Csúszóréteg kialakulása agyagkeverékek extrudálásakor

KOCSEKHA ISTVÁN ■ Miskolci Egyetem, Kerámia- és Szilikátmérnöki Intézeti Tanszék

■ femputyu@uni-miskolc.hu

GÖMZE A. LÁSZLÓ ■ Miskolci Egyetem, Kerámia- és Szilikátmérnöki Intézeti Tanszék

■ femgomze@uni-miskolc.hu

Érkezett: 2012. 10. 06. ■ Received: 06. 10. 2012. <http://dx.doi.org/10.14382/epitoanyag-jsbcm.2012.9>

Examination of slipping layer during extrusion of clay-based compounds

The production of heavy-clay products demands a huge amount of plastic ceramic pastes. During extrusion the clay-compound flow through the extrusion die and this flow mainly show plug flow with extensive wall slip. The viscosity and the thickness of the slipping layer were investigated in this study. Brick-clay from Malyi (Hungary) deposit was applied as a raw material. Clay was characterised by XRPD, BET, SEM and granulometry. By the help of sedimentation of clay minerals content of the clay ($d < 2 \mu\text{m}$), the viscosity of suspension with different water content were measured by means of rotational viscometer. Based on thickness calculating process from former studies, it was integrated with measurement of viscosity. The thickness values were calculated from viscosity data and from data of former measurements with capillary reometer. The thickness of the slip layer showed a tendency to reach a limit value by increasing the extrusion speed.

Bevezetés

A hagyományos égetett téglafalazóelemek gyártása igényli a legnagyobb mennyiségű plasztikus kerámia massa előállítását és alakadását. A gyártáshoz felhasználnak számos adalékanyagot, amelyek bekeverésével a gyártáshoz használt agyag valamilyen kedvezőtlen tulajdonsága befolyásolható és/vagy az égetett téglatermék valamely tulajdonsága javítható. Ezek az adalékok legtöbbször más iparágakból származó hulladékanyagok [1, 2, 3, 4]. Nagyszámú tanulmány vizsgálja [2–10] az adalékanyagok és a téglatermékek egyes fizikai tulajdonságai (mint szilárdság vagy porozitás stb.) között fennálló kapcsolatot, ugyanakkor közülük csak kevés foglalkozik az agyag-adalékanyag keverék reológiai viselkedésével. Agyagkeverékekkel végzett sűrűségi és a reológiai vizsgálatok során kapott eredmények kimutatták, hogy nemcsak az agyag, de az egyes agyagkeverékek is Bingham folyadékként viselkednek [11, 12]; azonban az is beigazolódott, hogy a szerszámfal és a vizsgált agyagkeverékek között kialakul egy agyagszuszpenzióból álló vékony réteg [12–15]. Ebből következően az agyagok és az agyagkeverékek extrudálás közbeni viselkedését (a keverék extrudálhatóságát, struktúráldását, belső feszültségeket) nem csak a nyírás, hanem a massa és a fal között kiépülő réteg vastagsága is meghatározza. Ezen tanulmány az extrudálás során kialakuló réteg vizsgálatát és a rétegvastagság egy lehetséges számítási eljárását mutatja be.

Elméleti háttér, vizsgálati módszer

Az agyagot alkotó szemcsék közötti hézagok az extrudálás során, a tömörítés hatására teljesen telítődnek a vízzel az agyagszemcsékkel alkotott szuszpenziójával, majd a nyomás további növekedése miatt megindul a nedvesség felületre történő kiáramlása. Ekkor a szilárd szemcsék mintegy szűrőként viselkednek, így a szuszpenzió átmosódik a „szűrőn” és a felületre vándorolva egy viszkozitással és vastagsággal jellemezhető csúszóréteget képez. Az így létrejött réteg vastagságától függ a nyírás és a csúszás aránya [16, 17]. A ko-

KOCSEKHA István, PhD

1999-ben szerzett gépészmérnöki oklevelet.

Jelenleg adjunktusként dolgozik a Miskolci Egyetem, Kerámia- és Szilikátmérnöki Intézeti Tanszékén. PhD oklevelét 2011-ben védte meg, „Adalékanyagok hatása téglaiipari termékek extrudálására” címmel. 2012-ben a Tudomány Napja alkalmából Tudományos díj kitüntetésben részesült.

