

Paweł MURZYN*

Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków

BADANIE WPLYWU DODATKU TOPNIKA NA WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI WYPALONEGO TWORZYWA CERAMICZNEGO

Streszczenie. W pracy badano wpływ dodatku topnika (melafir z Rybnicy Leśnej) w różnej ilości i o różnym uziarnieniu do surowca ilastego (Kaolin Sedlec) na właściwości wypalonego tworzywa. Próbki w formie belek wypalano w temperaturze 1220°C z szybkością 8°C/min w dwóch seriach z przetrzymaniem w maksymalnej temperaturze 5 i 30 min. Wypalone tworzywa poddano obserwacjom w SEM, badano zmiany dylatometryczne, ciężar właściwy, gęstość pozorną i porowatości oraz wytrzymałość na zginanie.

INFLUENCE OF THE FLUX ADDITION ON PROPERTIES OF FIRED CERAMIC MATERIAL

Summary. In this work was investigated influence of the flux addition (Melaphyre from Rybnica Lesna) in different quantity and grain size to clay raw material (Kaoline Sedlec) on properties of fired ceramic body. The samples shaped as a bars were fired in temp. T_{max} 1220°C in two series differing of holdover time 5 and 30 minutes in this temperature. Heating speed was 8°C/min. The fired material was observed on SEM and tested in dilatometer. Bulk density, porosity and mechanical strength were measured.

1. Wstęp

Stosowanie topników w wielu technologiach ceramicznych ma długą historię i jest raczej powszechną praktyką. Nie zawsze jednak zwraca się uwagę na tak istotne czynniki, jakimi są uziarnienie topnika oraz oddziaływanie pozostałych surowców z topnikiem. Może to prowadzić do niepożądanych lub nieoczekiwanych skutków stosowania tego rodzaju dodatków [1][4].

* Opiekun naukowy: Dr hab. inż. Jerzy Dyczek, prof. Akademii Górniczo-Hutniczej

Przedmiotem zainteresowania autora jest melafir, który stanowi wartościowy dodatek w niektórych technologiach materiałów ceramicznych, takich jak produkcja dachówki czy kamionki. Zauważono w trakcie badań, że w zależności od jego uziarnienia wpływa on w różny sposób na właściwości otrzymanego tworzywa ceramicznego.

Postanowiono poświęcić temu większą uwagę, badając rolę tego topnika w oparciu o modelowy zestaw surowcowy, który stanowił mieszaninę kaolinu Sedlec z melafirem z Rybnicy Leśnej. Taki zestaw można traktować jako modelowy zestaw surowców, stosowany w różnych technologiach ceramicznych począwszy od produkcji dachówek poprzez kamionkę aż po zestawy surowcowe, z których wypala się płytki okładzinowe [1].

2. Charakterystyka surowców

Skład chemiczny użytych do badań surowców: kaolinu z Siedlec i melafiru z Rybnicy Leśnej przedstawiono w tabeli 1.

Kaolin należy do grupy surowców ilastych. W jego składzie chemicznym dominują SiO_2 i Al_2O_3 , natomiast tlenki zaliczane do topników oraz tlenki barwiące stanowią znikomy udział. Pod względem mineralnym głównym składnikiem jest kaolinit, w nieznacznej ilości kwarc i znikoma ilość mik. Należy on do surowców ogniotrwałych i biało wypalających się [1].

Melafir jest magmową skałą wylewną, barwy brunatno-czerwonej do czarnej. W swoim składzie chemicznym (tab. 1) oprócz Al_2O_3 i SiO_2 ma znaczące ilości tlenków zaliczanych do topników. Pod względem fazowym w skład melafiru wchodzi minerały piroksenów i plagioklazów.

Tabela 1

Skład chemiczny kaolinu Siedlec i melafiru Rybnica Leśna

Składnik	Kaolin		Melafir		Składnik	Kaolin		Melafir	
	[%] wag					[%] wag			
SiO_2	55,29		55,96		Na_2O	0,04		4,50	
Al_2O_3	30,21		15,65		K_2O	0,50		2,69	
CaO	0,07		3,83		P_2O_5	--		1,56	
MgO	0,15		2,74		MnO	--		0,10	
Fe_2O_3	0,50		8,48		str. praż.	12,8		5,14	
TiO_2	0,33		1,52		suma	99,89		93,42	

Dla melafiru wyznaczono temperatury charakterystyczne, wykorzystując do tego celu metodę mikroskopii wysokotemperaturowej. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2

Charakterystyczne temperatury dla melafiru z Rybnicy Leśnej

	°C		°C
Temp. mięknięcia T_m	1120	Temp. płynięcia T_p	1180
Temp. topienia T_t	1160	Interwał topienia $T_t - T_m$	40

Zastosowane surowce różniły się pomiędzy sobą pod względem uziarnienia. Kaolin jako surowiec ilasty charakteryzował się bardzo drobnym uziarnieniem o udziale poszczególnych frakcji (tabela 3).

