



Weber et al, 2010

5. Hidraulikus kötőanyagok

Víz alatt és/vagy víz hatására kötnek -> vízálló!

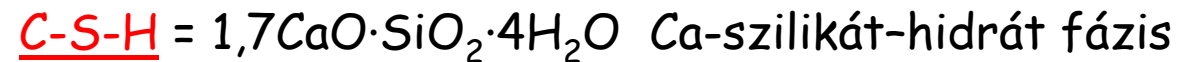
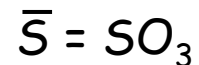
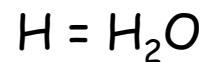
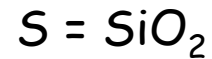
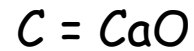


kalcium (CaO)
magnézium (MgO)

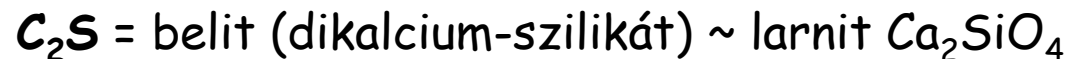
szilícium (SiO₂)
alumínium (Al₂O₃)
vas (Fe₂O₃)

„hidraulikus faktorok”

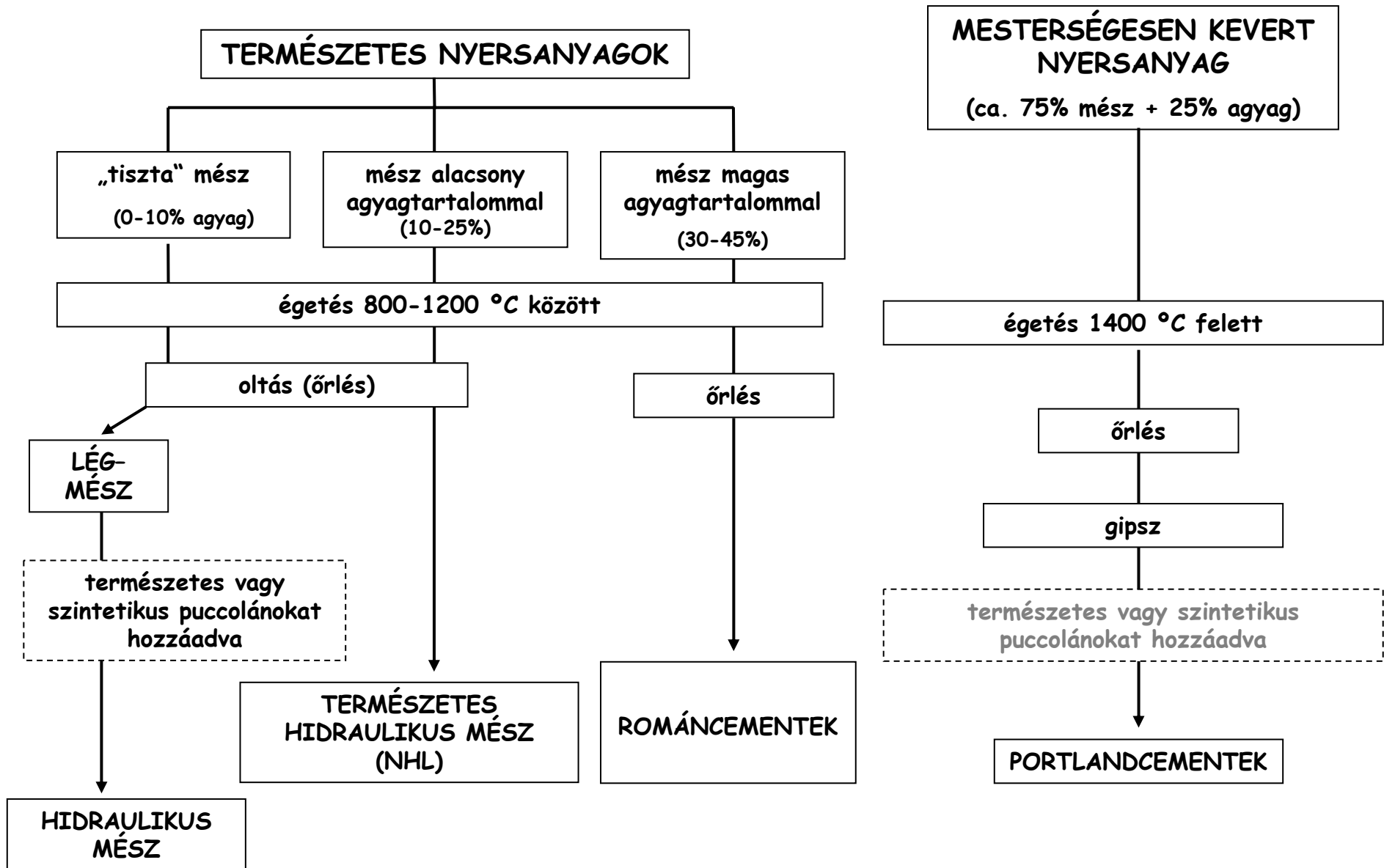
A cementkémiában használatos rövidítések



A legfontosabb cementklinker-fázisok:



Nyersanyagok - termékek



5a. Természetes hidraulikus mész (NHL)

1756, John Smeaton

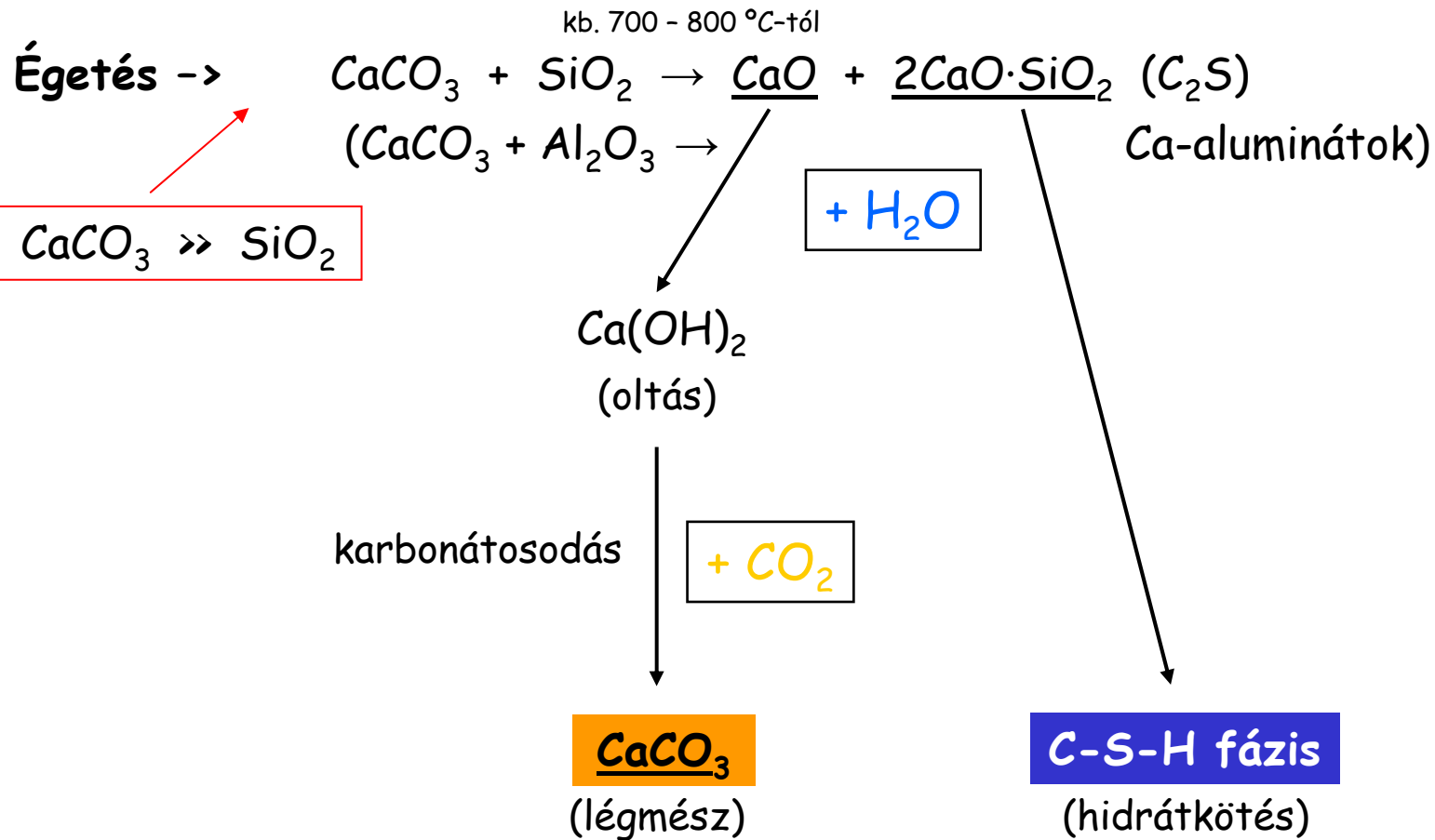
Típus	Jelölés	CaO +MgO	MgO	Nyersanyag	T _{égetés}
Term. hydr. mész 2	NHL 2	k.A.		agyagos mészkö, mészmaréga	≤ 1200 °C
Term. hydr. mész 3,5	NHL 3,5				
Term. hydr. mész 5	NHL 5				

Főleg Nyugat Európában (Németország, Benelux államok, Franciaország) a 19. szd. első felétől

Manapság ismét kedvelt építő- és restaurátori anyag

7 napos min. nyomószilárdság! Az összetételre nem utal!