László A. GÖMZE

is head of Department of Ceramics and Silicate Engineering in the University of Miskolc since 1999. He has got scientific degree „Candidate of Technical and Engineering Sciences” at Moscow University M. I. S. I. in 1985, and has a wide range of experiments both in engineering and research works at different companies and in teaching of students at universities. Finishing the Civil Engineering University of Moscow (Russia) in 1973, L. A. Gőmze started his working activity as structural engineering at the design department in Hungarian firm Building Ceramics (Épületkerámia) in Budapest. In 1986 he was already the managing director of the famous Hungarian porcelain manufactory HOLLÓHÁZA. Leaving Hollóháza in 1990 he used to work as

associated professor at University of Miskolc. Laszlo A. Gőmze is member of several Hungarian and international organization in fields of ceramics, material sciences and chemistry. He is member of „Kerpely Antal Doctoral School” of material sciences and technologies. Since 1996 he has successfully supervised several PhD students in fields of ceramics and ceramic matrix composites.

rábbi vizsgálatok [13] során tapasztalt réteg azonban nemcsak agyag-víz rendszer esetén alakulhat ki. Ilyen réteg kialakulhat a különböző műszaki kerámia masszák extrudálásakor [17], gyógyszeripari keverékek gyártásakor [18], különböző oldatok [19], cementpékek, betonok [20] csővezetékben történő áramlásakor; valamint az élelmiszeripari reológiában [21] és a polimerek [22] alakításakor is. Ezen rétegek vizsgálatához a hagyományos reológiai eljárások mellett, az orvosi gyakorlatban használt mágneses rezonancián (MR) alapuló leképezési eljárásokat is alkalmaznak [23], azonban ezek a vizsgálatok gyakran bonyolultak és a kapott eredmények sokszor nem egyértelműek.

A réteg kialakulása tehát az agyagok és keramikus masszák esetén a folyékony fázis reológiai viselkedésétől, a szilárd alkotók szemcseméret eloszlásától és morfológiai jellegétől függ [16]. A téglagyagok esetén, ez a nedvesség- és agyagvány-tartalom, valamint a jelenlevő nem plasztikus összetevők anyagának és mennyiségének függvénye.

1. ábra A felületi csúszóréteg felépítésének elvi vázlata
Fig. 1. Schematic view of slipping layer

Gracyk és Gleissle [24] alumínium-oxid masszák kapilláris reométerrel történő vizsgálatokkor azt találták, hogy bár a mérési eredményük kizárólag dugós áramlást mutatott, a nyírófeszültség mégis függött a kapillárisoknak sugarától.

Oligoklász	Mikroklín	Kalcit	Dolomit	Kvarc	Muszkovit	Illit	Montmorillonit	Kaolin	Rtg amorf
5,4%	4,4%	1,2%	0,9%	31,1%	15,3%	23,1%	7,9%	4,2%	6,4%
Granulometria	d _{0,1}	d _{0,5}	d _{0,9}	Fajl. felület BET (μm)	d<2	2<d<5	5<d<15	15<d<45	
(μm)	1,9	11,9	50,8	(m ² /g)	~37	~48	~34	~15	

1. táblázat A vizsgált agyag jellemzői
Table 1. Properties of the clay

Mivel a kapilláris átmérője a rétegvastagsághoz képest elhanyagolható mértékű, így a csúszási sebességet (v_{cs}) és a kialakuló réteg vastagságot (s), az (1) összefüggés szerint arányosnak vették. Amikor a sebesség-gradienst a rétegben lineárisnak feltételezzük az 1. ábrán látható módon, akkor a newtoni folyadékok viselkedését leíró (2) kifejezés érvényesül.

Az (1) és a (2) kifejezéseket egyenlővé téve bevezettek egy mérőszámot az ún. relatív csúszóréteg vastagságot (3). Az s_r paraméterrel tulajdonképpen a réteg felépülésének mértékét – a kiáramló szuszpenzió mennyiségét jellemezték. A nagyobb s_r érték jelzi a rétegvastagság növekedését, és a réteg viszkozitásának csökkenését. A módszert többek között Khan [25] is alkalmazta alumínium-oxid por és különböző plasztifikátor anyagok vizsgálatához.

$$\frac{v_{cs}}{s} \approx \dot{\gamma}_s \quad (1) \quad \frac{\tau}{\dot{\gamma}_s} = \eta_s \quad (2) \quad s_r = \frac{s}{\eta_s} = \frac{v_{cs}}{\tau} \quad (3)$$

ahol $\dot{\gamma}_s$: a rétegben fellépő sebességgradiens, [1/s];
 η_s : a réteg viszkozitása, [Pa·s];
 τ : nyírófeszültség, [Pa].

