

Boltryk M., Nikitin V., Backiel-Brzozowska B.

WPLYW WYBRANYCH PARAMETRÓW TECHNOLOGICZNYCH NA WYTRZYMAŁOŚĆ NA ŚCISKANIE CERAMIKI BUDOWLANEJ

WPROWADZENIE

Proces wypalania wyrobów ceramicznych można scharakteryzować maksymalną temperaturą i czasem przetrzymywania w tej temperaturze oraz prędkością nagrzewania i studzenia wsadu. Prędkość nagrzewania ma istotny wpływ na procesy fizykochemiczne, zachodzące podczas wypalania ilów i mas ceramicznych. Wzrost prędkości nagrzewania czerepu do określonej temperatury maksymalnej powoduje zmniejszenie lepkości fazy ciekłej, przy czym ilość i skład oraz budowa fazy ciekłej i fazy krystalicznej zależy od rodzaju ilu [1]. Z tego wynika, że wpływ prędkości wypalania na jakość tworzyw ceramicznych jest zróżnicowany, w zależności od zastosowanych surowców. Zwiększenie prędkości nagrzewania mas ceramicznych, może przykładowo wpływać na wzrost bądź spadek wytrzymałości na ściskanie wyrobów, w zależności od rodzaju ilu [1]. Prędkość wypalania ma silny wpływ na rozmiary kryształów nowopowstałych faz krystalicznych. Zwiększenie rozmiaru kryształów z 5-15 μm do 40-50 μm powoduje spadek wytrzymałości materiałów ceramicznych.

Studzeniu wyrobów towarzyszy pojawienie się w czerepie naprężeń, będących rezultatem przejścia materiału ze stanu piroplastycznego do kruchego, polimorficznych przemian kwarcu i krystalobalitu oraz gradientu temperatury w wyrobach. Można też przypuszczać, że istnieje interakcja pomiędzy prędkością nagrzewania i studzenia tworzyw ceramicznych w procesie wypalania, mająca wpływ na cechy techniczne wyrobów.

Złożoność procesów zachodzących w czerepie ceramicznym podczas obróbki termicznej utrudnia formułowanie teorii analitycznej, dającej podstawy do wyznaczania warunków intensywnego, a jednocześnie bezpiecznego wypalania wyrobów. W rezultacie parametry określające proces wypalania z reguły wyznacza się w sposób doświadczalny. W pracy przedstawiono rozwiązanie zagadnienia ilościowej oceny wpływu prędkości nagrzewania i studzenia, maksymalnej temperatury wypalania oraz składu granulometrycznego dodatku piasku kwarcowego na wytrzymałość próbek ceramicznych.

CHARAKTERYSTYKA OBIEKTU BADAWCZEGO

Badanie eksperymentalne przeprowadzono w warunkach laboratoryjnych na próbkach formowanych na mokro z masy plastycznej za pomocą prasy, w postaci sześcianu o długości krawędzi 50mm. Masa formiercza składała się z ilu plastycznego pochodzącego z Zakładu Ceramicznego „Lewkowo” z Lewkowa Starego, oraz miejscowego piasku rzeczno. Il należy do klasy glin łatwo topliwych, o temperaturze topnienia około 1200°C oraz przedziale spiekania około 50-60°C. Wykorzystuje się do produkcji wyrobów budowlanej ceramiki ściennej. Skład granulometryczny ilu cechuje się dużą ilością najdrobniejszych frakcji. Około 88% masy ilu stanowią cząstki o wymiarze mniejszym niż 10 μ . Ilość cząstek o wymiarach mniejszych niż 2 μ wynosi od 50 do 60%. Powierzchnia właściwa suchego ilu wynosi 128m²/g. Głównym minerałem ilastym jest illit (hydrofiszczyk), któremu towarzyszą minerały grupy chlorytowej i montmorylonitowej lub zmieszane warstwowo minerały (ilit – montmorylonit). Skład chemiczny ilu w postaci procentowego udziału masowego tlenków przedstawia się następująco: SiO₂ – 46-48%; Al₂O₃ – 14-17%; Fe₂O₃ + FeO – 6,1-7,4%; CaO – 9-10%; MgO – 3,6-4,1%; K₂O + Na₂O – 3,8-4,6%. Utrata masy przy prażeniu osiąga 12,5-13,1%. Ilość wolnego kwarcu wynosi około 10%.

