www.ptcer.pl/mccm

MATERIAŁY CERAMICZNE /CERAMIC MATERIALS/, 63, 1, (2011), 186-194

Właściwości mas i tworzyw z łupku karbońskiego z LZW z udziałem dodatków technologicznych. Część II

J. Stolecki, P. Murzyn, E. Brylska

Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, KTMB, al. Mickiewicza 30, 30-059, Kraków
e-mail: stolecki@agh.edu.pl, murzyn@agh.edu.pl, brylska@agh.edu.pl

Streszczenie

W artykule przedstawiono wyniki badań technologicznych mas i tworzyw z udziałem łupku karbońskiego z LZW jako surowca podstawowego oraz w kompozycji z różnymi dodatkami mineralnymi. Stwierdzono, że masy do uzyskania stanu plastyczności formierczej wymagają małej ilości wody zarobowej i wykazują one niską skurczliwość suszenia. Po wypaleniu niektóre tworzywa charakteryzują się umiarkowaną wytrzymałością na ściskanie ok. 45 MPa i nasiąkliwością moczenia poniżej 6 %, tj. są tworzywami klinkierowymi. Pomimo generalnie dobrych parametrów zdarzają się jednak tworzywa, które nie spełniają wymagań dotyczących mrozoodporności. Ma to związek z opracowaniem odpowiedniej krzywej wypalania.

Słowa kluczowe: łupek karboński, klinkier budowlany, czarny rdzeń

PROPERTIES OF MASSES AND BULK MATERIALS FROM LCB CARBON CLAY SHALE AND TECHNOLOGICAL ADDITIVES. PART II

The paper presents the results of technological research of plastic masses and bulk materials involving carbon clay shale from LCB as the basic material and various mineral additives. It was found that the masses require a small quantity of water to obtain a state of plasticity, and simultaneously exhibit low drying shrinkage. After firing, some of the materials were characterized by a compressive strength around 45 MPa and water absorption less than 6 %, which classifies them as clinker materials. Despite the materials with generally good properties, there are some examples that do not meet frost resistance requirements. This depends on designing the appropriate firing curve.

Keywords: Carbon clay shale, Clinker bricks, Black core

1. Wprowadzenie

Do produkcji wielu asortymentów ceramiki budowlanej, oprócz podstawowych surowców ilastych, stosowane są dodatkowe komponenty, które nie tylko wpływają na przebieg całego procesu technologicznego, ale również na właściwości otrzymanego po wypaleniu tworzywa ceramicznego. Największe wymagania w zakresie właściwości fizykochemicznych tworzywa, jak również wyglądu zewnętrznego, stawiane są wyrobom klinkierowym z czego wynika konieczność stosowania do ich produkcji odpowiednich surowców. Podstawowe wymagania dla klinkieru budowlanego dotyczą nasiąkliwości wyrobów, która nie powinna przekraczać wartości 6 %, mrozoodporności i wytrzymałości mechanicznej [1]. W przypadku stosowania łupków przywęglowych do produkcji klinkieru w celu otrzymania pełnowartościowego tworzywa klinkierowego koniecznym zatem jest zastosowanie odpowiednich dodatków [2]. W niniejszych badaniach w charakterze dodatków technologicznych do łupku z LZW zastosowano surowce ilaste, piasek kwarcowy oraz melafir.