Vizsgálataink során a fentiek felhasználásával agyag valamint agyag-adalékanyag keverékek esetén kialakuló réteg vastagságát jellemeztük, de a fenti eljárást kiegészítve. Amennyiben a (3) összefüggésben szereplő réteg viszkozitás mérhető, akkor az „s” rétegvastagság számolhatóvá válik, hiszen a v_{cs} értéke a reológiai mérésekből ismert [11, 12], illetve meghatározható. A csúszóréteg vizsgálatához ezen keverékek sűrűlődi vizsgálatából indultunk ki [12, 15], az alábbi mérésekkel:

- a réteget a $d < 2 \mu\text{m}$ szemcseméret tartományban lévő ásványokból agyagsuszpenzió, vagy agyagsuszpenzió és orintálódott anizotróp szemcsék alkotják;
- a réteg a keverékektől függően változó nedvességtartalommal rendelkezik;
- a réteg vastagsága változik a nyomás növekedésével, de a réteg folytonos.

2. ábra A $d < 2 \mu\text{m}$ és a $5 < d < 15 \mu\text{m}$ szemcsék SEM felvétele
Fig. 2. Morphology of the fraction of $d < 2 \mu\text{m}$ and $5 < d < 15 \mu\text{m}$

Az irodalmak [16, 26] a csúszóréteg vastagságára általában néhány μm vastagságot feltételeznek. Egy egyszerű számítással, amelyben a rétegvastagságot $1 \mu\text{m}$ és $5 \mu\text{m}$ értékben feltételezve, valamint a reológiai mérések során eredményül [11, 12] kapott csúszási sebességet felhasználva, a (3) összefüggés alapján a rétegben kialakuló nyírási sebességgradiens az alábbiak szerint alakul:

$$v_{cs} \approx v_{ext} = 100 \text{ mm/s} \\ s_1 = 1 \mu\text{m} \quad \rightarrow \quad \dot{\gamma}_{s1} = 100/0,001 = 100000 \text{ 1/s} \\ s_2 = 5 \mu\text{m} \quad \rightarrow \quad \dot{\gamma}_{s2} = 100/0,005 = 20000 \text{ 1/s}$$

A rétegben tehát 10000 1/s feletti sebesség-gradiens értékek léphetnek fel, ezért viszkozitásának méréséhez eddig a tartományig kell a sebességgradiens értékét kiterjeszteni. Ebben a mérési tartományban a kapilláris reométer az alkalmas berendezés, de folyékony agyagsuszpenzió esetén ez nem használható. Rotációs reométer segítségével azonban a réteg viszkozitása mérhetővé válik, ha a fenti feltételeket figyelembe vesszük.

Anyagok és mérési módszerek

A vizsgálatokhoz nagy képlékenyséű agyag került felhasználásra, amely a Mályi Téglá Kft. agyagbányájából származott. Az ott fellelhető három – szürke, kék és sárga – agyag közül a sárga agyag a legképlékenyebb. Az Atterberg-féle vizsgálatot elvégezve, a sárga agyag képlékenységi száma 21,9-re adódott, ami alapján a nagy képlékenyséű agyagok közé sorolható. Az agyagkeverékek elkészítése előtt az agyagot jellemeztük az alakítástechnológia szempontjából lényeges tulajdonságokkal, XRD vizsgálattal meghatároztuk az agyag ásványi összetételét (Bruker D8 ADVANCE, Rietveld analízis), valamint szemcseméret eloszlását (Horiba LA950). Ülepítéssel frakciókra ($d > 106 \mu\text{m}$; $63 \mu\text{m} < d < 106 \mu\text{m}$; $45 \mu\text{m} < d < 63 \mu\text{m}$; $15 \mu\text{m} < d < 45 \mu\text{m}$; $5 \mu\text{m} < d < 15 \mu\text{m}$; $2 \mu\text{m} < d < 5 \mu\text{m}$; $d < 2 \mu\text{m}$) választottuk szét az agyagot, majd meghatároztuk fajlagos felületét (Micrometrics Tristar3000) és morfológiáját (Hitachi TM1000 SEM). Az agyag 41,6%-a plasztikus összetevő, ami magába foglalja az amorf tartalmat is (1. táblázat). A 31,1% szabad kvarctartalom mellett 9,8% földpát és 2,1% föld alkáli karbonát van jelen. Az alakítástechnológiai szempontból fontos anizotróp morfológiájú muszkovit mennyisége 15,3%.