Tabela 3

Skład ziarnowy kaolinu

Wielkość ziarna, μm	Udział w %	Wielkość ziarna, μm	Udział w %
< 1	57	5-10	2
1-2	16	15	1
2-3	12	20	0,5
3-5	11	>20	0,5

W badaniach zastosowano melafir o dwóch uziarnieniach, drobniejszym M2: poniżej 0,075 mm i grubszym M1: od 0,12 mm do 0,20 mm.

3. Przygotowanie mieszanin surowcowych i wykonanie próbek do badań

Z opisanych powyżej składników przygotowano następujące zestawy surowcowe, co przedstawiono w tabeli 4.

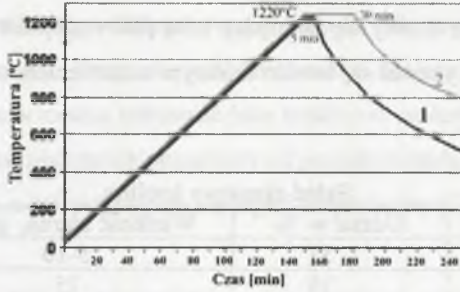
Tabela 4

Skład mieszanin surowcowych

Symbol	Ka	Ka-M1-20	Ka-M1-30	Ka-M2-20	Ka-M2-30
Składniki	[%] wagowy				
Kaolin	100	80	70	80	70
Melafir M1	0	20	30	0	0
Melafir M2	0	0	0	20	30

Sporządzone zestawy surowcowe różniły się ilością oraz uziarnieniem dodawanego melafiru. Po zmieszaniu składników na sucho dodano 8% wagowo wody, a następnie przetarto nawilżone mieszaniny przez sito w celu dalszej homogenizacji i równomiernego rozprowadzenia wilgoci w masie. Z tak przygotowanych mas półsuchych uformowano belki o wymiarach 90 x 9 x 5 mm. Formowanie odbywało się w metalowej formie metodą prasowania jednoosiowego, dwustopniowego z odpowietrzaniem. Ciśnienie prasowania wynosiło 20 MPa [5].

Belki wypalono w temperaturze 1220°C w dwóch seriach z przetrzymaniem w maksymalnej temperaturze 5 min dla pierwszej serii i 30 min dla drugiej serii. Szybkość grzania wynosiła 8°C/min. Krzywą wypalania ilustruje rysunek 1.

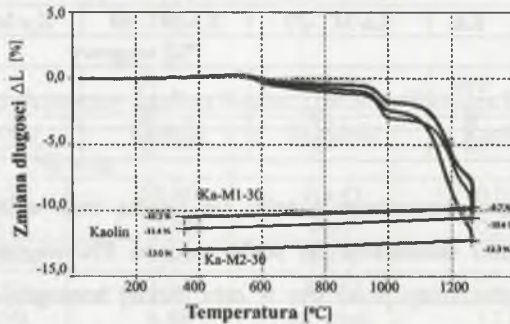


Rys. 1. Krzywa wypalania tworzyw
Fig. 1. Heating curve

4. Badania uzyskanych tworzyw

4.1. Badania dylatometryczne

Z wyprasowanych belek wykonano próbki do badań dylatometrycznych w celu sprawdzenia zmian liniowych tworzyw zachodzących podczas ogrzewania. Pomiary przeprowadzono w następujących warunkach: szybkość ogrzewania 10°C/min, przetrzymanie w T_{\max} 1260°C – 30 min, studzenie do 400°C 10°C/min. Wyniki przedstawia rysunek 2.



Rys. 2. Krzywe dylatometryczne tworzyw z dodatkiem grubszego i drobnego melafiru
Fig. 2. Dilatometric curves of materials with addition of fine and coarse melaphyre

Z rysunku 2 można wywnioskować, że w zależności od uziarnienia dodatek melafiru w różny sposób wpływa na zmiany liniowe tworzywa. Melafir o grubszym uziarnieniu

ogranicza skurcz tworzywa, natomiast dodatek drobniejszej frakcji melafiru zintensyfikował skurcz. Podobne tendencje zaobserwowano określając skurcz liniowy na wypalonych belkach, co przedstawia tabela 5.