2. Część eksperymentalna

2.1. Zestawienie mas ceramicznych

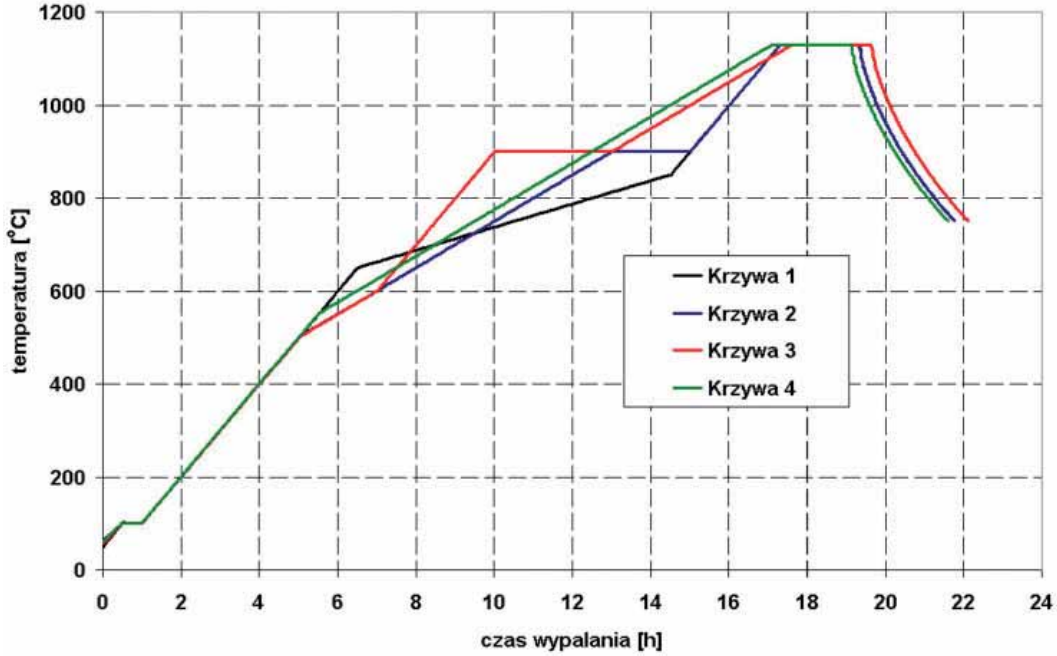
Skład mas oraz ich właściwości przedstawia Tabela 1. Wszystkie masy zawierają sumarycznie taką samą zawartość dodatków (20 % mas.), przy czym dodatki w postaci piasku kwarcowego, lessu Izbica i plastycznych surowców ilastych (ił Jaroszów i ił Harasiuki) dozowano po 10 % mas. Surowiec podstawowy stanowił łupek karboński z kopalni Bogdanka (LZW), którego głównymi składnikami mineralnymi są kaolinit, substancja węglista i minerały żelaziste - zwykle w postaci syderytu i pirytu. Łupek dozowano w ilości 100 % (masa 0 – odniesienia) oraz 80 % w pozostałych masach. Ponadto do składu mas, za wyjątkiem masy odniesienia wprowadzono po 10 % wag. mączki melafirowej. Łupek zmielony do granulacji ok. 1,0 mm i zmielone surowce ilaste (gliny) łączono w stosunkach masowych pokazanych w Tabeli 1.

Po połączeniu, w stanie wysuszonym i rozdrobnionym, składniki te zostały dokładnie wymieszany, a następnie zarobione wodą wodociągową do stanu plastycznego formowania. W końcowej fazie po uformowaniu bloku w kształcie

Tabela 1. Skład mas ceramicznych i ich właściwości po wysuszeniu.
Table 1. Composition of masses and their properties after drying.

Numer masy	Łupek - surowiec podstawowy [% mas.]	Dodatki [% mas.]		Oznaczenie (skład masy)	Woda zarobowa [% mas.]	Skurcz suszenia [%]
		Glina lub piasek	Melafir			
0	100	-	-	Ł	13,4	3,30
11	80	Piasek - 10	10	Ł-P10M10	13,8	3,65
12	80	Ił Jaroszów - 10	10	Ł-J10M10	14,5	4,28
13	80	Ił Harasiuki - 10	10	Ł-H10M10	14,4	3,84
14	80	Less Izbica - 10	10	Ł-L10M10	13,4	3,72

Oznaczenia: Ł – łupek karboński, P – piasek kwarcowy, J – glina Jaroszów, H – ił Harasiuki, L – less Izbica, M – melafir.