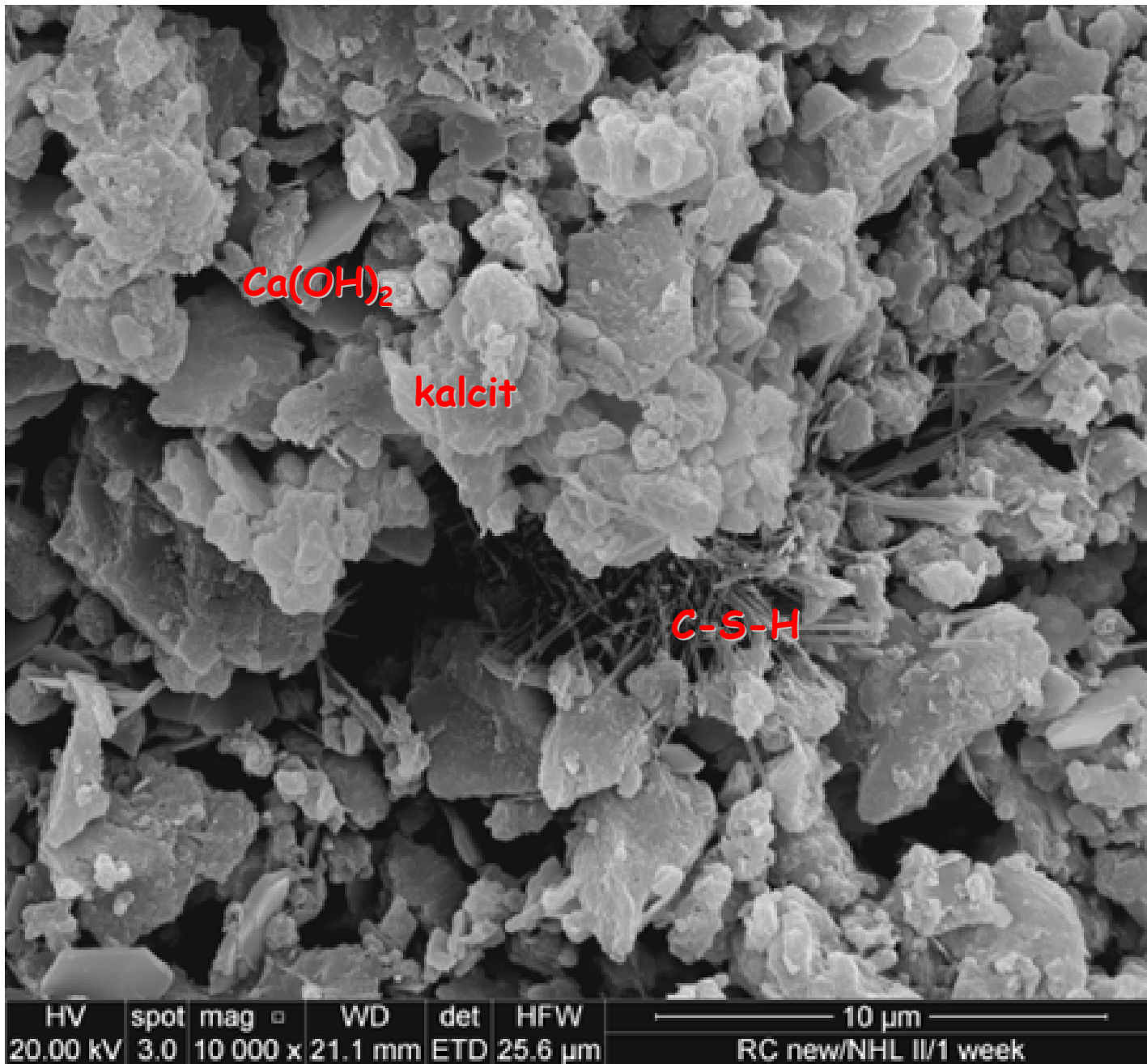




A történeti és modern NHL (2-3,5)-habarcsok: átmenet a mész- és cementhabarcsok között

Magasabb kezdőszilárdság, mint a mészhabarcsoknál, de a többi tulajdonságaikban inkább a légmészekhez hasonlítanak

NHL 5: erősen hidraulikus kötőanyag, gyakran csak minimális szabad mész tartalommal!



Kép: K. Bayer

5b. Románcement

1796, James Parker

- Mészmentes hidraulikus kötőanyag

RC vs. NHL: nincs a kötésben résztvevő szabad mész

- Natúrcement

nyersanyag: márga

- Alacsony hőmérsékletű cement

zsugorodási hőmérséklet ($\ll 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$) alatt égetve



Alkalmazás: nedves-vizes környezet, műkő, homlokzati díszek, öntvények-
vakolatok, beton...



Forrás: wikipedia

Themze-csatorna
1825-41

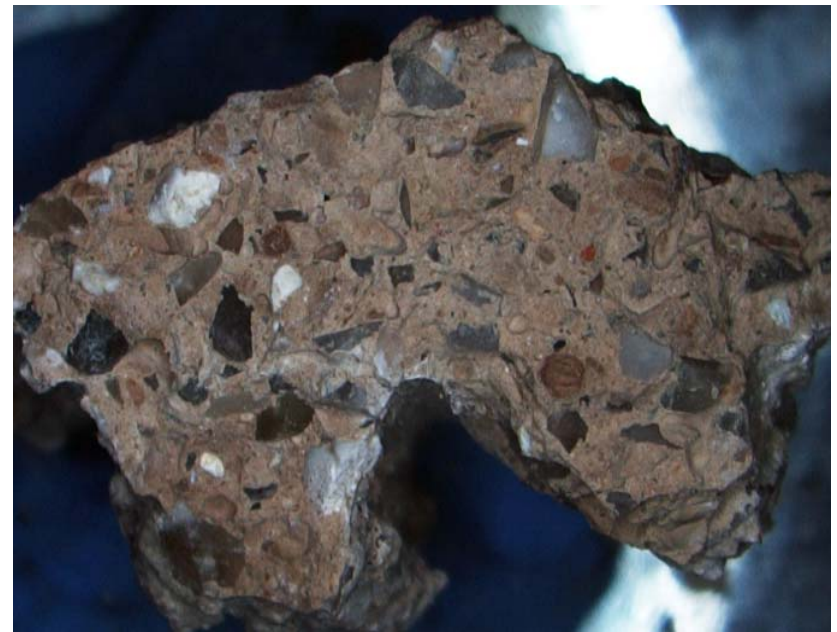
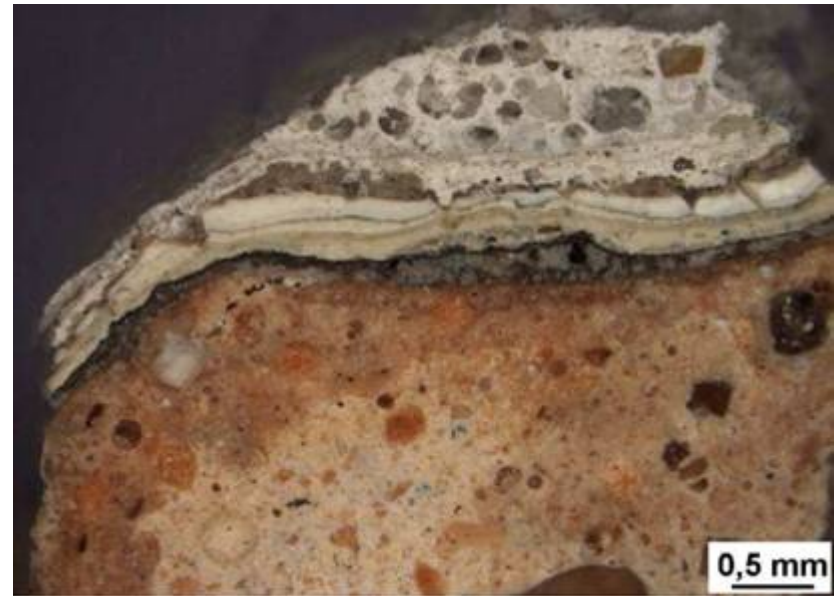


Kép: C. Avenier

Saint Bruno Clocher Grenoble (1872)

