

## Cserépkályha masszák és mázak

### Bevezetés:

A cserépkályha, mint fűtőeszköz a XI.-XIII. században alakult ki és terjedt el dél-német területekről kiindulva. Kezdetben mázatlan korongolt elemeket építettek be a kemencébe a hőleadás javítása érdekében, később megjelentek a kerámia táblákból összeépített kályhák, majd a formákba préselt csempékből rakott kályhák. A reneszánsz korban már mázakkal tették díszesebbé a csempéket, a XVI. században pedig megjelentek a festéssel dekorált fajansz kályhák. A csempékészítés a fazekasságból fejlődött ki azokon a vidékeken, ahol a helyi agyag erre alkalmas volt. Iparszerű csempegyártásról a XVIII. századtól beszélhetünk. Napjainkban a cserépkályhák ismét divatcikknek számítanak. Nem tekinthetők azonban csak az igényes lakberendezés drága presztízs darabjainak. Korszerűségük abban áll, hogy hőhasznosításuk - összehasonlítva más fűtőeszközökkel – kiváló, azaz energiatakarékosak. Újratermelődő energiaforrással (fával) fűthetők, és ma már lehetőség van olyan utóégetők, vagy katalizátorok beépítésére, amelyek a füstgázok káros anyag tartalmát minimalizálják. A növekvő érdeklődés egyúttal növekvő elvárásokat is jelent a vevők részéről a csempével és a mázzal kapcsolatban. Ugyanakkor a versenyképesség megtartása a kerámia ipart –így a kályhacsempe gyártást is – a gyorsabb, energiatakarékosabb, minőségileg jobb termelésre kényszeríti. A kevésbé munkaigényes formázás, a gyorsabb szárítási és égetési technika megváltoztatja a fizikai és kémiai reakciók lefolyását, ezért ehhez kell igazítani a masszák és mázak tulajdonságait.

### A csempékészítéshez használt masszák:

A cserépkályha zárt tüztérű, kerámia csempékkel burkolt fűtőberendezés, amely a fűtőtérben felszabaduló hőt vezetés és sugárzás útján juttatja a környezetbe. A hatékonyság szempontjából döntő – a megfelelően megtervezett füstjáratokon és huzatviszonyokon kívül – a beépített csempe hőtani paraméterei és mennyisége.

A csempéket a kezdetektől fogva mindig tűzálló agyagból készítették. Tűzállóságon itt azt értjük, hogy az agyag 900 – 1000 °C körül égetve még nem mutat jelentős, olvadásból eredő tömörödést és deformációt. A kiégetett cserép porózus marad, de mechanikai szilárdsága kielégítő. Olyan agyagok felelnek meg erre a célra, amelyek nagyobb mennyiségű kaolinit ásványt tartalmaznak, viszont kevés alkáli tartalmú ásványt, amorf anyagot vagy meszet. Ilyen agyag sokfelé előfordul, főleg Nyugat-Dunántúlon és ritkábban Észak-Magyarországon. Az agyagok színe kiégetés után az összetételtől függ, sárga vagy vöröses. A nemkívánatos cserép szín eltakarására borító masszát használnak, amely világosra égő agyagból, kaolinból és soványító adalékokból áll, és 2 – 3 mm vastag rétegben kerül a csempe felszínére. A borító massa száradási és égetési paramétereit gondosan össze kell hangolni az alapmasszával, mert repedések, leválások, deformációk forrása lehet.

A csempe készítéséhez használt agyagot soványítani kell. A soványító anyag csökkenti a csempe deformációs hajlamát. Soványításra főként kvarchomokot, samottot, ásványi őrleményeket stb. használnak, 30 – 40 %-ban adagolva a masszába. A soványító anyag minősége és mennyisége, valamint összhangja az alapmasszával döntő jelentőségű a csempe hőtani tulajdonságai szempontjából, azaz használhatósága szempontjából. Ezt a kijelentést a következő táblázat adataival magyarázhatjuk meg:

1. táblázat:

	<b>kvarc</b>	<b>samott</b>	<b>cserép</b>	<b>kályhacsempe</b>	<b>levegő</b>
Hőkapacitás [kJ/kg.K]	0,80	0,84	0,92	0,79 – 0,92	1,30 [kJ/m <sup>3</sup> .K]
Hővezetés [W/m.K]	6,71 – 11,03	0,58 - 1,2			0,2 – 0,3
Hőtágulás [x.10 <sup>-7</sup> /K]	160	60	50 - 60	60 -	

- Az első sorban az ún. hőkapacitást látjuk. Ez a szám –leegyszerűsítve- azt jelenti, hogy mennyi hőmennyiség kell az adott anyag hőmérsékletének egy fokkal történő emeléséhez. Látható, hogy a kvarc felmelegítéséhez kell a legkevesebb hőmennyiség, a többiekhez több kell. A folyamat fordítva is igaz, lehűléskor a cserép vagy a samott több hőt ad le, mint a kvarc. Más szóval a samott tartalmú csempe hőtároló képessége jobb, mint a kvarc tartalmúé. Fontos a pórusokban levő levegő mennyisége is, mert az is jelentős mennyiségű hőt ad le.
- A következő sor az anyagok hővezető képességét mutatja. Mint látható, a kvarc legalább tízszer olyan gyorsan vezeti a hőt, mint a samott, azaz felfűtéskor a kvarc tartalmú csempe gyorsabban átmelegszik, mint a samottos, de lehűléskor gyorsabban le is hűl. A csempe pórusaiban levő levegő kifejezetten hőszigetelő hatású, elősegíti, hogy a felfűtött kályha sokáig meleg maradjon.
- A harmadik sorban a hőtágulási együtthatók láthatók, amelynek a mázak illeszkedésében van szerepe. A hőtágulási együttható azt jelenti, hogy egy fok hőmérséklet emelkedés hatására mennyit tágul az adott anyag, illetve lehűléskor mennyire húzódik össze. A kvarc hőtágulási együtthatója magas, a cserépben levő kvarc növeli a csempe tágulási együtthatóját. Ez adott esetben kedvező is lehet, mert így a csempe tágulási együtthatója jobban közelít a mázak tágulási együtthatójához, ezért csökken a mázak hajszálrepedezése (haarriss)

Összegezve a fenti táblázat tanulságait azt mondhatjuk, hogy a csempemassza összetételét hőtani szempontból is meg kell tervezni. Egy jó minőségű tűzálló agyag, amelyben kiégetés után elegendő pórus van, samottal soványítva nagyobb használati értékű csempét ad, mint egy kvarchomokkal soványított kevésbé tűzálló agyag. A kvarc jelenléte ugyanakkor bizonyos határig szintén hasznos. Egyéb soványító anyagok, pl. vulkáni tufák használata soványító anyagként nem célszerű, mert előfordulhat, hogy a sokszori felmelegítés hatására kristályszerkezetük átalakul vagy lebomlik, és a szemcsék elporladnak a csempében.

A soványításhoz használt samott mennyisége általában 25 – 40 %. Magasabb samott tartalom esetén a csempe formázáskor és égetéskor kevésbé vetemedik, a kiégetett csempe jobban elviseli a hőshokot használat közben. A samott mennyisége növelésének határt szab a csempe mechanikai szilárdsága, amely romlik növekvő samott mennyiség esetén. A samott szemcseméretét a feldolgozás határozza meg. A gyakorlatban szokásos 1 mm-nél nagyobb átmérőjű szemcsék esetén már borítómasszát kell használni a felületre. Finomabb szemcsés samott (pl. 0,2 mm – 0,5 mm) használatával a borítómasszát kiiktathatjuk, ezzel a termelési folyamat egyszerűbb és gyorsabb lesz, elmaradnak a borítómassza nem megfelelő illeszkedéséből származó problémák. Ha a termék és a technológia lehetővé teszi, célszerűbb a finom samott használata. A finomabb szemcsés samott azonban tömörebb cserepet jelent, ami körültekintőbb csempe konstrukciót és szárítást igényel.