Rys. 1. Krzywe wypalania próbek.
Fig. 1. Firing temperature curves of the samples.

sześcianu materiał pozostawiono do ujednorodnienia w zamkniętym worku foliowym na okres 48 godzin. Z kolei masy poddano cyklinowaniu i ręcznie formowano kształtki, które po wysuszeniu zostały wypalone w warunkach laboratoryjnych. Badania technologiczne przeprowadzono wg zaleceń „Instrukcji branżowej w sprawie zakresu i metodyki badań dla określenia przydatności złóż surowców ilastych i piasków dla potrzeb przemysłu ceramiki budowlanej" [3].

2.2. Wypalanie

Wypalanie próbek prowadzono w piecu sylitowym w atmosferze powietrza według czterech zróżnicowanych krzywych (Tabela 2, Rys. 1). Celem zastosowania różnych krzywych wypalania było utlenienie maksymalnych ilości substancji organicznej zawartej w masach (w łupku), głównie w postaci węgla, przy czym starano się, aby ten proces możliwie zmaksymalizować przed rozpoczęciem się procesu spiekania, tj. poniżej temperatury ok. 900°C. Nie ulega wątpliwości, że obniżenie zawartości substancji organicznej w wypalanych masach powinno skutkować poprawą cech makroskopowych tworzywa ceramicznego, tj. oprócz zmniejszenia porowatości, w zmniejszeniu, a nawet likwidacji plam redukcyjnych i wytopów żelazistych, występujących na powierzchniach zewnętrznych tworzyw. Z dotychczasowej praktycznej wiedzy wypalania łupków i mas z ich

Tabela 2. Krzywe wypalania.
Table 2. Firing curves.

Krzywa wypalania I (produkcyjna)	Krzywa wypalania II	Krzywa wypalania III	Krzywa wypalania IV
Do 650°C; 100°C/h (6,5 h) 650-850°C; 25°C/h (8 h) 850-1130°C; 100°C/h (2,8 h) 1130°C/2h (2 h) OGÓŁEM 19,3 h	Do 500°C; 100°C/h (5 h) 500-900°C; 50°C /h (8 h) 900°C/2h (2 h) 900-1130°C; 100°C/h (2,3 h) 1130°C/2h (2 h) OGÓŁEM 19,3 h	Do 500°C; 100°C/h (5 h) 500-600°C; 50°C /h (2 h) 600-900°C; 100°C/h (3 h) 900°C/3h (3 h) 900-1130°C; 50°C/h (4,6 h) 1130°C/2h (2 h) OGÓŁEM 19,6 h	Do 550°C; 100°C/h (5,5 h) 550-1130°C; 50°C/h (ok. 11 h) 1130°C/2h (2 h) OGÓŁEM 19,1 h

a) b) c) d) e)

Rys. 2. Wygląd mas po wysuszeniu: a) Ł, b) Ł-P10M10, c) Ł-J10M10, d) Ł-H10M10, e) Ł-L10M10.
Fig. 2. Samples after drying: a) Ł, b) Ł-P10M10, c) Ł-J10M10, d) Ł-H10M10, e) Ł-L10M10.

udziałem wynika, że na właściwości tworzyw (porowatość i wytrzymałość) wpływa wiele czynników, m.in. skład mineralny, rodzaj i ilość substancji organicznej, obecność minerałów żelazistych, sposób i warunki formowania, atmosfera wypalania i czasokresy dojścia do maksymalnej temperatury [2]. Maksymalną temperaturą dla wszystkich krzywych była temperatura 1130°C (taka jak w warunkach przemysłowych).