A négy ülepített frakció nagy BET értéke mutatja, hogy a szubmikronos agyagásvány szemcsék az ülepítés során felragadtak a nagyobb szemcsékre. Az 2. ábra két frakció jellegzetes morfológiai képét mutatja be.

A vizsgált agyagból ülepítéssel leválasztott $d < 2 \mu\text{m}$ szemcseméretű frakciót felhasználva egy alacsonyabb és magasabb nedvességtartalmú agyagsuszpenzió került elkészítésre: $w_1 = 28\%$; $w_2 = 50\%$ nedvességtartalommal.

A 28%-os még masszaserű, míg az 50% nedvességtartalmú már nagyon folyós jelleggel bírt. A keverékek viszkozitásának meghatározása a 3. ábrán látható HAAKE RS80 rotációs viszkoziméterrel történt, CP 2Ti típusú 25 mm átmérővel rendelkező mérőfejjel. A rotációs reométeren 0,1 mm résméret mellett, állandó 23 °C-os hőmérsékletet és az alkalmazható maximális 1600 1/s nyírási sebesség-gradiens érték került beállításra, egyenletes sebességfelfutás mellett.

3. ábra Az RS80 reométer és a CP 2Ti 25mm mérőfej
Fig. 3. RS80 Rheometer with CP2Ti 25mm

Mérési eredmények

Az agyagszuszpenziók mérései háromszor kerültek ismétlésre, új anyag feltételével. Az eredményül kapott nyírófeszültség és viszkozitás görbéket a 4. ábra foglalja össze, míg a kiátlagolt görbék az 5. ábrán láthatóak.

a.)

b.)

4. ábra A 2 μm alatti frakcióra kapott eredmények w = 28% (a.) és w = 50%-os (b.) nedvességtartalom esetén
Fig. 4. Flow curves of d < 2 μm suspension with moisture content of w=28% and w = 50%

5. ábra A 2 μm alatti frakcióra kapott kiátlagolt folyási görbe w = 28% és w = 50%-os nedvességtartalom esetén

Fig. 5. Overage flow curves of d < 2 μm suspension with moisture content of w = 28% and w = 50%

A viszkozitás mérésének eredményeit a 2. táblázat foglalja össze. Az 5. ábra segítségével megállapítható, hogy a d < 2 μm frakcióból képzett szuszpenzió viszkozitás értékei 1500 1/s feletti sebesség-gradiens tartományban egy állandó értékhez tartanak. A mérések eredményi szerint a d < 2 μm frakció viszkozitás értékei 1 Pas alatt van, a vizsgált nedvességtartalom esetén, így tehát a réteg viszkozitása a víz viszkozitása (0,001 Pas) és kb. 0,64 Pas között változhat. A viszkozitás ezen értékét (a szuszpenzió összenyomhatatlanságát feltételezve) nagy sebesség-gradiens esetén is állandónak tekintve, kiterjeszthetjük azt az 10000 1/s feletti tartományokra is.

Frakció	Nedvességtartalom w, %	Viszkozitás 1000 1/s felett η, Pas
d < 2 μm	28	0,64
d < 2 μm	50	0,27

2. táblázat A frakciók viszkozitás értékei
Table 2. Viscosity of fractions

A rotációs reometriai méréssel meghatározott viszkozitás értékeket felhasználva, a (3) összefüggés segítségével az „s” rétegvastagság számolhatóvá válik. A (3) összefüggésben felhasználjuk a kapilláris reométerrel végzett vizsgálatok során [11, 12] meghatározott, extrudálási sebességtől függő csúszási sebesség és nyírófeszültség értékeket, d = 3; d = 4; és d = 5 mm átmérőjű kapillárisok esetén. A számolt csúszóréteg vastagságát az extrudálási sebesség függvényében ábrázolva, a 6. ábrán bemutatott görbéket kapjuk.

