

การพัฒนาสมบัติทางด้านทานการเปลี่ยนเป็นน้ำแข็งของน้ำในเครื่องดินเผาประเภทเทอรากอตตา



นายพันยุทธ หวลถนอม

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเทคโนโลยีเซรามิก ภาควิชาวัสดุศาสตร์


คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2547

ISBN 974-17-6389-1

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

DEVELOPMENT OF FROST RESISTANCE PROPERTY IN TERRA-COTTA POTTERY



Mr. Punyoot Huantanom

ศูนย์วิทยทรัพยากร

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Ceramic Technology

Department of Materials Science

Faculty of Science

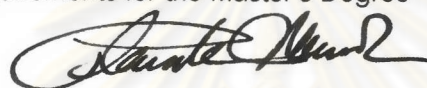
Chulalongkorn University

Academic Year 2004

ISBN 974-17-6389-1

Thesis Title Development of frost resistance property in terra-cotta pottery
By Mr. Punyoot Huantanom
Field of study Materials Science
Thesis Advisor Chair Professor Shigetaka Wada, Ph.D.

Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree



..... Dean of the Faculty of Science

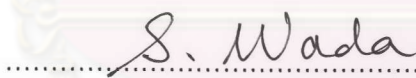
(Professor Piamsak Menasveta, Ph.D.)

THESIS COMMITTEE



..... Chairman

(Associate Professor Saowaroj Chuayjuljit)



..... Thesis Advisor

(Professor Shigetaka Wada, Ph.D.)



..... Member

(Associate Professor Supatra Jinawath, Ph.D.)



..... Member

(Sirithan Jiemsirilers, Ph.D.)

พันยุทธ หวลถนอม : การพัฒนาสมบัติทางด้านทานการเปลี่ยนน้ำเป็นน้ำแข็งในเครื่องดินเผาประเภทเทอรากอตตา. (DEVELOPMENT OF FROST RESISTANCE PROPERTY IN TERRA-COTTA POTTERY) อ. ที่ปรึกษา : ศ. ดร. ชิกเตากะ วาดะ, 85หน้า. ISBN 974-17-6389-1.

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาพัฒนาสมบัติทางด้านทานการเปลี่ยนเป็นน้ำแข็งของน้ำในเครื่องดินเผาประเภทเทอรากอตตา ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์เอร์ทเทนแวร์ชนิดหนึ่งที่เผาที่อุณหภูมิต่ำประมาณ $900-1000^{\circ}\text{C}$ เนื้อดินปั้นเตรียมจากดินเหนียวท้องถิ่นหรือดินแดงซึ่งขึ้นรูปได้ง่าย มีแร่เหล็กสูงแต่มีปริมาณตัวช่วยหลอมต่ำ เนื้อดินปั้นสูตรดั้งเดิมคือ ดิน 87% ททราย 5% และกระถางบด 8% ขึ้นรูปโดยอาศัยความเหนียวด้วยเครื่องอัดแบบโรลเลอร์ การดูดซึมน้ำของผลิตภัณฑ์มีค่าประมาณ 14% ซึ่งสูงกว่ากระถางจากประเทศโปรตุเกส และเยอรมัน ปัญหานี้ไม่ปรากฏในประเทศไทย แต่เป็นปัญหาสำคัญของผู้ประกอบการส่งออกเซรามิกชนิดที่ใช้งานภายนอกอาคาร สมบัติทางด้านทานการเปลี่ยนเป็นน้ำแข็งของน้ำมีความสัมพันธ์กับค่าการดูดซึมน้ำและปริมาตรของ รูพรุนกะปิตลารีของผลิตภัณฑ์ ค่าการดูดซึมน้ำสูงและปริมาตรของรูพรุนกะปิตลารีสูงแสดงว่ามีความต้านทานการเปลี่ยนเป็นน้ำแข็งของน้ำต่ำ เพราะที่อุณหภูมิต่ำกว่าจุดเยือกแข็ง น้ำในรูพรุนจะกลายเป็นน้ำแข็งและปริมาตรจะขยายประมาณ 9% และปริมาตรจะลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น กระบวนการนี้ก่อให้เกิดวัฏจักรของความเค้นเนื่องจากการแข็งตัวของน้ำที่ถูกกักอยู่ในรูพรุนกะปิตลารีจะก่อให้เกิดความเค้นดึง แล้วก่อให้เกิดการแตกหักเสียหายขึ้น SGG คือสูตรเนื้อดินปั้นที่เหมาะสมในงานวิจัยนี้ โดยลดขนาดอนุภาคของทรายลงมาเป็น 50 เมช ลดจำนวนกระถางบดลงมาเป็น 4.8% และใช้ผงแก้วบด 4.8% เป็นตัวช่วยหลอม ซึ่งสามารถลดค่าการดูดซึมน้ำลงจนเหลือเพียง 9.6% และลดรูพรุนกะปิตลารีได้ประมาณ 76% ในชิ้นงานหลังเผาที่ 950°C และตัวอย่างกระถางสูตร SGG ทั้งหมดสามารถผ่านการทดสอบแช่แข็งและละลายน้ำแข็งตามมาตรฐาน DIN 52252 โดยที่กระถางทั้งหมดไม่เกิดความเสียหาย เช่น เกิดรอยแตก และ หลุดล่อนเป็นแผ่น