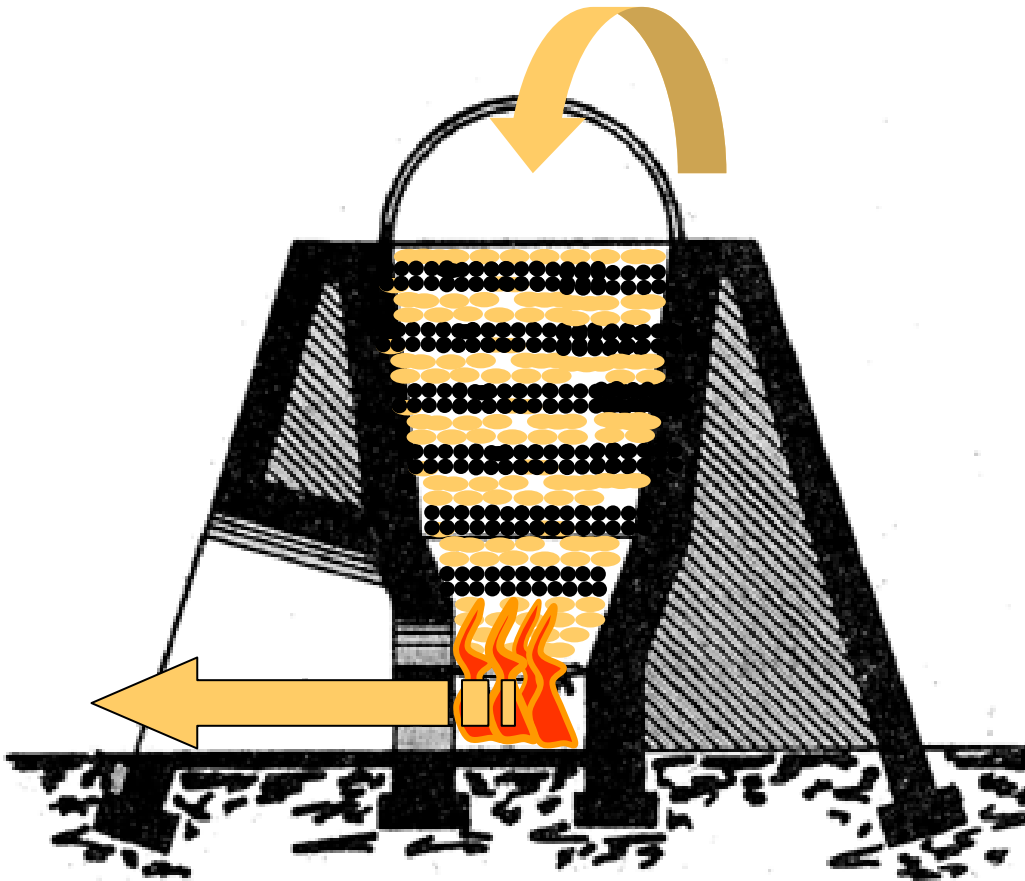


Képek: ROCEM-ROCARE



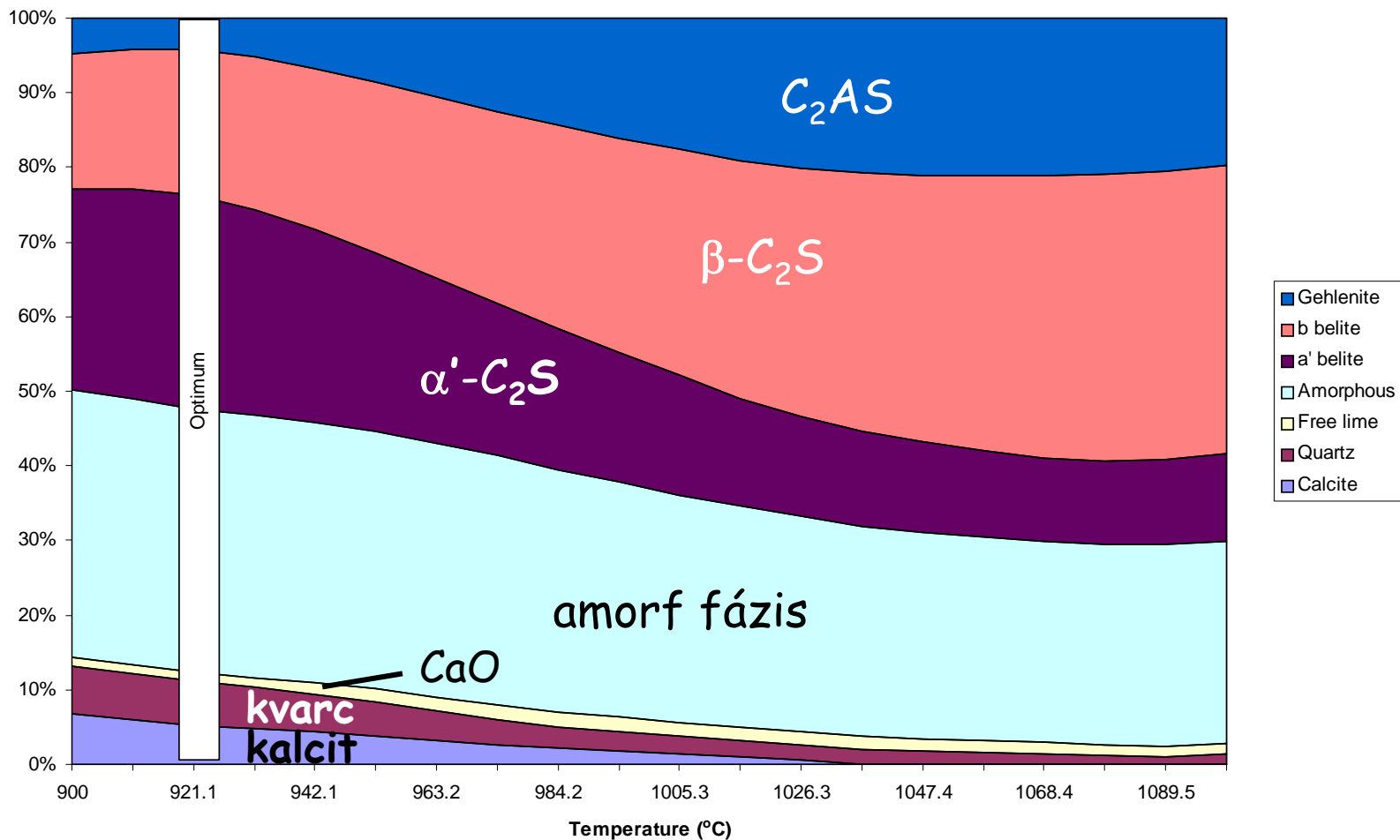
Képek: ROCEM

Égetés: aknakemencében



Gartenau (Sbg., A)