A csempek formázása többnyire gipsz vagy fémformába történő döngöléssel vagy préseléssel történik. Az öntési eljárás nem annyira elterjedt, aminek oka az öntőiszappal kapcsolatos nehézségek. A csempekészítéshez alkalmas agyagok általában nehezen folyósíthatók, az iszapba kevert samott hajlamos a leülepedésre, ráadásul a csempéhez szükséges falvastagságot csak több órás szívási idővel lehet elérni. A módszer nem termelékeny, viszont olyan formákat is gyártani lehet jó minőségben, ami más formázási módszerrel nem volna lehetséges. Korszerű folyósítószer kombinációkkal olyan öntőiszapokat lehet készíteni, amelyek 35 –40 % samottot tartalmaznak, 2000 gr/liter körüli litersúlyuk ellenére jól önthetők, és a samott kiülepedése az iszaptól elfogadhatóan lassú.

A kályhás masszák ismertetése után tekintsük át a csempek mázazására használt mázakat.

### **Mi a máz?**

A máz olyan üvegszerű bevonat a kerámia cserépen, amely az égetési folyamat során képződik alapanyagaiból. A máz növeli a termék esztétikai értékét, mechanikai szilárdságát, vegyi ellenálló képességét, porózus cserép esetén a felületet vízhatlanná teszi, továbbá és nem utolsósorban a máz fokozza a termék kereskedelmi értékét. A kályhacsempek mázainak legfontosabb funkciója – az esztétikai hatáson túl – az, hogy megakadályozza a füstgázok átszivárgását a csempe pórusain keresztül.

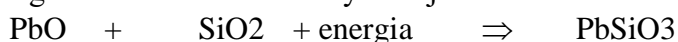
A sokféle alkalmazási terület és cél miatt a mázaknak nincs egységesen elfogadott és nemzetközileg elismert rendszerezése. Általában mindenki a saját fontossági sorrendje szerint csoportosítja a mázakat.

**A kerámia máz fizikai - kémiai szempontból egy üveges állapotban levő szilikát olvadék.** Közeli rokonságban van az üveggel és a tűzzománccal.

Mit jelent az üveges állapot?

Az üvegek olyan anyagok, amelyek kémiai összetétele bonyolult, nem pontosan definiált, fizikai tulajdonságai iránytól függetlenül azonosak. Lényegében olyan folyadékknak tekinthetők, amelyek viszkozitása szobahőmérsékleten túl nagy, (22 nagyságrenddel nagyobb, mint a víz) ezért nem folynak. Kiegetés után ez a megszilárdult folyadék szoros kötődésben lesz a cseréppel, amelynek egészen más az összetétele. Ahhoz, hogy a kötődés hibamentes és tartós maradjon, a máz és a cserép tulajdonságait össze kell hangolni.

A korai kályhás mázak összetétele nagyon egyszerű volt: alapanyaga az ólomgelét volt, amit ólomérc pörkölésével vagy nyers ólom égetésével állítottak elő. Ehhez kvarchomokot keverték, és valamilyen színező anyagot, általában réz-, vas-, vagy mangán-oxidokat. Égetéskor a következő folyamat játszódik le:



A folyamat viszonylag alacsony hőfokon végbe megy, és a képződő ólom-monoszilikát a cserép alkotórészeivel reagálva egy tartós mázbevonatot képez. A kályhás mázak készítése a fenti nyersanyagokból azaz az ún. nyers mázak használata a legutóbbi évtizedig elterjedt volt. Ma már ritkán használják, és használatuk nem is ajánlott, mert a szabad ólom-oxid önmagában erősen mérgező. A mérgező vagy vízben oldható mázalkotókat előzetesen összeolvasztják, frittelik, és ez az összeolvasztott üvegszerű anyag – a fritt – lesz a mázak alapja.

Az elérendő esztétikai hatásnak megfelelően a mázak megjelenése különböző. A főbb csoportok:

Átlátszó mázak: Transzparens mázaknak is nevezik az átlátszó, többnyire szintelen, esetleg színezett mázakat, amelyek sima csillogó felületet adnak, úgy, hogy az alatta levő cserép látható marad. Jobban érvényesül a máz díszítő hatása, ha az alul levő csempe színe fehér vagy világos. Ha nem az, akkor célszerű világos engóbot vagy borító masszát használni a cserép bevonására mázazás előtt.

A transzparens mázak nem tartalmazhatnak apró buborékokat, feloldatlan nyersanyagokat, vagy kristály kiválásokat. A színező fémoxidok maradéktalanul feloldódnak az üveges fázisban. A jó máz felülete sima, csillogó, amit a máz ólom-oxid vagy bór- és alkáli-oxid tartalmának növelésével lehet elérni. Ennek megfelelően a mázak lehetnek ólmos, vagy ólommentes alkáli-bór mázak.