Agyagok és agyag-adalékanyag keverékek extrudáláskor kialakul egy állandósult nyomásállapot, mely azonos előkészítettség, azaz azonos nedvességtartalom és ásványi összetétel eloszlás esetén, a fentebb bemutatott módon viselkedik. Az extrudálási sebesség növekedésével, nő az extrudálási nyomás, amely tovább segíti a vizes szuszpenzió felületre áramlását. A 6. ábrából megállapítható, hogy a réteg vastagsága növekszik az extrudálási sebesség növelésével, de az is megfigyelhető, hogy a vastagság értéke egy összetételtől, nedvességtartalomtól és az extrudálási nyomástól függő értékhez tart.

A korábbi vizsgálatok [11] igazolták az adalékmentes és az adalékolt agyagkeverékek hasonló viselkedését. Ebből következően a réteg vastagságának változása tendenciájában

azonos értékben különböző eredményt ad agyagkeverékek (pórusképző és soványító adalékokkal készült keverékek) esetében is.

6. ábra A csúszóréteg vastagságának változása az extrudálási sebesség függvényében $w = 20\%$ -os nedvességtartalmú adalékmentes agyag esetén

Fig. 6. Change in the thickness of slipping layer as the function of extrusion speed (pure clay with moisture content of $w = 20\%$)

Az eredmények azt is kimutatták, hogy a vizsgált agyag, $2\ \mu\text{m}$ alatti szemcsefrakciója reológiai szempontból a Herschley-Buckley féle modell (4) szerint írható fel mindkét vizsgált nedvességtartalom esetén. A modell együtthatóit a 3. táblázat tartalmazza.

$$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n \quad (4)$$

	τ_0	K	n	r^2
	Pa	Pas		
w=28%	76,20	259,40	0,166	0,94
w=50%	37,74	96,22	0,179	0,96

3. táblázat A modell együtthatói
Table 3. Parameters of model

Összefoglalás

A tanulmány a kerámia masszák, ezen belül a hagyományos tégl- és cserépipari termékek extrudálása során, az extrudátum felületén kialakuló csúszóréteg vizsgálatával foglalkozik. A réteget a felületre áramlott agyagsuszpenzió alkotja, mely víz és az agyag $2\ \mu\text{m}$ alatti frakciójából áll. A réteg jellemzését kapilláris reométer és rotációs viszkoziméter együttes alkalmazásával sikerült elérni. Meghatároztuk a felületi agyagsuszpenzió viszkozitását, valamint a rétegben kialakuló nyírási sebességgradiens mértékét. Irodalmi forrásokban megtalálható relatív rétegvastagság számítását továbbgondolva meghatároztuk a réteg felépülésének feltételeit valamint jellegét adalékmentes 20% nedvességtartalmú és nagy képlékenységgű agyag tekintetében.

Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönetet mondanak a Mályi Téglagyárnak az agyag, valamint a TÁMOP-4.2.1.B-10/2/KONV-2010-0001 projekt támogatásáért.