W celu regulacji cech technicznych ilu wprowadzono dodatek korygujący w postaci piasku kwarcowego, w którym znajduje się w przybliżeniu 0,3% bardzo drobnych cząstek marglu. W piasku znajduje się najwięcej ziaren o średnicy od 0,06 do 1mm, których kształt zbliżony jest do kulistego. Ich ilość wynosi 96%. Mniej więcej dwie trzecie tych ziaren ma wymiar od 0,25 do 1mm. Niestety w dostępnej literaturze brakuje jednakowych poglądów na temat pożądanego składu granulometrycznego piasków. Według Awgustynika [2] wskazane jest zastosowanie piasków średnioziarnistych, o wymiarze ziaren od 0,25 do 0,5mm, natomiast według Rogowego [3] piasków gruboziarnistych o frakcji od 0,5 do 2mm. Jednocześnie autorzy tych prac twierdzą zgodnie, że piaski pylaste nie mogą być wykorzystywane w ceramice budowlanej.

Model, plan i wyniki eksperymentu

W pracach [3, 4] opisano problem wyboru modelu eksperymentalno – statystycznego w postaci wielomianu, opisującego zależności wytrzymałości próbek na ściskanie od maksymalnej temperatury

wypalania, czasu przetrzymywania oraz ilości dodatku piasku kwarcowego. Analogicznie zależność wytrzymałości na ściskanie próbek ceramicznych od maksymalnej temperatury wypalania (czynnik X_1 zmieniający się na poziomach 840, 920 i 1000°C), prędkości nagrzewania (czynnik X_2 na poziomach 1, 2 i 3°C/min) i prędkości studzenia (czynnik X_3 na poziomach 1, 2 i 3°C/min) opisano wielomianem kwadratowym:

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2, \quad (1)$$

w którym $x_1 = \frac{X_1 - 920}{80}$; $x_2 = X_2 - 2$; $x_3 = X_3 - 2$ są to wartości kodowane, mające dla określonych

poziomów czynników X_i znaczenie -1, 0, 1.

Próbki sześciennie, o długości krawędzi $a=5\text{cm}$, wykonano z masy ceramicznej zawierającej 85% ilu i 15% piasku kwarcowego o zróżnicowanym składzie granulometrycznym: drobny - Z_1 (do 0,25mm), średni - Z_2 (0,25-0,5mm) lub gruby - Z_3 (0,5-1,0mm). Po wysuszeniu kostki wypalono w zmiennych warunkach (maksymalna temperatura wypalania oraz prędkość nagrzewania i studzenia wsadu). Próbki były przez 2 godziny przetrzymywane w maksymalnej temperaturze.

Tablica 1. Plan eksperymentu i wyniki badań wytrzymałości na ściskanie

Nr próby	CZYNNIKI ZMIENNE			WYTRZYMAŁOŚĆ NA ŚCISKANIE [MPa] próbek z dodatkiem piasku:		
	X_1	X_2	X_3	$Z_1=1$	$Z_2=1$	$Z_3=1$
	°C	°C/min	°C/min			
1	1000	1	1	38,2	32,6	27,9
2	840	1	1	48,6	40,8	37,8
3	1000	3	1	37,4	31,5	28,7
4	840	3	1	40,6	38,0	35,6
5	1000	1	3	44,5	39,8	35,6
6	840	1	3	63,3	57,2	45,5
7	1000	3	3	34,4	31,0	31,2
8	840	3	3	44,9	39,3	35,5
9	840	2	2	49,6	40,3	42,8
10	1000	2	2	47,1	37,0	32,2
11	920	1	2	48,8	39,1	43,7
12	920	3	2	44,6	38,5	32,8
13	920	2	1	50,2	35,2	32,5
14	920	2	3	39,5	32,9	30,3

Dane doświadczalne nieodzowne do wyznaczenia współczynników wielomianu (1) uzyskano po przeprowadzeniu eksperymentu opartego na kompozycyjnym, symetrycznym planie, zawierającym 14 prób [6]. Plan zrealizowano dla każdej z trzech frakcji dodatku piasku kwarcowego. Plan eksperymentu oraz uzyskane wyniki wytrzymałości na ściskanie próbek ceramicznych (y , MPa) przedstawiono w tablicy 1.