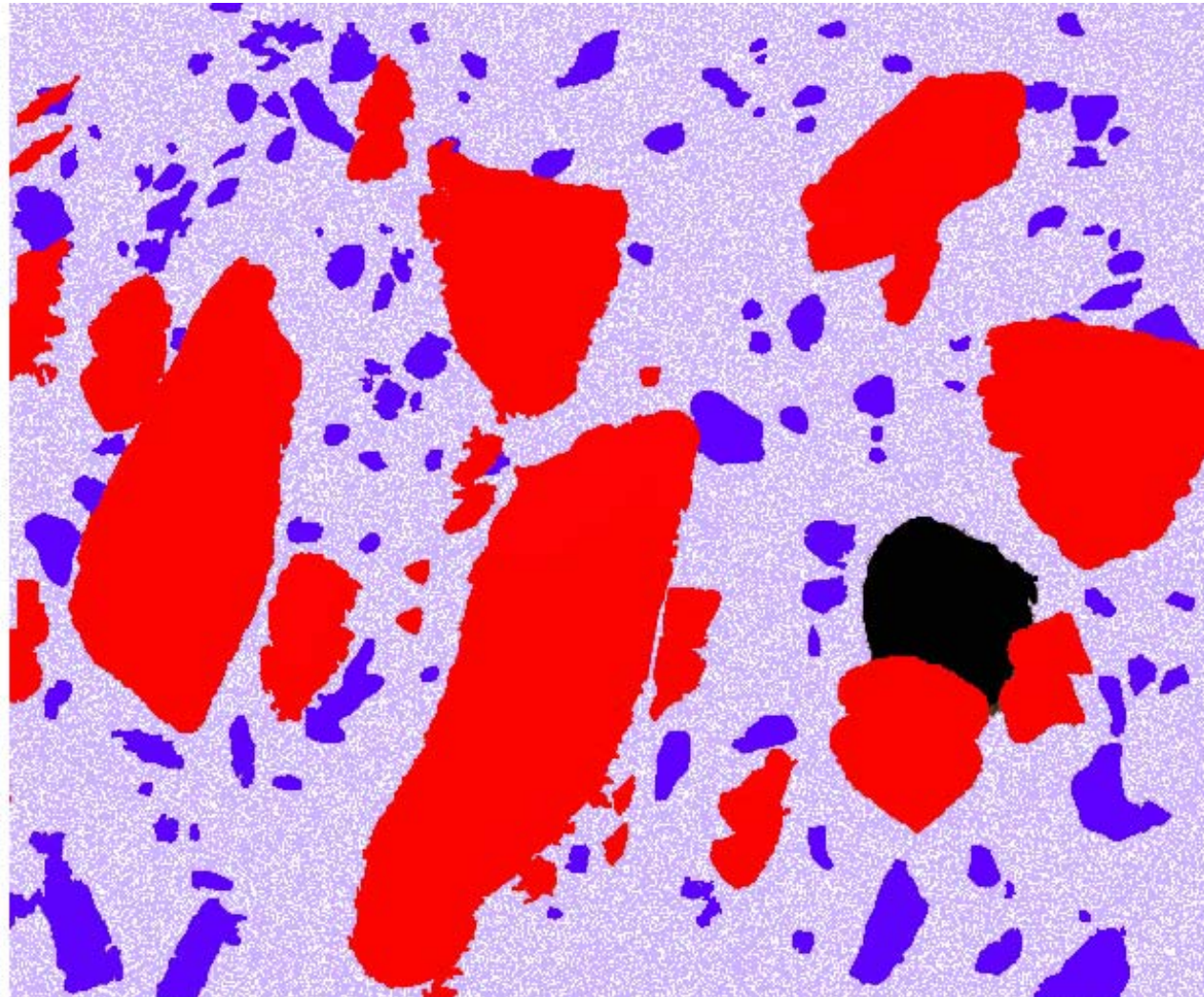
Kísérleti RC-klinkerek fázisösszetétele



Kép: ROCEM

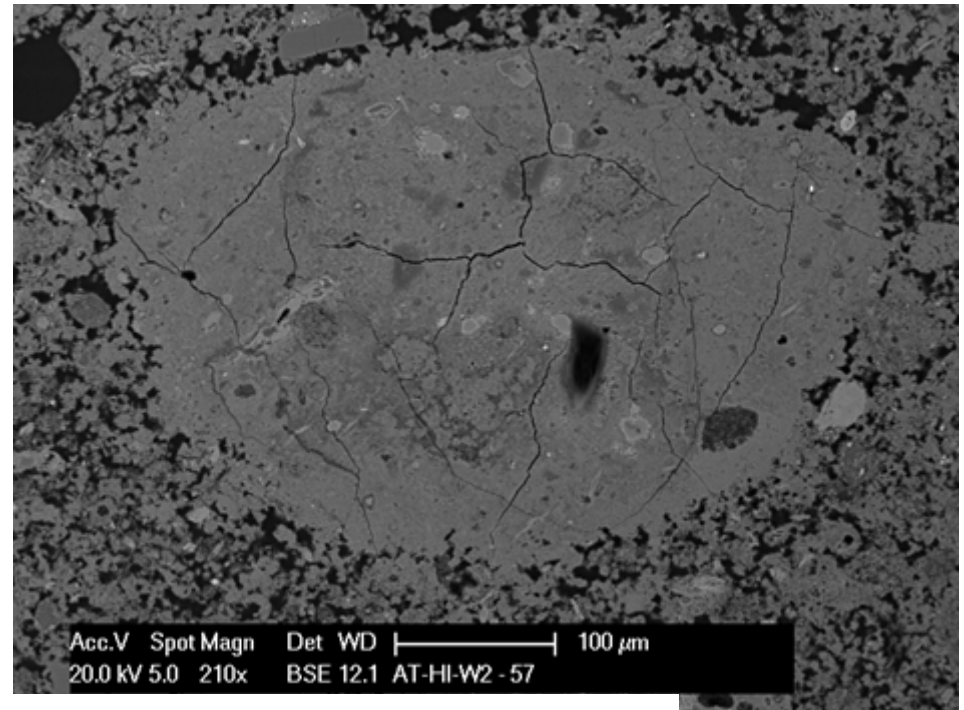
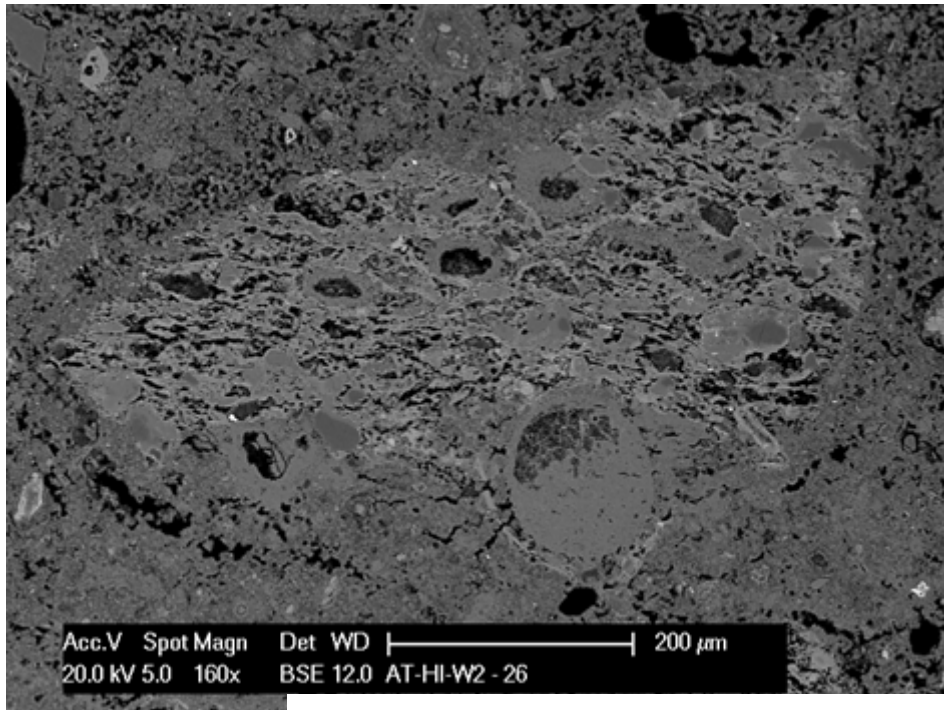
⇒ egy jellegzetes románcement különböző fokon kiégetett összetevőket tartalmaz

Történeti románcement szöveti képe

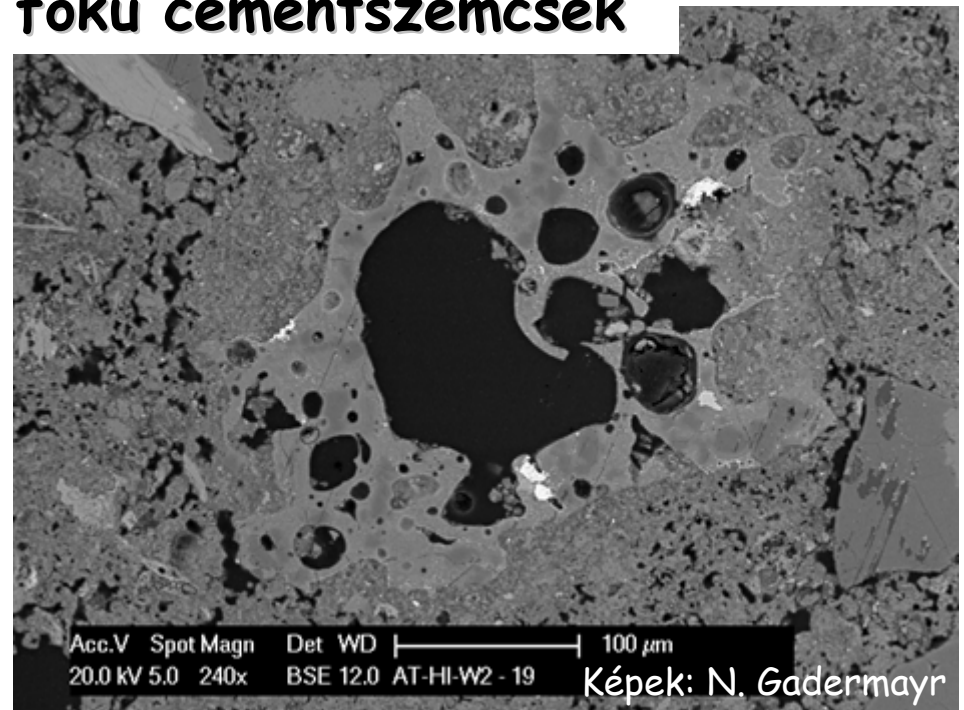
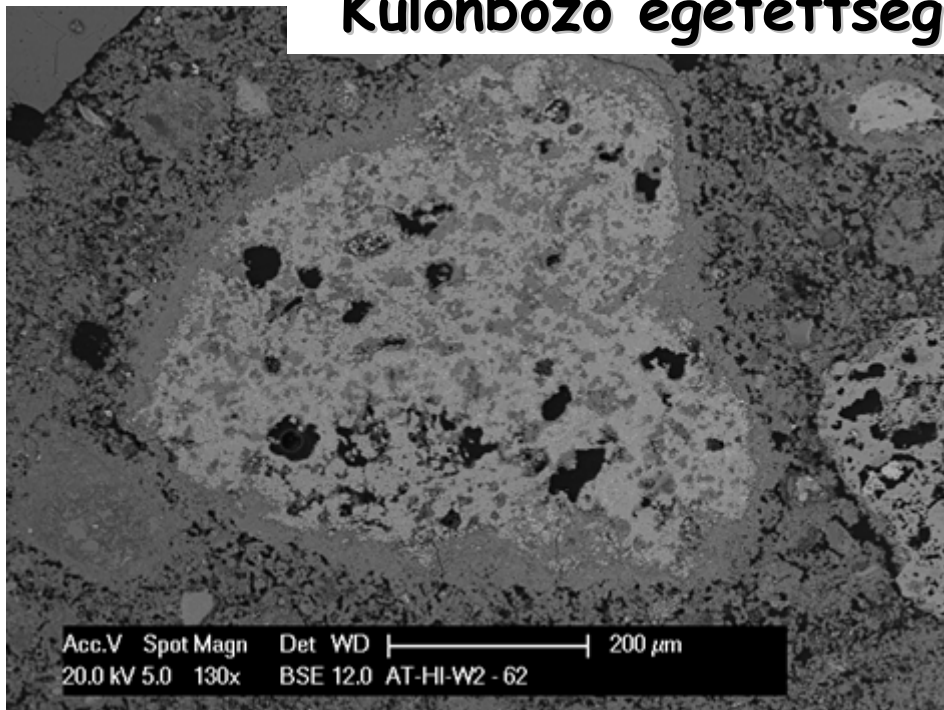


Hydrat-
matrix

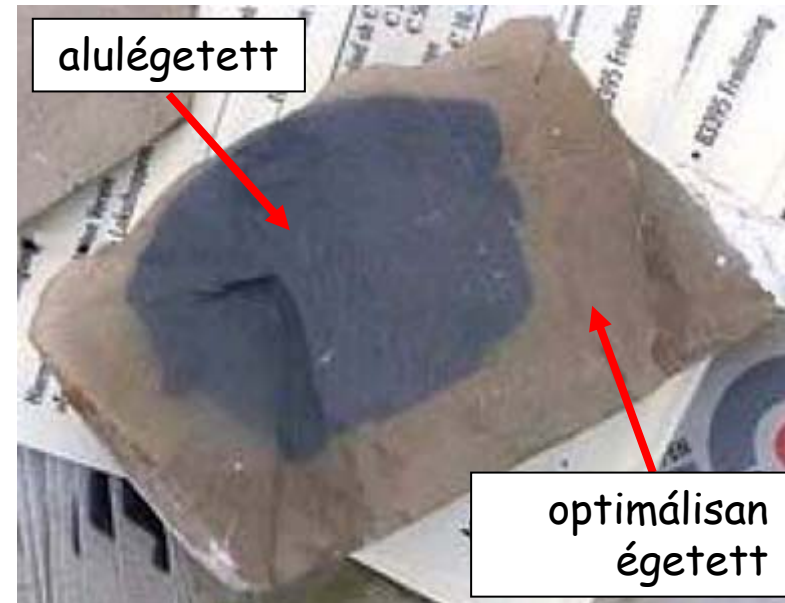
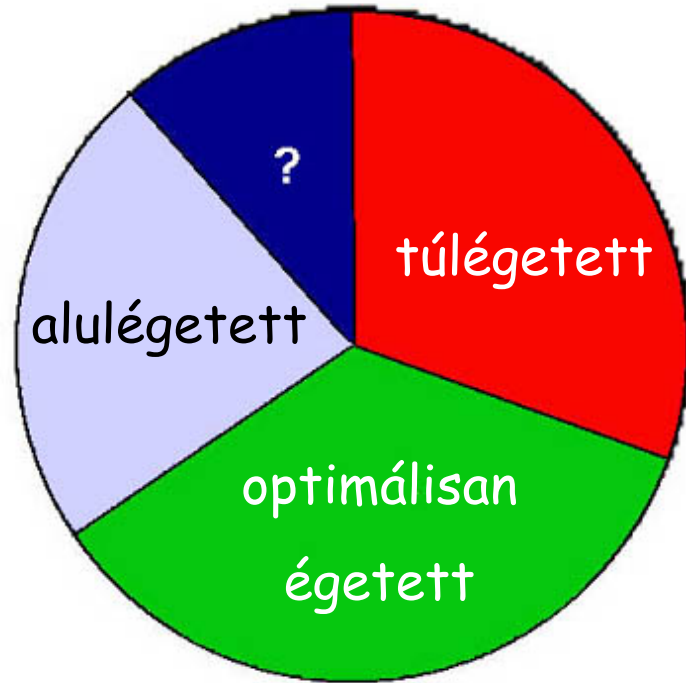
Kép.: J. Weber