Opak mázak: Az opak máznak az alatta levő cserepet el kell takarnia, ezért a csempe színe nem lényeges szempont. Ahhoz, hogy a mázolvadék átlátszatlan mázként szilárduljon meg, az szükséges, hogy az üvegmátrixban nagyon apró szemcsék egyenletesen eloszolva legyenek, és ezeknek a szemcséknek a törésmutatója lényegesen eltérjen az üvegtől. A szemcséknek olyan kicsinek kell lenni, hogy a mázréteg felületén még ne okozzanak törést, a felület sima és fényes legyen. A legjobb homályosító hatást a 24  $\mu$  szemcsenagysággal lehet elérni. A fedőmázakat lényegesen vastagabban kell felhordani, mint a transzparens mázakat, és emiatt hőtágulási együtthatóját még pontosabban kell a cseréphez illeszteni. A mázak fedőképességét régebben ón-oxid hozzáadásával érték el, ma már szinte kizárólag cirkon fehérítésű mázakat használnak. Színtesteket adva a mázhoz különböző pasztell árnyalatú csempéket lehet produkálni.

Matt mázak: Ha egy kiégetett máz felülete nem tükörsima, hanem egyenetlen, akkor a szem matt felületként érzékeli. Az egyenetlenség mélysége, formája és nagysága határozza meg, hogy milyen mértékben látjuk mattnak a felületet. Ha egyes helyeken csillog a felület, akkor nevezzük selyemfényűnek, zsírfényűnek stb.

A nyugtalan, egyenetlen felületet el lehet érni úgy, hogy az egész mázat alulégetjük és a komponensek nem oldódnak fel, vagy a kiolvadt mázból lehűléskor válnak ki a felületet megtörő kristályszemcsék. Az oldhatatlan részek vagy a kiváló kristályok mérete nem lehet nagyobb 0,06 mm-nél. A matt csempe mázak keresettek, készítésük azonban a többi máznál nagyobb gondosságot igényel mázazáskor és égetéskor. A mázak felülete egyenetlen az előbb említettek szerint, ezért a matt csempe felülete könnyebben szennyeződik, mint a fényes mázas csempék.

Jellegzetes matt kályhás máz típusok a következők:

Szinter-engóbok: az általánosan használt kaolin és agyag tartalmú engóbokhoz valamilyen olvasztószert adunk (pl. krétát, földpátot, frittet) olyan mennyiségben, hogy az olvadási folyamatok megkezdődjenek és az engób ráégjen a cserép felületére. Különösen nyers mázazásra alkalmasak az ilyen mázak. Rusztikus, terrakotta vagy kő hatású csempék készítésekor használják.

Mattítás a mázolvadékból kiváló kristályokkal:

Kristályosodás révén akkor kapunk matt felületet, ha az apró kristály szemcsék a felületen úsznak, és a máz fényét megtörik. Ehhez elegendő nagy számú és apró szemcséknek kell a felületen lenni, azaz lehűléskor még az olvadékból sok kristálymagnak kell képződni. A kristálymagok nagy száma és az olvadék kellően magas viszkozitása megakadályozza, hogy az egyes kristályszemcsék szemmel elkülöníthető nagyságúra nőjenek.

A lehűtés szerepe lényeges, a matt mázakat mindig lassabban kell hűteni, mint az átlátszó vagy a fényes fedő mázakat. A mázósszetételben gyakran használnak  $\text{TiO}_2$ -ot, mert a titán-dioxid nem csak mattít, hanem a többi mázalkotóval reagálva érdekes effektusokat eredményez. Az ilyen mázakkal mázazott csempék kellemes tapintásúak, hajszáltrepedések nélkül illeszkednek a cserépre.