ภาควิชา วัสดุศาสตร์.....ลายมือชื่อนิติศ..... พันยุทธ หวลถนอม
สาขา เทคโนโลยีเซรามิก.....ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... S. Wacla
ปีการศึกษา 2547.....

4572413023 : MAJOR CERAMIC TECHNOLOGY

KEY WORD: TERRA-COTTA / FROST RESISTANCE / FREEZE-THAW TESTING / FLUX / DURABILITY

PUNYOOT HUANTANOM : DEVELOPMENT OF FROST RESISTANCE PROPERTY IN
TERRA-COTTA POTTERY. THESIS ADVISOR : PROF. SHIGETAKA WADA, Ph.D., 85
pp. ISBN 974-17-6389-1.

This research is focused on a development of frost resistance property in terra-cotta pottery, is an earthenware fired at low temperature (about 900-1000°C). The clay body was prepared from a local red clay, which is highly plastic and easy to be formed into shape, and also contains high percentage of ferric oxide, but low content of fluxes. Original body formula employed is clay 87%, sand 5% and grog 8%. Products are formed by plastic forming method by roller machine and fired in a gas furnace. Water absorption is about 14% which is higher than that of Portugal and German commercial products. Frost resistance problem does not occur in Thailand but it is a serious problem for outdoor ceramic exporters. Frost resistance property is related to water absorption and capillary pore volume of the products. High water absorption and capillary pore volume resulted in low frost resistance. The water in pores turns to ice after freezing and expands 9% in volume, and ice volume decreases with rising temperature. Repeatedly the process generates a cyclic stress because freezing of entrapped water in capillary pores develops a tensile stress that leads to frost damage. The experimented specimens are modified from the original formula and SGG specimens are found to give the optimal performance, by reducing particle size of sand to 50 mesh, amount of grog to 4.8% and adding 4.8% of soda-lime glass to act as flux. The water absorption of SGG fired specimens at 950°C is reduced to 9.6% and their capillary pores volume decreases about 76%. All of SGG pottery samples passed the test after 25 freeze-thaw cycles according to DIN 52252 standard method. They show no sign of damage in the form of cracking and flaking.

Department Materials Science.....Student's signature.....*พญ. พญ. 20041602*

Field of study Ceramic Technology.....Advisor's signature.....*S. Wada*

Academic year 2004.....

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was accomplished under the supervision of my thesis advisor, Chair Professor Dr. Shigetaka Wada, Department of Materials Science, Faculty of Science, Chulalongkorn University. I would like to gratefully thank for his guidance, and invaluable suggestion throughout this research. I also would like to gratefully acknowledge Mr. Prapun Aungatichart, Senior Managing Director of Siamese Merchandise Co.,Ltd. for granting me the scholarship, raw materials, some research facility and valuable advice. I would like to thank Associate Professor Dr. Supatra Jinawath for her suggestion and grammar proofreading of my thesis.

Special thanks to the staff of Department of Geology, Faculty of Science, Chulalongkorn University for supporting of phase analysis, and the staff of Scientific and Technological Research Equipment Center, Chulalongkorn University (STREC) for helping in performing XRF analysis.

My thanks are also extended to my friends and faculty members in the Department of Materials Science for friendship and support. Finally, I would like to express appreciation to my family for their love and understanding.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTENTS

	Page
Abstract (Thai).....	iv
Abstract (English).....	v
Acknowledgements.....	vi
Contents.....	vii
List of Tables.....	x
List of Figures.....	xi
Chapter I Introduction.....	1
1.1 Introduction.....	1
1.2 Objectives.....	2
Chapter II Literature review.....	3
2.1 Terra-cotta.....	3
2.2 Fluxes.....	3
2.3 Forming of stiff plastic body.....	4
2.3.1 Auger extrusion.....	4
2.3.2 Piston extrusion.....	5
2.4 Fired color.....	6
2.5 Water-ice behavior.....	7
2.6 Frost heaving.....	10
2.7 Literature survey of frost resistance property.....	12
Chapter III Experimental procedure.....	15
3.1 Experimental conditions and experimental procedure flow chart.....	15
3.2 Property measurements and characterizations.....	18
3.2.1 Particle size distribution of starting materials.....	18
3.2.2 Water content of starting materials.....	18
3.2.3 Chemical analysis (XRF).....	18
3.2.4 Crystal phase analysis (XRD).....	18
3.2.5 Physical properties.....	19
3.2.5.1 Shrinkage.....	19