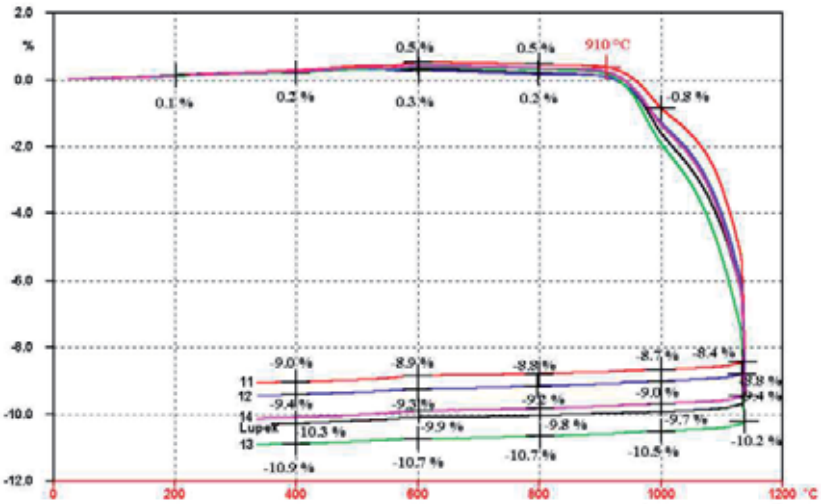
3. Wyniki i dyskusja

3.1. Własności mas po wysuszeniu

Cechą charakterystyczną wszystkich mas jest niska zawartość wody zarobowej, rzędu 13,4–14,5 %. Również skurczliwość suszenia jest mała, bowiem w najbardziej plastycznych masach nie przekracza 4,5 %. Jest to spowodowane przede wszystkim kaolinitowym charakterem mineralnym łupku, który w masach jest składnikiem podstawowym (80 % mas.). Niewielkie zaś różnice we właściwościach mas po wysuszeniu wynikają z wprowadzenia różnych dodatków o różnych składach mineralnych (w piasku i lessie głównym minerałem jest kwarc, w ile Jaroszów – kaolinit, zaś w ile Harasiuki – illit i kalcyt). Zarówno mineralne składniki ilaste w poszczególnych masach występujące w różnych ilościach i postaciach, jak i użyte inne dodatki nieilaste - jak piasek kwarcowy i melafir, czy też o niskiej plastyczności less - odpowiednio korygują właściwości mas pod względem ich reologii; bezpośrednim rezultatem ich wpływu są woda zarobowa i skurcz suszenia. Właściwości mas ceramicznych po wysuszeniu przedstawia Tabela 1, natomiast wygląd kształtek (kostek) obrazuje Rys. 2.

3.2. Własności dylatometryczne mas

Własności dylatometryczne zestawionych mieszanek surowcowych (mas) przedstawia Rys. 3. Do temperatury ok. 900°C przebieg krzywych dylatometrycznych jest podobny, a różnice w przyroście długości (rozszerzalności) dochodzą do 0,3 %, przy czym najbardziej rozszerza się masa 11 zawierająca dodatek piasku i melafiru. Masa ta osiąga po wystudzeniu najmniejszy skurcz wynoszący 9 % w 400°C. Od temperatury ok. 910°C wszystkie masy wykazują przegięcie krzywych dylatometrycznych w kierunku ujemnych wartości. Jest to objaw spiekania. Najintensywniej i najszybciej reaguje na wzrost temperatury i przetrzymanie w maksymalnej temperaturze masa 13, sporządzona z dodatkiem iłu Harasiuki. Jest to zrozumiałe przy uwzględnieniu właściwości chemicznych (wysoka zawartość topników), mineralnych (główne składniki to illit i kalcyt) oraz termicznych (nisko topliwy) tego surowca. W porównaniu do masy z samego łupka większy skurcz wykazuje tylko masa 13, a bardzo zbliżony do niej ma zestaw surowcowy masy 14, tj. z lessem Izbica. O około 1 % mniejszy skurcz od łupka mają masy11 (z piaskiem) i 12 (z kaolinitowym iłem Jaroszów).



Rys. 3. Porównanie własności dylatometrycznych badanych mas.
Fig. 3. Comparison of dilatometric properties of the studied masses.