A megjelenés hatásosságának fokozására több máz vagy máz és engób kombinációját is használják. Első rétegben egy színezett engóbot, vagy egy keményebb mázat visznek fel, amire egy második réteg máz kerül. Ez a máz égetéskor reakcióba lép az alatta levővel, és érdekes effektusokat eredményez. A hatás fokozható, ha a csempéket állítva égetjük, mert a képződő reakciótermékek rendszerint alacsonyabb viszkozitásúak mint az alapmáz, és lefolynak. A felhordás vastagságának és a felhordás módjának változtatásával a lehetséges variációk száma tovább növelhető.

A továbbiakban két olyan témát tárgyalunk, amelyek gyakran szóba kerülnek a kályhás mázakkal kapcsolatban: a hajszálrepedések a mázon (Haarriss) és az ólom probléma.

#### Hajszálrepedések:

A kályhacsempék mázain a hajszálrepedések jelenléte a szabványok szerint megengedett, a vevők azonban egyre inkább igénylik a hajszálmentes mázakat. A hajszálrepedésekért a massa és a máz hőtágulása közötti különbség a felelős. Mint a legtöbb anyag, a kerámia massa és a máz is kitágul hő hatására, lehüléskor pedig összehúzódik, erősen eltérő összetételük miatt eltérő mértékben. Ráadásul a tágulás illetve összehúzódás mértéke a hőfoktól függően is eltérő módon változik. A massa térfogata két esetben is ugrásszerűen csökken, míg a mázé - az ún. transzformációs tartományt kivéve – folyamatosan. Ha a máz jobban összehúzódik, mint a vele szilárdan összekötött massa, akkor a mázon belül húzófeszültségek ébrednek, aminek eredményeként a folytonos mázréteg megszakadozik, elreped. Fordított esetben, tehát ha a massa húzódik jobban össze, mint a máz, akkor az összehúzódó massa összenyomja a mázat. Az összenyomás hatására keletkező nyomófeszültséget a máz egy határ után nem tudja elviselni, és foltokban lepattog a cserépről.

Tudni kell, hogy a máz, mint minden üveg sokkal jobban elviseli a nyomófeszültséget, mint a húzófeszültséget (a különbség kb. 50-szeres), ezért a hajszálrepedések elkerülése érdekében jobb, ha a máz enyhe nyomófeszültség alatt marad lehüléskor. Ezt megvalósítani azonban nem olyan egyszerű. Az első táblázatban látható volt a kályhacsempékre jellemző hőtágulási együttható. Ez a 60 körüli érték nem túl magas, ennél alacsonyabb tágulási együtthatójú mázat kell használnunk. Alacsony tágulású mázat úgy tudunk készíteni, ha lehetőleg kevés tágulást növelő komponenst -elsősorban alkáliákat – használunk a mázban. Ezek kihagyása viszont növeli a máz olvadási hőmérsékletét, amiből az következik, hogy növelni kell az égetés hőmérsékletét. A hajszálrepedések megszüntetésének egyik útja tehát, hogy magasabb hőfokon olvadó mázakat használunk. A jelenleg elterjedt 960 – 1000 °C körüli égetést fel kell emelni 1040 – 1050 °C-ra. A magasabb égetés hatására a máz és a cserép közötti kötődés és a csempe mechanikai szilárdsága is javul.

A hajszálmentesen kiégetett csempe azonban nem marad sokáig repedésmentes. A cserép és a máz minden egyes felfűtéskor és lehüléskor eltérően mozog, ráadásul a csempék pórusaiban levegő, a kemencében vízgőz van, ezért a csempe előbb-utóbb repedezett lesz. A vevő óhaja szerinti haarriss mentességet ezért legfeljebb az újonnan épített kályhára lehet vállalni, hosszabb használatra semmiképpen sem.

### Az ólom probléma:

A kerámia mázakhoz használt veszélyes anyagok közül a legtöbb publicitást az ólom kapta. Részben mert még mindig elterjedt a mázakban, részben mert konkrét mérgezési esetek is előfordultak.