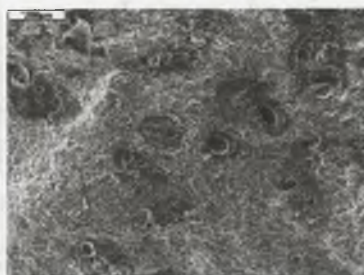
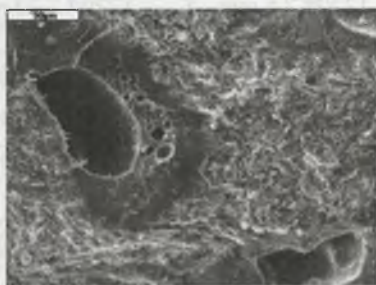
Tabela 5

Skurcz wypalania mierzony po długości belek, wyrażony w %

Tworzywo	1220°C/ 5min	1220°C/ 30 min
KaM1-20	7,71	8,18
KaM1-30	6,41	6,88
KaM2-20	8,93	11,00
KaM2-30	9,59	10,41
Ka	9,13	8,30

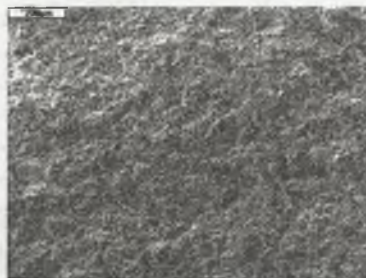
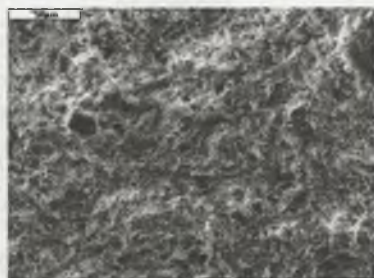
4.2. Obserwacje pod mikroskopem skaningowym

Otrzymane tworzywa poddano obserwacjom ich przełomu w skaningowym mikroskopie elektronowym, co pokazuje rysunek 3.



Rys. 3. Obraz przełomu wypalonego tworzywa z dodatkiem melafiru uzyskany w skaningowym mikroskopie elektronowym

Fig. 3. SEM pictures of fired materials fracture with addition of melaphyre



Rys. 4. Obraz przełomu wypalonego tworzywa bez dodatku melafiru uzyskany w skaningowym mikroskopie elektronowym

Fig. 4. SEM pictures of fired materials fracture without addition of melaphyre

Przedstawione zdjęcia wskazują, że faza ciekła powstała w wyniku stopienia się ziaren topnika wsiąkała w otaczającą matrycę, będącą wynikiem przemian termicznych kaolinu.

Stop wsiąkając w matryce wypełnił istniejące w niej pory otwarte, jednocześnie tworząc nową objętość porów zamkniętych w miejscu wcześniej znajdujących się tam ziaren topnika. Zmniejszenie porowatości otwartej powoduje obniżenie nasiąkliwości wodnej tworzywa, a to z kolei przekłada się na poprawę jego mrozoodporności, co jest zjawiskiem korzystnym.

4.3. Określenie ciężaru właściwego gęstości pozornej i porowatości tworzyw

Ciężar właściwy otrzymanych tworzyw wyznaczono za pomocą piknometru helowego Accu-pyc1300 po wcześniejszym rozdrobnieniu tworzyw do uziarnienia poniżej 60 μm w celu eliminacji obserwowanych pod mikroskopem porów zamkniętych będących pseudomorfozami ziaren topnika. Wyniki przedstawia tabela 6.

Tabela 6

Ciężar właściwy „ γ ” oraz gęstość pozorna „ d_{poz} ” tworzyw wyrażone w g/cm^3

Rodzaj tworzywa	Ciężar właściwy γ	Gęstość pozorna d_{poz}	
		1220°C/ 5 min.	1220°C/ 30 min.
KaM1-20	2,73	2,00	2,04
KaM1-30	2,72	2,03	2,06
KaM2-20	2,73	2,15	2,34
KaM2-30	2,69	2,32	2,39
Ka	2,75	2,06	2,00

Gęstość pozorną d_{poz} i porowatość otwartą P_o określono metodą hydrostatyczną. Uzyskane wyniki przedstawiają tabele 6 i 7. Mając ciężar właściwy, gęstość pozorną i porowatość otwartą tworzyw obliczono porowatość zamkniętą i całkowitą. Wyniki przedstawia tabela 7.