Különböző égetettségi fokú cement szemcsék



Képek: N. Gadermayr



Kép: C. Gosselin

A változatos „cementklinker“-összetétel okai:

- alacsony égetési hőmérsékletek (egyensúlyi reakciók hiánya)
- hőmérsékleti gradiensek az aknakemencében
- nagy méretű nyersanyag (gradiens minden egyes kőben)
- inhomogén összetételű nyersanyag

Osztrák Szabvány, 1880 és 1890

Kor	Húzószilárdság [N/mm ²]			Nyomószilárdság [N/mm ²]		
	Románcement		Portland- cement	Románcement		Portland- cement
	gyors ≤ 15 min	lassú > 15 min		gyors ≤ 15 min	lassú > 15 min	
7 nap	≥ 0,4	≥ 0,5	≥ 1	nincs adat		
28 nap	≥ 0,8	≥ 1	≥ 1,5	≥ 6	≥ 8	≥ 15

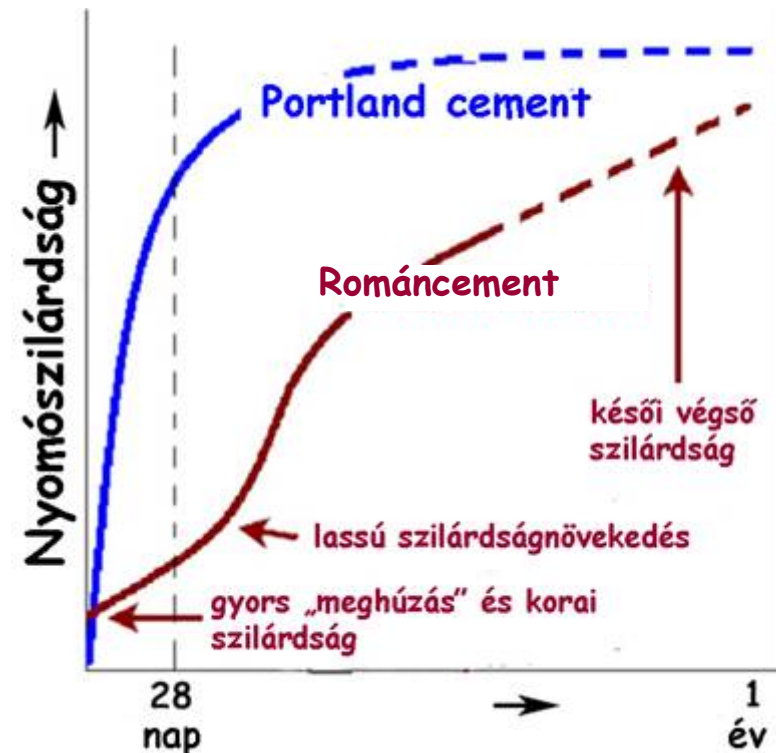
Hidratáció-kötés:

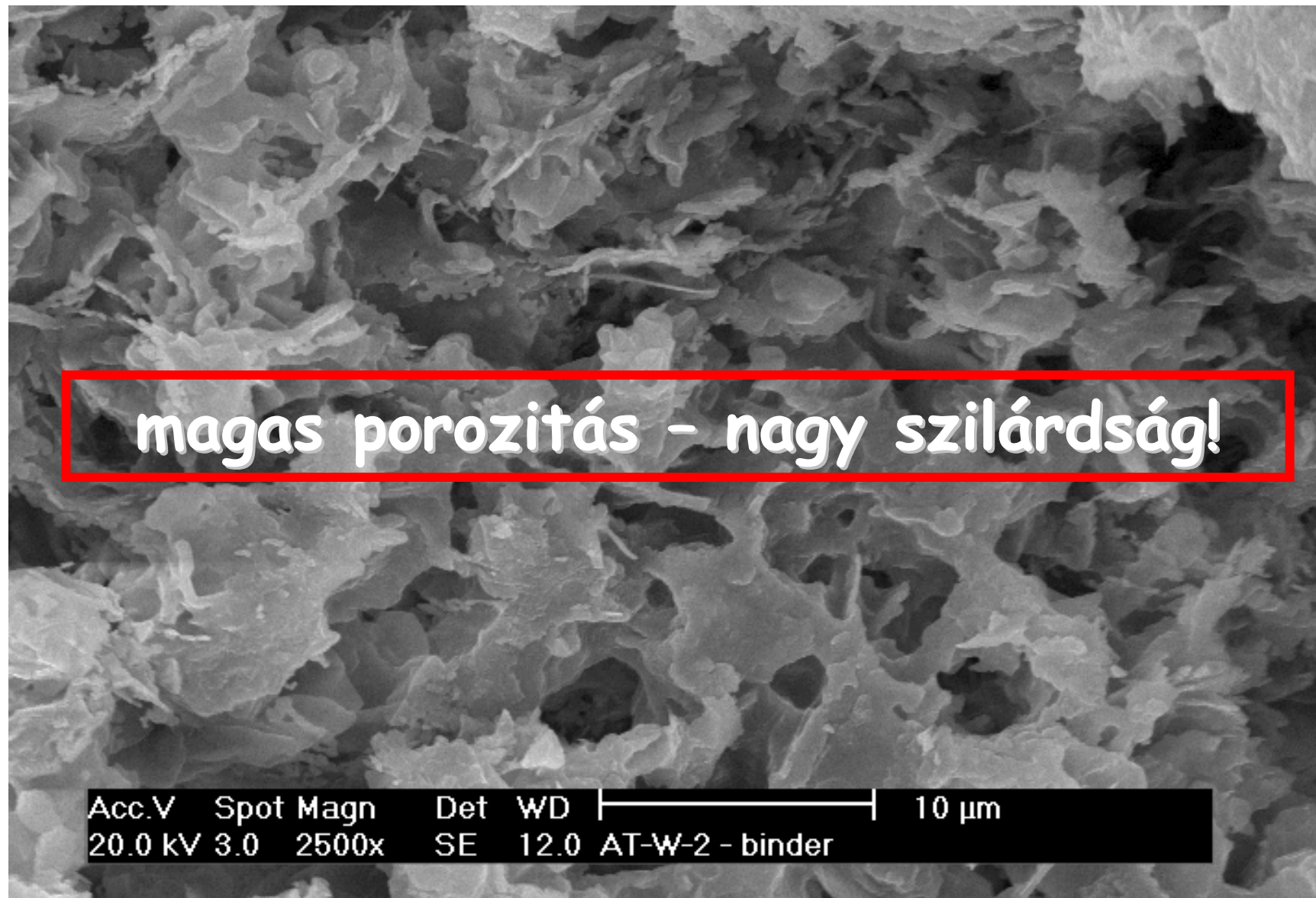
I. Gyors kötés (pár perc)

(hidraulikus kötés): amorf Ca-(szilícium)-aluminátok + H₂O → Afm (= Ca-Aluminát-(szilikát)-hidrátok)

II. Késői szilárdulás (hónapok-1 év)

Hidraulikus kötés: (α'-β) C₂S hidratációja + C-A-S → Al-gazdag C-S-H





hidrátmátrix („kártyavár-szerkezet”) egy történeti románcement habarcsban

RC, mint
autentikus
restaurátor-
anyag



vékony
vakolatok

Kereskedelmi
Akadémia, Krakkó
(kép: ROCEM)



öntvények



húzott tagozatok

5c. Portlandcement

Portlandcement: mész és agyag keverékéből álló, zsugorodásig ($\sim 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$) égetett, gipsz adalékkal finomra őrölt hidraulikus kötőanyag

1824 - Joseph Aspdin Patent no. 5022: „Portlandcement” (nem igazi PC, inkább NHL)