3.3. Właściwości tworzyw ceramicznych

Wygląd tworzyw otrzymanych z wypalania według 4-ch różnych krzywych przedstawiają Rys. 4-7, a najważniejsze właściwości prezentowane są w Tabeli 3. Barwa tworzyw zależy od składu surowcowego mas, natomiast brak jest zależności od wyboru krzywych wypalania. Na niektórych próbkach (tylko kostkach) widoczne są, na licowej stronie, pojedyncze wytopy żelaziste (Rys. 4), których nie obserwuje się na cegiełkach (Rys. 7). Inny jest też wygląd powierzchni kostek (Rys. 4), gdzie występują warunki utleniające podczas wypalania, a inne po przeciwległej stronie kostek, tj. na powierzchni leżenia, gdzie penetracja tlenu jest utrudniona (Rys. 5). Wewnątrz wszystkich próbek występuje czarny rdzeń, którego objętość wynosi od ok. 50 % do ok. 90 %. Ten czarny rdzeń zmienia ubarwienie na bardziej czarne w kierunku wnętrza (środka) kostki. Jego powstawanie i właściwości są opisane m.in. w pracach [4] i [5].

Najbardziej porowate tworzywa otrzymano z samego łupka (Ł) oraz łupka z dodatkiem piasku (Ł-P10M10). Tworzywa te odpowiadają wymaganiami wyrobom porowatym (Nm > 6 %), do których należy również cegła licowa produkowana przemysłowo na bazie łupka z LZW. Zdecydowanie lepsze właściwości mają tworzywa otrzymane z mas z udziałem plastycznych glin. Jednak niektóre z nich pomimo wysokiej wytrzymałości i niskiej nasiąkliwości nie są odporne na mróz. Do takich tworzyw należy zaliczyć tworzywa z masy Ł-J10M10, wypalone wg I i III krzywej. Wymagania cegły klinkierowej z tej masy spełnia tworzywo wypalone wg II i IV krzywej.

Tworzywa z udziałem lessu Izbica, co prawda wykazują korzystną nasiąkliwość to jednak ich wytrzymałość na ściskanie jest problematyczna, by w pełni zaliczyć je do tworzyw klinkierowych. W celu zwiększenia wytrzymałości, maksymalna temperatura wypalania powinna być wyższa od zastosowanej (1130°C), tj. rzędu 1150–1200°C.

Z kolei masy z iłem Harasiuki powinny zostać wypalone w nieco niższej temperaturze, nie przekraczając 1100°C, w wyniku czego próbki nie ulegną termicznemu spęcznieniu. Ponadto w tym konkretnym przypadku można by zrezygnować ze stosowania melafiru, bądź ograniczyć go w masie do niezbędnej ilości (np. do 5 % mas.) [6, 7].

Badania składu fazowego próbki tworzywa z masy Ł-J10M10, posiadającej największą wytrzymałość na ściskanie uzyskaną z III krzywej wypalania (ok. 48 MPa), wykazały, że zbudowane jest ono z mulitu, kwarcu, krystobalitu oraz kordierytu (Rys. 8). Obecność mulitu w tej próbce potwierdzają badania SEM (Rys. 9 i 10), na których to obrazach widoczne są igiełkowe i słupkowe formy mulitu wtórnego, które krystalizują ze stopu fazy ciekłej. Formy kubiczne na Rys. 9, pkt. 2, jak pokazuje analiza EDS, to kordieryt żelazisty, który był obserwowany przez autorów już podczas wcześniejszych badań [2].

4. Podsumowanie badań

Składniki mineralne łupku karbońskiego, takie jak substancja węglista i minerały żelaziste - głównie w postaci syderytu i pirytu, wpływają niekorzystnie na proces wypalania mas łupkowych oraz na właściwości fizyczne tworzyw i ich cechy makroskopowe.

Gliny plastyczne (Jaroszów, Harasiuki) i pozostałe dodatki (less i piasek) wykazujące zróżnicowanie w zakresie składu mineralnego, chemicznego i właściwości termiczno-technologicznych w połączeniu z cechami łupku wpływają na proces spiekania mas oraz na właściwości tworzyw.