Tabela 7

Porowatości: P_o – otwarta, P_z – zamknięta, P_c – całkowita tworzyw wyrażone w %

Tworzywo	1220°C/ 5min.			1220°C/ 30 min.		
	P_o	P_z	P_c	P_o	P_z	P_c
KaM1-20	17,87	1,50	19,37	17,42	2,90	20,32
KaM1-30	17,05	1,90	18,95	16,83	3,03	19,86
KaM2-20	16,18	1,60	17,78	8,66	4,67	13,34
KaM2-30	7,50	4,10	11,6	4,18	5,57	9,75
Kaolin 100%	24,94	0,05	24,99	25,90	0,19	25,78

Uzyskane wyniki pokazują, że dodatek topnika obniża porowatość całkowitą tworzyw. Tworzywa z dodatkiem drobniejszego topnika charakteryzują się niższą porowatością otwartą oraz wyższą porowatością zamkniętą w stosunku do tych z dodatkiem grubszego. Dłuższy czas wygrzewania powoduje dalsze obniżenie porowatości otwartej i powstawanie większej ilości porów zamkniętych, przy czym te zmiany są intensywniejsze dla tworzyw z dodatkiem topnika o mniejszym uziarnieniu.

4.4. Badanie właściwości mechanicznych

Wypalone belki poddano badaniu w układzie 3-punktowego zginania. Przedstawione w tabeli 8 wyniki pokazują, że w porównaniu do tworzywa z czystego kaolinu dodatek topnika o większym uziarnieniu powoduje obniżenie wytrzymałości mechanicznej tworzywa, natomiast dodatek drobniejszego topnika nieznacznie ją poprawia.

Tabela 8

Wytrzymałość na zginanie w zależności od czasu przetrzymania w T_{\max} wyrażona w MPa

Tworzywo	1220°C / 5 min.	1220°C / 30 min.
KaM1-20	40,21	31,61
KaM1-30	39,96	31,86
KaM2-20	60,37	59,22
KaM2-30	65,94	66,17
Kaolin 100%	59,54	43,96

W próbkach z dodatkiem grubszego melafiru, gdzie obszary niejednorodności oraz porowatość są większe, można spodziewać się występowania większych koncentracji naprężeń mechanicznych w ich sąsiedztwie, co, jak się przypuszcza, jest jedną z przyczyn pogorszenia się wytrzymałości mechanicznej [3].

W tworzywach z grubszym dodatkiem oraz z czystego kaolinu przetrzymanych dłużej w T_{\max} 1220°C, tj. przez 30 min., dochodzi do obniżenia wytrzymałości. Przyczyną tego zjawiska może być zwiększenie przereagowania pomiędzy składnikami, a zatem powstanie nowych faz znacznie różniących się pomiędzy sobą rozszerzalnością termiczną, co może prowadzić podczas studzenia do powstawania naprężeń wewnątrz materiału i mikrospękań, wywołując w konsekwencji obniżenie wytrzymałości tworzywa [2].

5. Wnioski

Przedstawione wyniki wskazują, że w technologii ceramicznych materiałów budowlanych decydujące znaczenie dla skurczu wypalania i właściwości tworzyw po wypaleniu istotną rolę odgrywa uziarnienie dodawanego topnika. Ważnym czynnikiem wpływającym na właściwości wypalonego tworzywa również jest czas przetrzymania w maksymalnej temperaturze wypalania. W przypadku badanych tworzyw okazało się, że te wygrzewane przez dłuższy czas wykazywały pogorszenie właściwości mechanicznych.

LITERATURA

1. Tokarski Z. i inni: Surowce ceramiki budowlanej. Wyd. Geologiczne, Warszawa 1964.
2. Dorey R.A. Yeomans J.A. Smith P.A.: Journal of the European Ceramic Society 22 (2002), p. 403-409.
3. Lionelli C. Bondioli F. and others: Journal of the European Ceramic Society 21(2001), p. 785-793.
4. Olevsky A.: Materials Science and Engineering 23 (1998), p. 41-100.
5. Izak P.: Ceramics vol.70, 2002, Polish Ceramic Bulletin.

Recenzent: Prof. dr hab. inż. Stanisław Serkowski