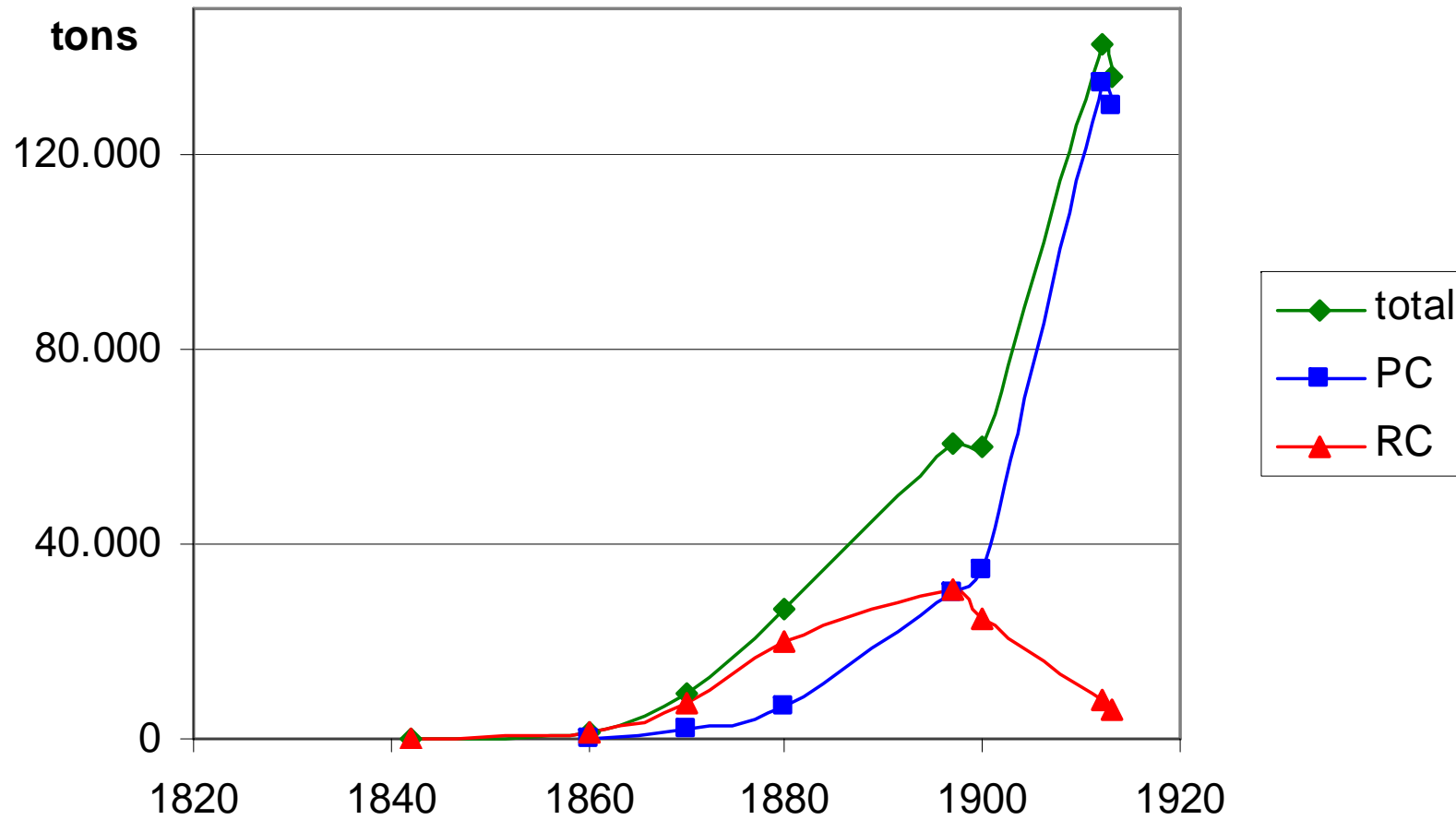
1843 - William Aspdin - magas hőmérsékletű cement előállítása (aknakemencében): fizikai paraméterek drasztikus javulása

1878 - forgó kemence - ipari előállítás magas hőmérsékleten

1890 - gipsz, mint kötéslassító

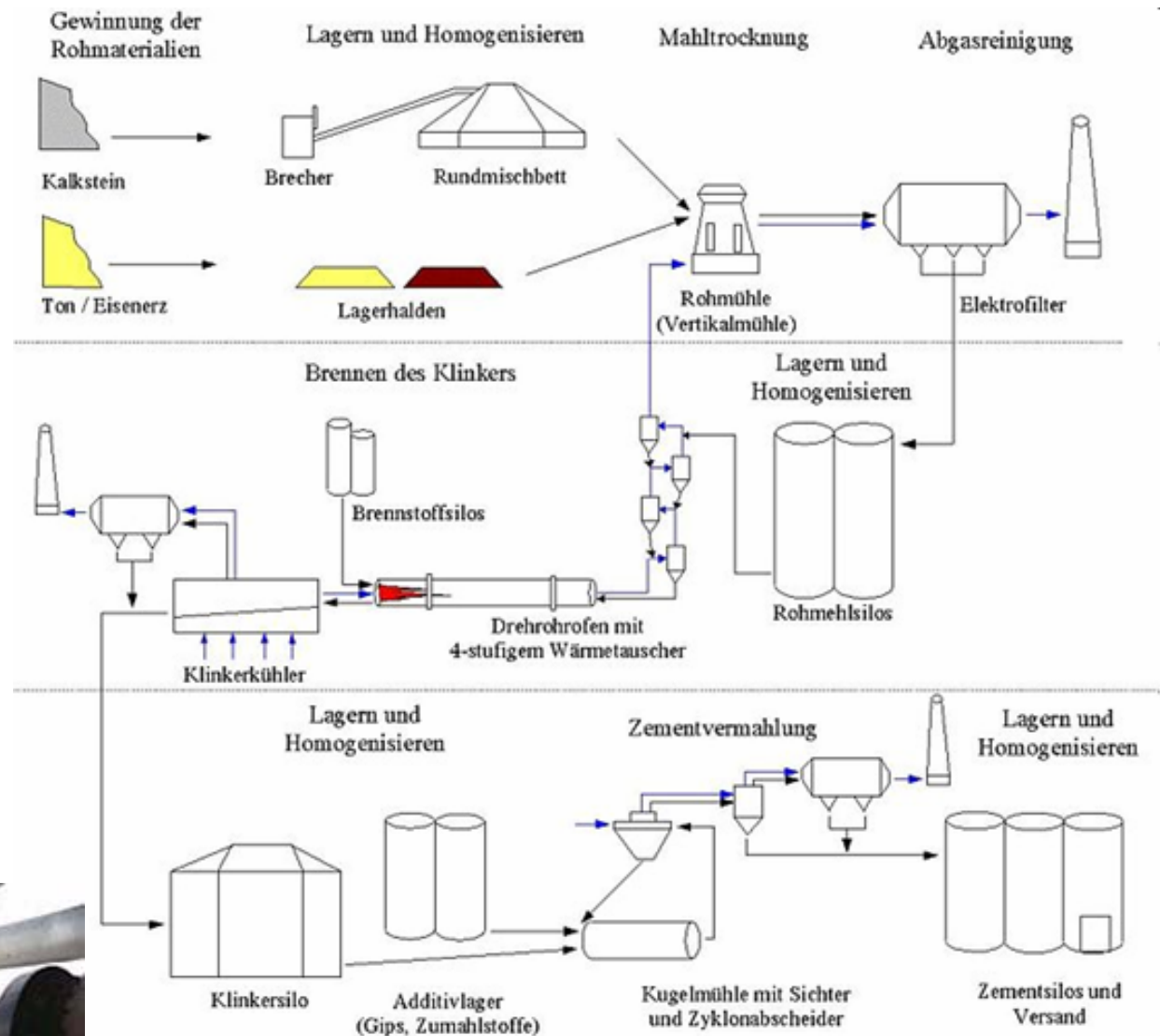
1920-as évektől PC-habarcok-betonok gyors terjedése

Deliveries of cements in the Austro-Hungarian Empire



A modern cementgyártás legfontosabb lépései

1. mész és agyag mesterséges, finomra őrölt keveréke
2. égetés 1400 °C felett forgókemencében + hűtés
3. keletkezett klinker őrlése + gipsz (+ egyéb hidraulikus pótlékok hozzáadása)
4. tárolás, szállítás



Kép: wikipedia

A nyersliszt útja a forgókemencében

Átlagos kemenceparaméterek:

hossz: 50-200m

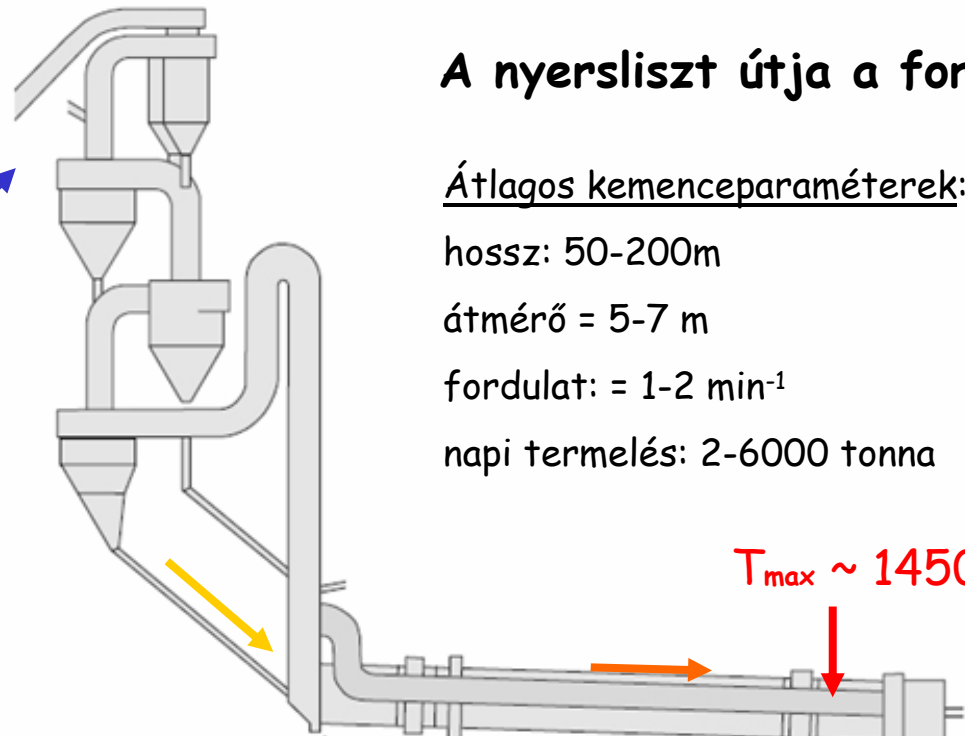
átmérő = 5-7 m

fordulat: = 1-2 min⁻¹

napi termelés: 2-6000 tonna

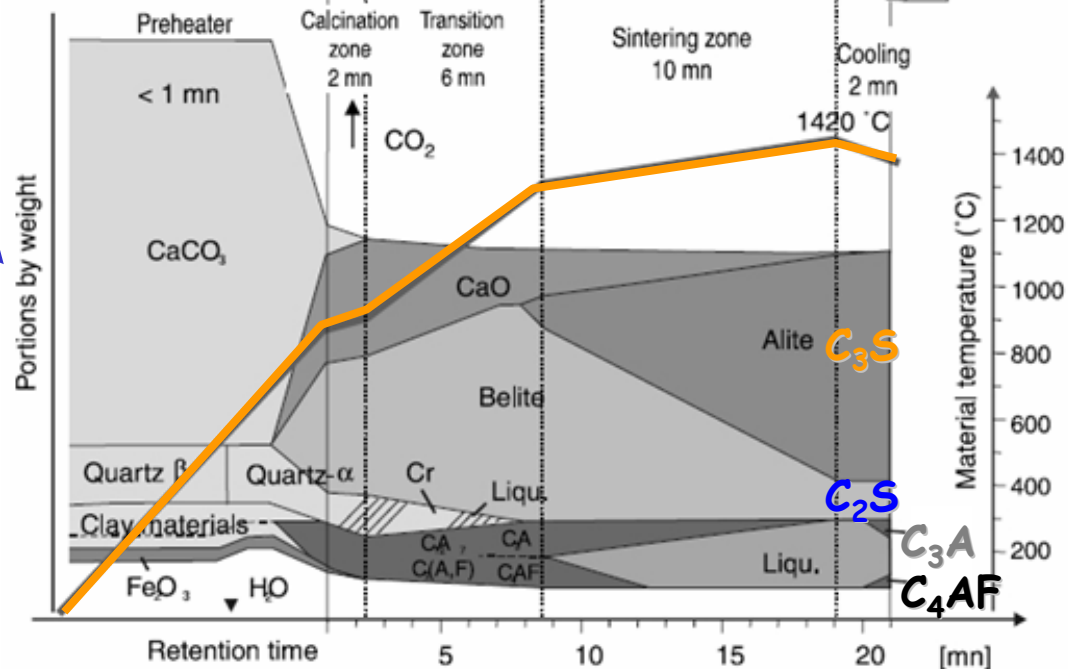


összetétel:
~ 75% mész
~ 25% agyag



$T_{max} \sim 1450 \text{ } ^\circ\text{C}$

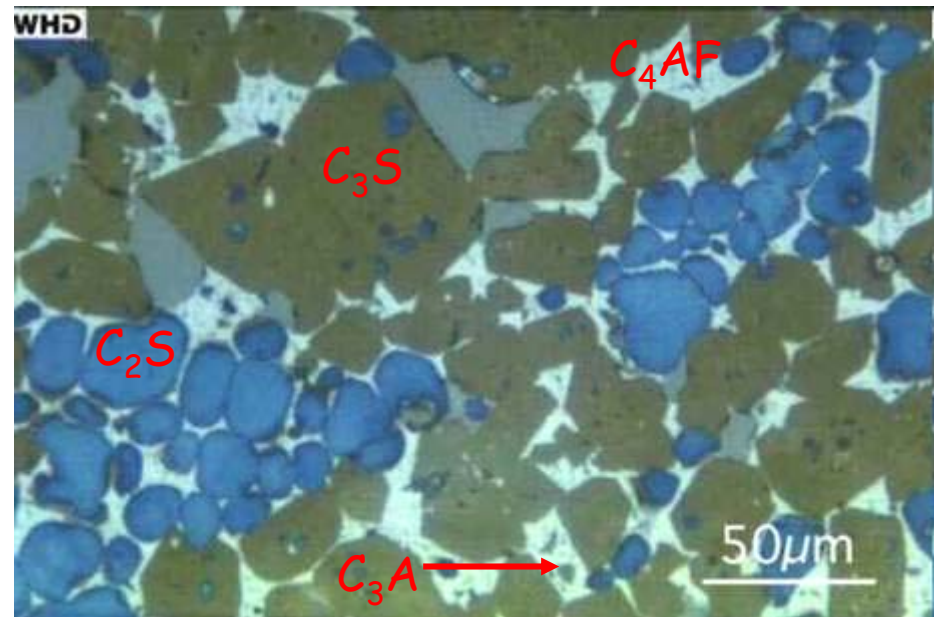
cementklinker



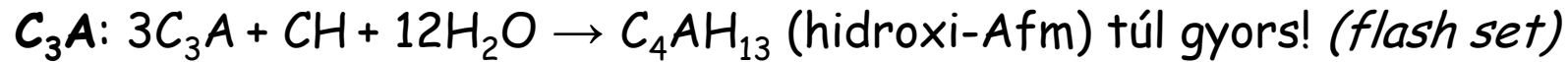
Kép: P-C Aitcin, 2008

Átlagos PC klinkerösszetétele

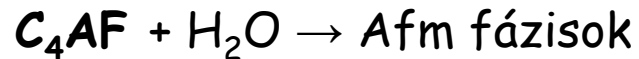
C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
60-70%	10-30%	5-10%	~ 5%



Klinkerfázisok hidratációja



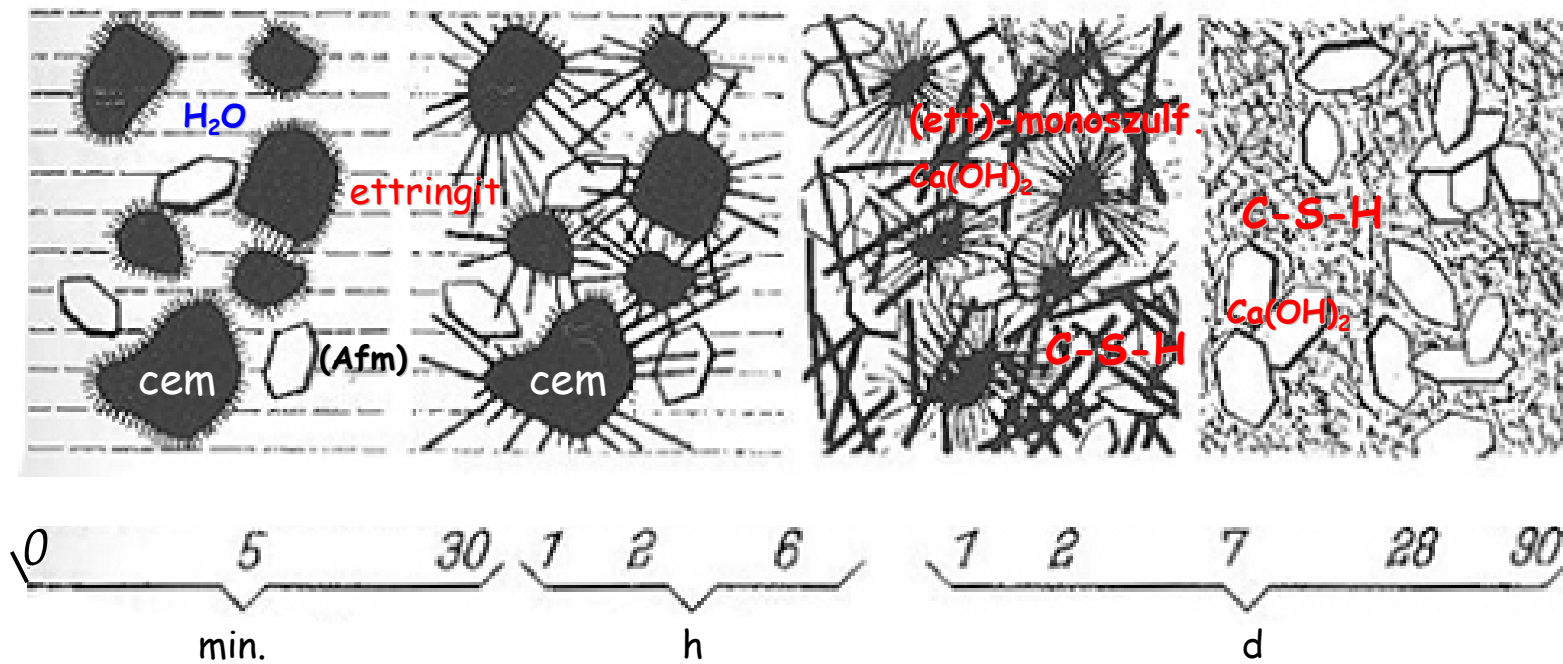
+ **gipsz** ---->



C-S-H fázis

nagy mennyiségű $\mathbf{Ca(OH)_2}$ -----> $\mathbf{pH} > 12$ (vasbeton, korrózióvédelem)