Mając na uwadze dotychczasowe problemy technologiczne w produkcji wyrobów z łupków karbońskich i ich nie zawsze korzystne cechy użytkowe (wygląd, nasiąkliwość > 6 % i Rc = ok. 25 MPa), badane masy wypalano według czterech różnych krzywych wypalania w celu maksymalnego zmniejszenie ilości substancji organicznej w łupku (utlenienie) przed początkiem spiekania (ok. 900°C), a przez to poprawienia jakości tworzyw w wyniku lepszego spieczenia materiału objawiającego się zmniejszeniem porowatości i nasiąkliwości, a przez to zwiększeniem wytrzymałości.

Wymagania stawiane tworzywom klinkierowym, tj. o czerepie spieczonym, spełniają tworzywa z masy 12 zawierającej w swoim składzie oprócz łupku karbońskiego 10 % mas. iłu Jaroszów i 10 % mas. melafiru (Ł-J10M10), które wypa-

Tabela 3. Właściwości tworzyw wypalonych wg zastosowanych krzywych; Nm – nasiąkliwość, Rc – wytrzymałość na ściskanie, Mr – mrozoodporność.
Table 3. Properties of the samples fired according to the firing curves applied; Nm – water absorbability, Rc – compressive strength, Mr – freeze resistance.

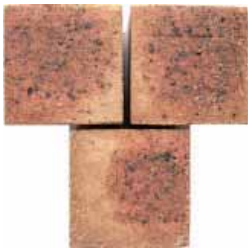
Nr masy / Skład masy	Krzywa I			Krzywa II			Krzywa III			Krzywa IV		
	Nm [%]	Rc [MPa]	Mr	Nm [%]	Rc [MPa]	Mr	Nm [%]	Rc [MPa]	Mr	Nm [%]	Rc [MPa]	Mr
0 Ł-100	9,6	22,1	pełna	9,4	30,0	pełna	9,7	26,4	pełna	9,5	26,0	pełna
11 Ł-P10M10	7,2	31,4	pełna	6,8	25,3	pełna	6,5	26,2	brak	7,0	28,0	pełna
12 Ł-J10M10	5,3	46,1	brak	5,1	36,6	pełna	5,4	45,7	brak	5,6	40,1	pełna
13 Ł-H10M10	4,9	31,6	brak	5,5	29,2	pełna	5,2	29,4	pełna	6,3	25,8	pełna
14 Ł-L10M10	5,6	29,2	brak	4,9	31,6	pełna	5,9	28,6	pełna	4,5	30,5	pełna

Nr mas / Skład mas	I krzywa wypalania	II krzywa wypalania	III krzywa wypalania	IV krzywa wypalania
0 Ł-100				
11 Ł-P10M10				
12 Ł-J10M10				
13 Ł-H10M10				
14 Ł-L10M10				

Rys. 4. Wygląd strony licowej próbek (kostek) tworzyw ceramicznych.
Fig. 4. Facade side of the cube samples.

lono według I i IV krzywej wypalania. Tworzywa te posiadają nasiąkliwość mniejszą od 6 %, a wytrzymałość na ściskanie wynoszącą ponad 40 MPa. Dla uzyskania tworzyw klinkierowych z pozostałych mas należy przeprowadzić dalsze modyfikacje warunków wypalania, bądź też składu mas. Masy z lessem, ze względu na znaczną zawartość w nim kwarcu, wymagają, dla otrzymania tworzyw o czerepie spieczonym, wyższych temperatur wypalania rzędu ok. 1150-1200°C.

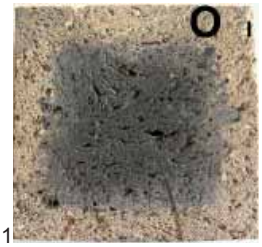
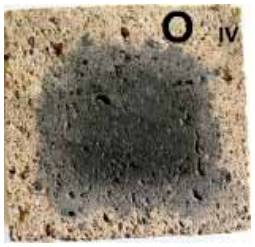
W celu poprawy wyglądu powierzchni tworzyw (uniknięcia plam redukcyjnych i wytopów) wypalanie mas łupkowo-ilastych należy prowadzić w atmosferze utleniającej z nadmiarem powietrza (tlenu), przy uwzględnieniu odpowiedniego ustawienia półfabrykatów w piecu (rzadko ułożone) oraz przy możliwie największej ilości drążeń cegły. Wniosek ten wynika z oceny makroskopowej wypalonych kształ-