Az ember szervezetének egészséges működéséhez a természetben megtalálható szinte valamennyi elemet felhasználja kisebb- nagyobb mértékben. Egyik kivétel az ólom, amire a szervezetnek semmi szüksége nincs, ellenkezőleg, a szervezetbe került ólom lerakódik, és súlyos mérgezést okoz. Súlyosan károsítja a vérképző szerveket és a májat és vesét. Az a régi fazekas mondás, hogy „embörzsírral készül a cserép”, nem csak arra utal, hogy a fazekasság már régen sem volt jól fizető szakma, hanem, hogy az ólom és az egyéb nehézfémek -mint a réz, mangán, kobalt –tönkretették a fazekasok emésztő rendszerét, és emiatt soványak voltak. A mérgező hatás függ a mázban levő ólom mennyiségétől, a kémiai környezettől, és az égetési technológiától. Leegyszerűsítve kimondható, hogy a magasabb hőmérsékleten, hosszabb égetési ciklussal kiégetett mázokból kevesebb ólom oldódik ki, mint az alacsonyabb hőfokon gyorsan kiégetettekből. Az égetési hőfok növelésének azonban gátat szab, hogy növekvő hőmérséklettel növekvő mértékben párolog el az ólom a mázból, beszennyezve egyúttal a kemence és a műhely légterét. A mázból kioldható ólom az étkezési edényeknél jelent problémát, a kályhacsempéknél ennek nincs jelentősége. Itt a mázazás művelete veszélyezteti leginkább a felhasználó egészségét. A műhely légterében megengedett maximális koncentráció mindössze 0,04 mg/m<sup>3</sup>. Ezt figyelembe véve ólmos mázat szórópisztollyal felhordani nagyon jó elszívás és védőmaszk nélkül felelőtlen.

A kályhacsempéket hagyományosan inkább leöntéssel mázazzák. Ebben az esetben sokkal kevesebb ólom kerül a levegőbe, viszont a hulladék iszap kezelése jelent gondot. Ólom tartalmú iszapot közcsatornába vagy talajvízbe engedni nem szabad. Vagy megfelelő veszélyes hulladék lerakóhelyre kell szállítani - ami nagyon drága – vagy össze kell gyűjteni és újra feldolgozni.

Miért használnak egyes kályhás mázakban még mindig ólmot, ha az ennyi problémát okoz?

Az ólom-oxid erősen olvasztó hatású, ezért alacsony hőfokon olvadó mázakat képez. A mázat lágyítja, rugalmasságát javítja, és közepes szinten tartja a hőtágulást. Jól oldja a színező fém-oxidokat, saját színe kissé sárgás, átlátszó. Az ólmos mázolvadék felületi feszültsége kicsi, ezért jól terül a cserépen, sima felületet ad. Törésmutatója nagy, ezért csillogó, tiszta színű mázakat lehet vele elérni. Az alacsony olvadási hőfok miatt gyengébb műszaki színvonalú kemencékben is kielégítően lehet égetni.

Az ólom-oxid kiváltását a receptből és a felsorolt kedvező tulajdonságok helyettesítését általában a máz alkália és bór tartalmának megfelelő szabályozásával végzik. Alkáli-bór ólommentes mázak nagy választékban kaphatók kályhacsempékre is. Eredményes használatuk érdekében módosítani kell a technológiát és az alapanyagokat is. Néhány példa:

A massa és a máz hőtágulási együtthatóját pontosabban kell összeilleszteni, mert az ólommentes mázak kevésbé rugalmasabbak, hamarabb repednek.

A mázfelhordásnak egyenletesnek kell lenni, gázzárványok, felületi mázhiányok nélkül, mert az ólommentes máz olvadáka kevésbé terül a cserépen, mint az ólmos, és a mázhiányokat nem fedi be.

Az égetési hőfokot emelni kell annak érdekében, hogy a máz teljesen kitisztuljon és csillogjon. A hőfok emelése szükségessé teheti a massa összetétel változtatását is.

A kemencén belüli hőfokeltérés kicsi lehet, mert a hőfok eltérések jobban meglátszanak az ólommentes mázon.

A kemence égetési görbét programozni kell.

Bizonyos színek, effektusok létrehozásához nélkülözhetetlen az ólom jelenléte, pl. a jellegzetes réz-zöld. Ilyen esetekben csak kellő kompromisszummal lehet megközelíteni a kívánt hatást ólommentes mázzal.

Összegezve: Egészségvédelmi és környezetvédelmi okok miatt egyre nagyobb a kényszer az ólmos mázak használatának beszüntetésére. Az ólom kiváltása szükségessé teszi a technológia módosítását, ugyanakkor magával hozza a díszítő motívumok és színek változását is.