Felhasznált irodalom

- [1] V. Ducman – T. Kopar: *The influence of different waste additions to clay-product mixtures*; Materials and technology 41/6, (2007), pp. 289–293
- [2] K. Junge: *Additives in the brick and tile industry*; Ziegelindustrie International 12, (2000), pp.25–39
- [3] Kutassy L.: *Különleges hulladék anyagok felhasználása a durvakermia iparban*; Építőanyag, 9. (1982).
- [4] Z. Xuanye: *The use of residual materials in the Chinese brick and tile industry*; Ziegelindustrie International 4, (2003), pp.22–27
- [5] M. Sveda: *The influence of sawdust on the physical properties of clay body*; Ziegelindustrie International 11,(2000), pp.29–35
- [6] M. J. Murray – R. M. Liversidge: *The use of cubic shaped sawdust in heavy clay products*; Ceramurgia International 4/3, (1978), pp.119–124
- [7] Bánhid V. – Gömze A. L.: *Improvement of insulation properties of conventional brick products*; Materials science forum 589, (2008), p. 1–6.
- [8] Bohlmann: *Reduction of mixing water with additives – a contribution to energy cost saving*; Ziegelindustrie International 1–2,(1998), pp.35–40
- [9] W. Hoffmann – H. Berger: *Rheology of a heavy clay extrusion body*; Ziegelindustrie International 4, (2001), pp.24–34
- [10] F. Freiman – K. Ullerman – M. Lang – M. Schroll – W. Krcmar: *Pore-forming agents put to the test – maize meal extrudate in comparison with Styropor*; Ziegelindustrie International 7, (2004), pp.14–19
- [11] Kocserha István: *Agyag-adalékanyag keverékek reológiai vizsgálata*, Anyagmérnöki Tudományok; A Miskolci Egyetem közleménye ISSN 2063-6784, 37.kötet, 1.szám, (2012) pp. 199–210
- [12] Kocserha István: *Adalékanyagok hatása téglaiipari termékek extrudálására*; Doktori értekezés, Miskolci Egyetem, (2011)
- [13] Kocserha – L.A. Gömze: *Friction properties of clay compounds*; Applied Clay Science, Elsevier, Vol.48/3, (2010), pp. 425–430,
- [14] C. Djelal: *Designing and perfecting a tribometer for the study of friction of a concentrated clay-water mixture against a metallic surface*; Materials and Structures 34, (2001), pp.51–58
- [15] I. Kocserha – L.A. Gömze – F. Kristály – R. Géber – B. Györfi: *Effect of organic additives on friction properties of clay based compounds*; Material Science Forum, Vol.729, (2013), pp403–408
- [16] J.J. Benbow – J. Bridgwater: *Paste Flow and Extrusion*; Clarendon Press, 1993
- [17] J.J. Benbow – S. Blackburn – H. Mills. *The effects of liquid-phase rheology on the extrusion behaviour of paste*; Journal of Materials Science 33, (1998), pp.5827–5833.
- [18] S.L. Rough – J. Bridgwater – D.I. Wilson: *Effects of liquid phase migration on extrusion of microcrystalline cellulose pastes*; International Journal of Pharmaceutics 204, (2000), pp.117–126
- [19] L. Chen – Y. Duan – C. Zhao – L. Yang: *Rheological behavior and wall slip of concentrated coal water slurry in pipe flows*; Chemical Engineering and Processing 48, (2009), pp.1241–1248
- [20] R. Alfani – N. Grizzuti – G.L. Guerrini – G. Lezzi: *The use of the capillary rheometer for the rheological evaluation of extrudable cement-based materials*; Rheologica Acta 46, (2007), pp.703–709
- [21] C. I. Hicks – H. See: *The rheological characterization of bread dough using capillary rheometry*. Rheologica Acta 49, (2010), pp.719–732
- [22] Y.C. Lam – Z.Y. Wang – X. Chen – S.C. Joshi: *Wall slip of concentrated suspension melts in capillary flows*; Powder Technology 177, (2007), pp.162–169.
- [23] J. Götz – W. Kreibich – M. Peciar: *Extrusion of pastes with a piston extruder for the determination of the local solid and fluid concentration, the local porosity and saturation and displacement profiles by means of NMR imaging*; Rheologica Acta 41(1–2), (2002), pp.134–143.
- [24] J. Graczyk – W. Gleissle: *Rheology of extrudable alumina paste*; In: C. Galassi, Editor, Euro–Ceramics IV, Vol. 2, Gruppo Editoriale Faenza Editrice S.p.A., Italy (1995) pp.63–70.
- [25] A.U. Khan – B.J. Briscoe – P.F. Luckham: *Evaluation of slip in capillary extrusion of ceramic pastes*; Journal of the European Ceramic Society 21, (2002), pp.2893–2900
- [26] W. Gleissle – J. Graczyk: *Rheology and Extrudability of Ceramic Composites*. Extrusion in Ceramics; Springer-Verlag. (2007), pp.175–187

Ref.: <http://dx.doi.org/10.14382/epitoanyag-jsbcm.2012.9>

Kocserha István – Gömze A. László: *Csúszóréteg kialakulása agyagkeverékek extrudálásakor*. Építőanyag, 64. évf. 3–4. szám (2012), 50–53. p.