Nr mas / Skład mas	I krzywa wypalania	II krzywa wypalania	III krzywa wypalania	IV krzywa wypalania
0 Ł-100				
11 Ł-P10M10				
12 Ł-J10M10				
13 Ł-H10M10				
14 Ł-L10M10				

Rys. 5. Wygląd strony spodniej próbek (kostek) tworzyw ceramicznych.
Fig. 5. Bottom side of the cube samples.

tek wskazującej, że próbki o mniejszych wymiarach i ułożone na kostkach nie posiadają wad wypalania.

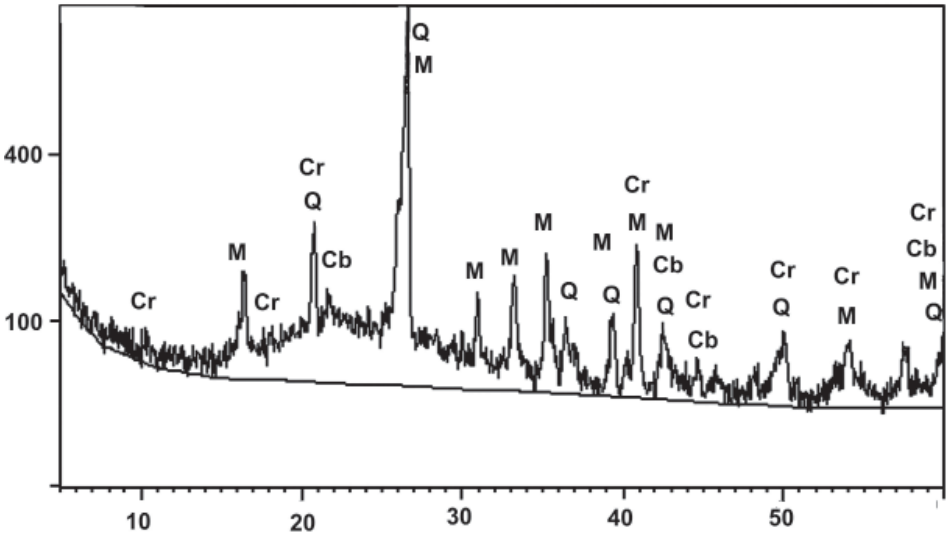
Badania przy użyciu mikroskopu skaningowego pozwoliły stwierdzić, że tworzywo z masy 12 (Ł-J10M10) zbudowane jest z różnych faz krystalicznych obejmujących mullit, kwarc, krystobalit i kordieryt żelazowy.

Nr mas / Skład mas	I krzywa wypalania	II krzywa wypalania	III krzywa wypalania	IV krzywa wypalania
0 Ł-100				
11 Ł-P10M10				
12 Ł-J10M10				
13 Ł-H10M10				
14 Ł-L10M10				

Rys. 6. Wygląd wnętrza próbek (kostek) tworzyw ceramicznych.
Fig. 6. The appearance of interior of the samples (cubes).

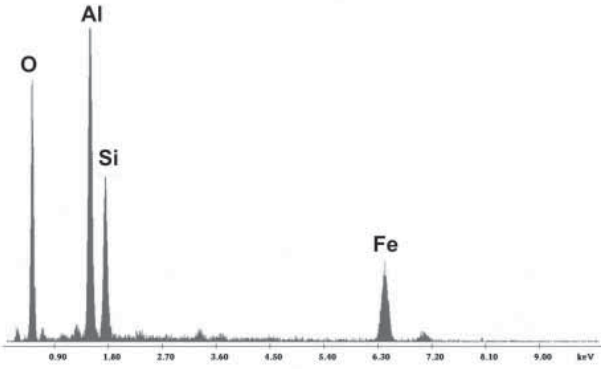
Nr mas / Skład mas	I krzywa wypalania	II krzywa wypalania	III krzywa wypalania	IV krzywa wypalania
0 Ł-100				
11 Ł-P10M10				
12 Ł-J10M10				
13 Ł-H10M10				
14 Ł-L10M10				

Rys. 7. Wygląd strony licowej próbek (cegiełek) tworzyw ceramicznych.
Fig. 7. Facade side of the small samples.