ANALIZA WYNIKÓW EKSPERYMENTU

Analizując wyniki badań wytrzymałości na ściskanie (Tablica 1) można zauważyć, że dane zmieniają się w znacznym przedziale, zarówno w poszczególnych wierszach jak i w kolumnach, co oznacza, że czynniki zmienne mogą posiadać efekty istotne ze statystycznego punktu widzenia.

Dane każdej kolumny tablicy 1, zawierające wyniki badań wytrzymałości próbek z dodatkiem piasku o składzie granulometrycznym Z_1 , Z_2 i Z_3 aproksymowano wielomianami kwadratowymi (1). W pierwszym kroku obliczono wszystkie oceny współczynników tych wielomianów. Następnie, tak jak w pracach [5, 7], wykonano analizę wykresną na siatce rozkładu normalnego 14 reszt i określono wartości odchylenia standardowego S_y (oceny błędu eksperymentu) dla każdego z trzech wielomianów, bazując na $\nu=4$ stopniach swobody. Aby nie pominąć możliwych, istotnych efektów czynników X_1 , X_2 i X_3 najpierw przyjęto poziom istotności $\alpha=0,2$; W zagadnieniach inżynierskich zwykle przyjmuje się $\alpha=0,05$. Według kryterium t-Studenta ($\alpha=0,2$) dla modelu sformułowanego na podstawie wyników wytrzymałości na ściskanie próbek z dodatkiem piasku drobnego (pierwsza kolumna danych tablicy 1, $Z_1=1$) za istotne statystycznie można było uznać następujące współczynniki b_0 , b_1 , b_2 , b_{23} . Przy $Z_2=1$ model posiadał

dotatkowy efekt istotny w postaci współczynnika b_3 . Model dla trzeciej kolumny danych ($Z_3=1$) włączał 6 istotnych współczynników $b_0, b_1, b_2, b_3, b_{23}$ i b_{33} .

W trakcie eksperymentu obliczeniowego wykazano, że włączenie współczynnika b_{33} do modeli zbudowanych dla $Z_1=1$ i $Z_2=1$ pogarsza ich charakterystyki statystyczne. W trzecim modelu (dla $Z_3=1$), po włączeniu i wyłączeniu współczynnika b_{33} , charakterystyki statystyczne praktycznie nie ulegały zmianom. Na podstawie tych ustaleń, we wszystkich trzech modelach uwzględniono w dalszej analizie tylko pięć następujących współczynników: b_0, b_1, b_2, b_3 i b_{23} . W rezultacie uzyskano następujące równania regresji:

$$\hat{y}_{Z_1} = 45,12 - 4,54x_1 - 4,15x_2 + 1,16x_3 - 2,46x_2x_3 \quad (\text{przy } Z_1 = 1) \quad (2)$$

$$\hat{y}_{Z_2} = 38,1 - 4,37x_1 - 3,12x_2 + 2,21x_3 - 2,85x_2x_3 \quad (\text{przy } Z_2 = 1) \quad (3)$$

$$\hat{y}_{Z_3} = 35,15 - 4,16x_1 - 2,67x_2 + 1,56x_3 - 1,63x_2x_3 \quad (\text{przy } Z_3 = 1) \quad (4)$$