A hidratációs folyamatok vázlatos mechanizmusa



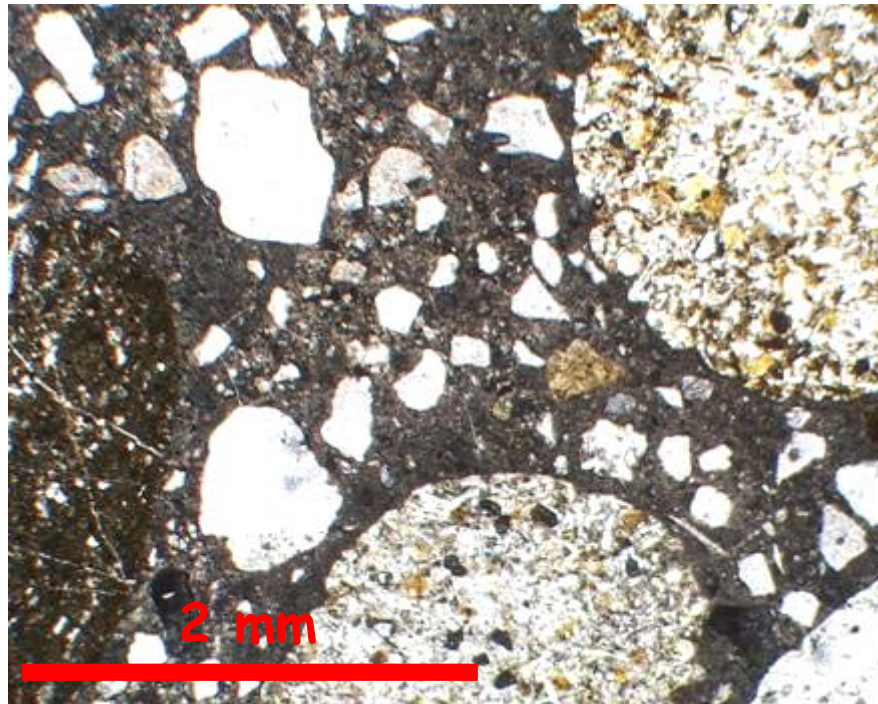
Stark & Wicht, 1998 után

Fő cement-fajták	Általános felhasználási cementek		Klinker K	Kohósalak S	% Főalkotók				% Főalkotók			Mellékalkotók	
					Szilikapor D	Puccolán P	Q	Pernye V	W	Égetett pala T	Mészke L		LL
CEM I	Portlandc.	I	95-100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM II	Kohósalak-p.c.	II/A-S	80-94	6-20	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		II/B-S	65-79	21-35	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Szilikapor-p.c.	II/A-D	90-94	-	6-10	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		Puccolán-p.c.	II/A-P	80-94	6-20	-	6-20	-	-	-	-	-	-
	II/B-P		65-79	21-35	-	21-35	-	-	-	-	-	-	0-5
	II/A-Q		80-94	6-20	-	-	6-20	-	-	-	-	-	0-5
	Pernye-p.c.	II/B-Q	65-79	21-35	-	-	21-35	-	-	-	-	-	0-5
		II/A-V	80-94	6-20	-	-	-	6-20	-	-	-	-	0-5
		II/B-V	65-79	21-35	-	-	-	21-35	-	-	-	-	0-5
		II/A-W	80-94	6-20	-	-	-	-	6-20	-	-	-	0-5
	Égetett pala-p.c.	II/B-W	65-79	21-35	-	-	-	-	21-35	-	-	-	0-5
		II/A-T	80-94	6-20	-	-	-	-	-	6-20	-	-	0-5
	Mészke-p.c.	II/B-T	65-79	21-35	-	-	-	-	-	21-35	-	-	0-5
		II/A-L	80-94	6-20	-	-	-	-	-	-	6-20	-	0-5
		II/B-L	65-79	21-35	-	-	-	-	-	-	21-35	-	0-5
		II/A-LL	80-94	6-20	-	-	-	-	-	-	-	6-20	0-5
Kompozit-p.c.	II/B-LL	65-79	21-35	-	-	-	-	-	-	-	21-35	0-5	
	II/A-M	80-94			6-20				6-20			0-5	
		II/B-M	65-79		21-35				21-35			0-5	
CEM III	Kohósalak cement	III/A	35-64	36-65									0-5
		III/B	20-34	66-80									0-5
		III/C	5-19	81-95									0-5
CEM IV	Puccolán-cement	IV/A	65-80	-		11-35			11-35	-	-	-	0-5
		IV/B	45-64	-		36-55			36-55	-	-	-	0-5
CEM V	Kompozit-cement	V/A	40-64	18-30	-	18-30			18-30	-	-	-	0-5
		V/B	31-50	31-50	-	31-50			31-50	-	-	-	0-5

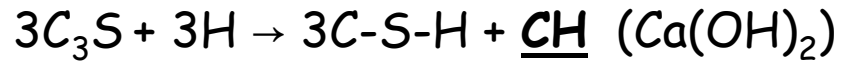
Cementhabarcs - beton

Cementhabarcs: cement + víz +
adalékanyag (< 4mm)

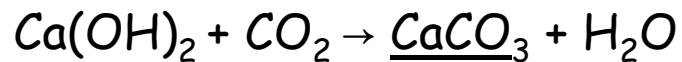
Beton: cement + víz + adalékanyag (> 4mm)
(+ adalékszerek)



Betonkorrózió - karbonátosodás



Portlandit (Ca(OH)₂) reagál a pórusoldatban oldott CO₂-vel (beton semlegesítése < pH 9)
→ karbonátosodás:



(a későbbiekben a C-S-H fázisok karbonátosodása is végbemegy)

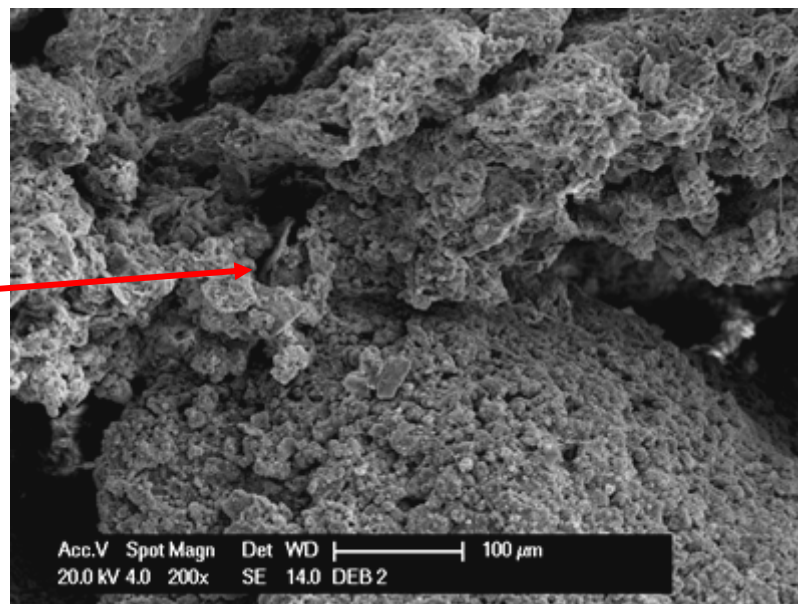
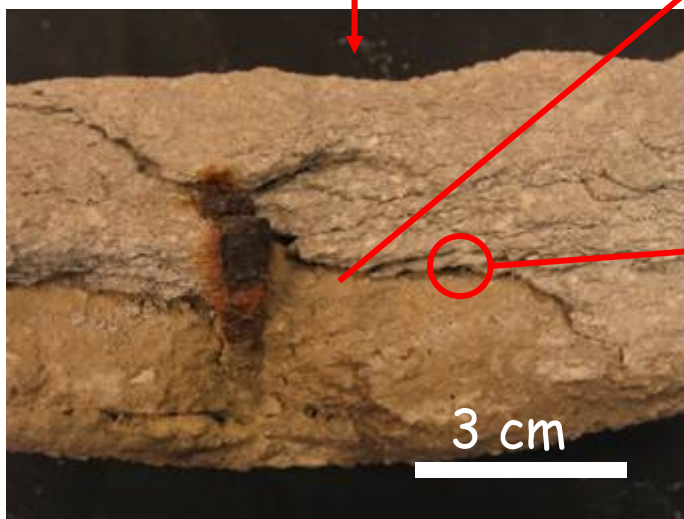
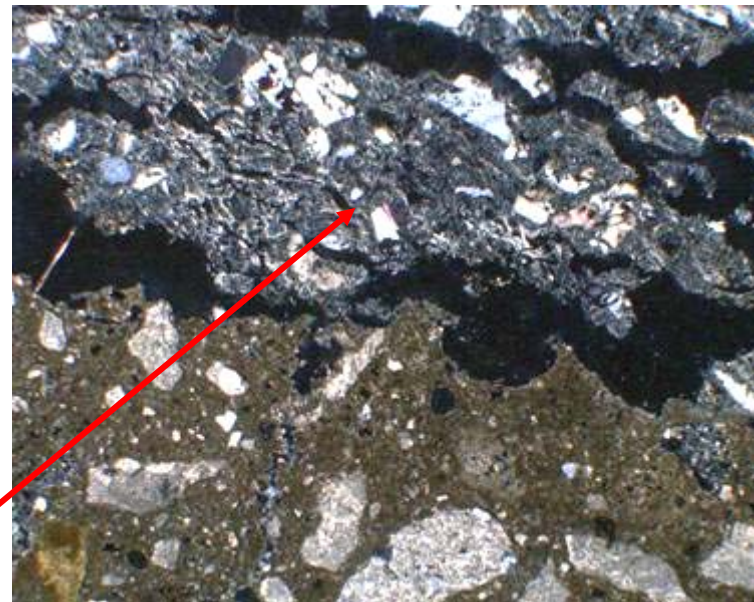
Erőteljes kilúgozás esetén - > cseppkövek, meszes lefolyások, kivirágzások megjelenése a felszínen

Fenolftaleinteszt:

rózsaszín zóna pH > 9 =
nincs karbonátosodás



Portlandcement - hibás alkalmazások műemlékeken I.



Portlandcement - hibás alkalmazások műemlékeken II.