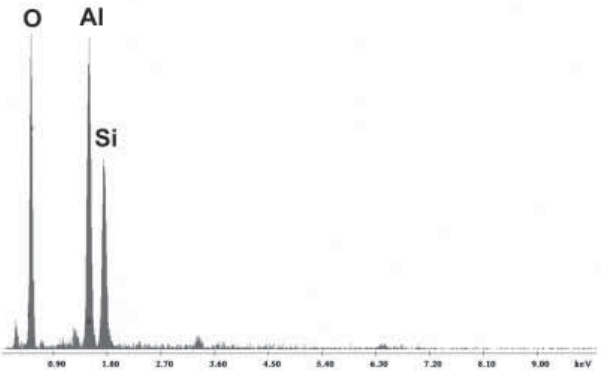


Rys. 8. Dyfraktogram rentgenowski tworzywa z masy 12 (III krzywa wypalania); M – mulit, Q – kwarc, Cr – krystobalit, Cb – kordieryt.
Fig. 8. XRD pattern of the material derived from the 12 mass (III firing curve); M – mulite, Q – quartz, Cr – cristobalite, Cb – cordierite.

a)



b)



c)

Rys. 9. Mikrostruktura tworzyw: a) obraz SEM tworzywa z masy 12 (III-krzywa wypalania), oraz wynik analizy EDS: b) punkt 1 i c) punkt 2.
Fig. 9. Material microstructure: a) SEM image of material derived from the 12 mass (III firing curve), and the results of EDS analysis: b) point 1, c) point 2.

Rys. 10. Obraz SEM tworzywa z masy 12 (III-krzywa wypalania) z igiełkowo-słupkowym mullitem.
Fig. 10. SEM image of material derived from the 12 mass (III firing curve) showing needle-bar-shaped mullite.

Podziękowanie

Pracę zrealizowano w ramach grantu MNiSW nr N N508 381835.

Literatura

[1] PN-B-12008:1996 – Wyroby budowlane ceramiczne – Cegły klinkierowe budowlane.
[2] Stolecki J.: „Możliwość wykorzystania skał karbońskich Lubelskiego Zagłębia Węglowego do wytwarzania ceramicznych materiałów budowlanych", Praca doktorska, AGH Kraków 1980.
[3] „Instrukcja w sprawie zakresu i metodyki badań dla określenia przydatności złóż surowców ilastych i piasków dla potrzeb przemysłu ceramiki budowlanej", Instrukcja branżowa Ministerstwa Budownictwa i Przemysłu Materiałów Budowlanych, Warszawa 1969.
[4] Brylska E.: „Czarny rdzeń w ceramicznych materiałach budowlanych; "Black core" in ceramic building materials", Ceramika Budowlana i Silikaty, ISSN 0137-3773, 45, 1, (2003), 13-14.
[5] Brylska E., Hejmo J.: „Powstawanie i właściwości ,,czarnego rdzenia" w ceramicznych materiałach budowlanych - Formation and properties of the "black core" in ceramic building materials", w Postępy technologii ceramiki, szkła i budowlanych materiałów wiążących, Z. Pędzicha, K. Haberki (red.); PAN – PTCer, Ceramika/Ceramics, vol. 80, (2003), 599-604.
[6] Stolecki J., Murzyn P.: „Melafir – dodatek do mas ceramicznych", Ceramika Budowlana, 54, 3, (2006), 21-24.
[7] Murzyn P., Dyczek J.: „Wpływ dodatku melafiru do surowca ilastego na właściwości użytkowe wypalonego tworzywa ceramicznego", Ceramika/Ceramics, 103/1, (2008), 1015-1022.

♦

Otrzymano 7 grudnia 2010; zaakceptowano 29 grudnia 2010