Analiza wykreślna 14 reszt na siatce rozkładu normalnego, którą przeprowadzono dla każdego z wielomianów (2-4), umożliwiła określenie poszczególnych wartości S_y i S_y^2 , bazujących na $\nu=9$ stopniach swobody. Według G-kryterium Kohrena ($\alpha=0,05$) oceny S_y^2 , charakteryzujące dyspersję błędu eksperymentu, okazały się statystycznie jednorodne. Można więc uśrednić ich wartości, uzyskując ocenę dyspersji błędu eksperymentu $S_y^2=12,57$ ($\nu=27$), którą przyjęto jako końcową w dalszej analizie statystycznej. Przy dyspersji błędu eksperymentu $S_y^2=12,57$ w równaniach (2-4) najmniejszy współczynnik $|b_1|=4,16$ należy uznać za statystycznie istotny przy poziomie istotności $\alpha=0,002$; najmniejszy współczynnik $|b_2|=2,67$ przy $\alpha=0,05$ i współczynnik $|b_3|=1,56$ oraz $|b_{23}|=1,63$ przy $\alpha=0,2$.

Według F-kryterium Fishera ($\alpha=0,05, \nu_1=9$ i $\nu_2=27$) należy uznać, że równania (2-4) są adekwatne do danych eksperymentalnych, na podstawie których zostały sformułowane. Rozpatrując wartości współczynników wielomianów można zauważyć stałe ujemne efekty wzrostu maksymalnej temperatury wypalania X_1 i prędkości nagrzewania X_2 . Wzrost prędkości studzenia w zależności od poziomu czynnika X_2 , może powodować zarówno istotny dodatni (przy $x_2=-1$), jak i nieistotny efekt ujemny (przy $x_2=1$). Można podsumować, że przy wzroście prędkości nagrzewania, w rozpatrywanej przestrzeni czynników zmiennych, aby utrzymać odpowiednią wytrzymałość próbek, należy zmniejszyć prędkość studzenia i odwrotnie, przy obniżeniu prędkości nagrzewania prędkość studzenia można podwyższyć.

Z porównania wielomianów (2-4) oraz danych eksperymentalnych zamieszczonych w kolumnach tabeli 1 można wnioskować, że wraz ze wzrostem rozmiarów ziaren piasku, dodawanego do masy ceramicznej w ilości 15%, wytrzymałości na ściskanie próbek spada. Aby uzyskać ilościową ocenę wpływu składu granulometrycznego piasku na wytrzymałość równania (2-4) aproksymowano sprowadzonym wielomianem pierwszego stopnia. W rezultacie sformułowano następujący model:

$$\hat{y} = 45,12Z_1 + 38,1Z_2 + 35,15Z_3 - (4,54Z_1 + 4,37Z_2 + 4,16Z_3)x_1 - (4,15Z_1 + 3,12Z_2 + 2,67Z_3)x_2 + (1,16Z_1 + 2,21Z_2 + 1,56Z_3)x_3 - (2,46Z_1 + 2,85Z_2 + 1,63Z_3)x_2x_3 \quad (5)$$

Ocenę adekwatności modelu przeprowadzono według metody punktów kontrolnych [8], zgodnie z którą dla każdego punktu formułuje się iloraz uwzględniający rozkład t-Studenta:

$$t = \frac{|y - \hat{y}| \sqrt{n}}{S_y \sqrt{1 + \xi}} \quad (6)$$

w którym y i \hat{y} oznacza odpowiednio wartość wytrzymałości na ściskanie próbek, ustalona dla danego punktu kontrolnego w sposób eksperymentalny i obliczoną na podstawie modelu (5), natomiast n oznacza liczbę powtórnych prób w punkcie kontrolnym. Wartość współczynnika ξ dla sprowadzonego wielomianu liniowego wyznacza się ze wzoru:

$$\xi = \sum_{i=1}^3 Z_i^2 \quad (7)$$

Wyznaczone według wzoru (6) wartości parametru t porównuje się z wartościami odczytanymi z tablic statystycznych ($t_{\alpha, \nu}$). Przy założonym poziomie istotności $\alpha=0,05$ i liczbie stopni swobody $\nu=25$ dyspersji błędu eksperymentu uzyskano $t_{0,05,27}=2,052$. W tabelicy 2 zamieszczono wartości parametru t , obliczone w ośmiu punktach kontrolnych.

Z tablicy 2 wynika, że każda z obliczonych wartości parametru t była mniejsza niż $t_{0,05;27}=2,052$. Można więc przyjąć, że model (5) w sposób adekwatny odzwierciedla dane doświadczalne we wszystkich rozpatrywanych punktach kontrolnych.

Tablica 2 – Wartości parametru t obliczone w ośmiu punktach kontrolnych

Nr pkt.	X_1	X_2	X_3	Z_1	Z_2	Z_3	y	\hat{y}	n	ξ	t
	°C	°C/min	°C/min				MPa	MPa			
1	900	3	3	0,5	0,5	0	31,71	38,12	1	0,5	1,476
2	900	3	3	0,5	0	0,5	37,56	37,13	1	0,5	0,099
3	900	3	3	0	0,5	0,5	38,68	37,64	1	0,5	0,239
4	840	3	3	0,33	0,33	0,33	44,53	39,84	1	0,33	1,145
5	990	3	3	0,5	0	0,5	26,56	32,23	1	0,5	1,306
6	990	3	3	0	0,5	0,5	28,33	29,65	1	0,5	0,304
7	990	3	3	0,33	0,33	0,33	33,89	31,67	1	0,33	0,542
8	840	1	1	0,33	0,33	0,33	49,03	43,18	1	0,33	1,429

PODSUMOWANIE

Sformułowano model eksperymentalno - statystyczny w postaci wielomianu, który opisuje wpływ maksymalnej temperatury wypalania, prędkości nagrzewania i studzenia oraz wpływ składu granulometrycznego piasku na wytrzymałości na ściskanie próbek ceramicznych na bazie ilitu z Lewkowa Starego z dodatkiem piasku kwarcowego. Z modelu wynikają następujące zależności:

- wzrost maksymalnej temperatury wypalania z 840 do 1000°C powoduje spadek wytrzymałości na ściskanie tworzyw ceramicznych (stały ujemny efekt); maksymalny spadek (około 30) odnotowano przy prędkości studzenia wsadu 3°C/min;
- zmniejszenie rozmiaru ziaren dodatku piasku kwarcowego w zakresie od 1mm do 0,25mm powoduje wzrost wytrzymałości na ściskanie próbek ceramicznych (do 30%);
- zwiększenie prędkości nagrzewania z 1 do 3°C/min powoduje ujemny efekt, którego wartość zależy od prędkości studzenia wsadu;
- chcąc utrzymać odpowiednią wytrzymałość tworzyw ceramicznych należy zwiększać

LITERATURA

1. V. F. Pavlov: Fizyko-himičeskie osnovy obźiga izdelij stroitel'noj keramiki, Strojizdat, Moskwa (1977);
2. A. I. Avgustinik: Ceramika, Arkady, Warszawa (1980);
3. M. I. Rogovoj: Tehnologija iskusstvennyh poristyh zapolnitelej i keramiki, M.: Strojizdat, (1974);
4. M. Bołtryk, V. Nikitin, B. Backiel-Brzozowska: Optymalizacja ilości i składu granulometrycznego piasku oraz temperatury wypału ceramiki ściennej pod kątem wytrzymałości na ścisłkani, Polski Biuletyn Ceramiczny, 80, Kraków (2003), 587-592;
5. B. Backiel-Brzozowska, M. Bołtryk, V. Nikitin: Modelowanie związków pomiędzy niektórymi czynnikami technologicznymi oraz wytrzymałością na ścisłkanie ceramiki ściennej, Zeszyty Naukowe Politechniki Białostockiej: Budownictwo, 23 (2003), 7-19;
6. V. V. Nalimov (redaktor): Tablicy planov eksperimenta dlja faktornych i polinomial'nyh modelej, Metallurgija, Moskwa (1982);
7. V. Nikitin, M. Bołtryk, B. Backiel-Brzozowska: Prognozowanie mrozoodporności ceramiki ściennej z uwzględnieniem składu masy ceramicznej oraz warunków wypału, Polski Biuletyn Ceramiczny, 80, Kraków (2003), 593-598;
8. S. L. Ahnazarova, V. V. Kafarov: Metody optimizacji eksperymenta w himičeskoj tehnologii, Vysša škola, Moskwa (1985);

Artykuł zrealizowano w ramach prac badawczych S/IIB/1/02 oraz W/IIB/1/03