CONTENTS (Cont.)

viii

	Page
3.2.5.2 Water absorption and bulk density.....	19
3.2.5.3 Bending strength.....	19
3.2.6 Microstructure (optical microscope).....	19
3.2.7 Capillary pore volume.....	20
3.2.8 Freeze-thaw testing (DIN 52252 standard method).....	20
Chapter IV Results and discussion.....	21
4.1 Characterization of raw materials.....	21
4.1.1 Particle size distribution.....	21
4.1.2 Water content.....	23
4.1.3 Chemical composition.....	23
4.1.4 Crystal phase.....	24
4.2 Characterization of commercial products.....	25
4.2.1 Water absorption and bulk density.....	25
4.2.2 Capillary pore volume.....	28
4.2.3 Microstructure.....	29
4.2.4 Chemical composition.....	30
4.2.5 Crystal phase.....	31
4.2.6 Summary.....	34
4.3 Effect of amount and particle size of sand and grog.....	35
4.3.1 Shrinkage.....	35
4.3.2 Water absorption and bulk density.....	37
4.3.3 Color.....	41
4.3.4 Microstructure.....	42
4.3.5 Bending strength.....	44
4.3.6 Crystal phase.....	46
4.3.7 Summary.....	48
4.4 Effect of adding flux component.....	49
4.4.1 Shrinkage.....	49

CONTENTS (Cont.)

ix

	Page
4.4.2 Water absorption and bulk density.....	50
4.4.3 Color.....	53
4.4.4 Microstructure.....	55
4.4.5 Bending strength.....	57
4.4.6 Crystal phase.....	59
4.4.7 Summary.....	61
4.5 Experimental result at factory.....	62
4.5.1 Shrinkage.....	62
4.5.2 Water absorption and bulk density.....	63
4.5.3 Capillary pore volume.....	67
4.5.4 Microstructure.....	68
4.5.5 Bending strength.....	69
4.5.6 Freeze-thaw testing (DIN 52252 standard method).....	70
4.5.7 Summary.....	71
Chapter V Conclusion.....	72
Chapter VI Future work.....	74
References.....	75
Appendices.....	78
Appendix A.....	79
Appendix B.....	81
Appendix C.....	82
Appendix D.....	83
Appendix E.....	84
BIOGRAPHY.....	85

LIST OF TABLES

x

Table		Page
3.1	Batch compositions of red clay, sand, grog and alkali materials.....	15
3.2	Specimens selected for optical microscope.....	20
4.1	Chemical composition of clay and glass powder.....	24
4.2	Chemical composition of commercial products.....	31



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

Fig.		Page
2.1	Terra-cotta pottery.....	3
2.2	Cross section of a vacuum auger.....	5
2.3	The stability domains of the various phases in Fe-O system.....	6
2.4	Water-ice density (g/cm ³).....	8
2.5	The phase diagram of water.....	9
2.6	Ice hexagonal crystal.....	9
2.7	Chemical potential diagram of freezing of water.....	11
3.1	Flow chart of specimen preparation and characterization.....	17
4.1	Particle size distribution of clay dissolved in water with dispersant of hexa- meta-phosphoric acid 0.2 wt.% solution.....	21
4.2	Particle size distribution of sand.....	22
4.3	Particle size distribution of grog.....	22
4.4	Water content in raw materials.....	23
4.5	Crystal phase analyzed of raw clay.....	24
4.6	Water absorption of commercial terra-cotta products.....	26
4.7	Bulk density of commercial products.....	28
4.8	Capillary pores volume (< 2 μm) of SM 1, SM 2, Portugal and German.....	29
4.9	Microstructures of commercial products.....	30
4.10	XRD patterns of commercial products.....	33
4.11	Drying shrinkage of mixed clay (1, 2), sand (10%, 15%, #50 and #100) and grog (10%, 12%, #50 and #100).....	35
4.12	Firing shrinkage of mixed clay (1, 2) and sand (10%, 15%, #50 and #100).	36
4.13	Firing shrinkage of mixed clay (1, 2) and grog (10%, 12%, #50 and #100)..	36
4.14	Water absorption and bulk density of mixed clay1, sand (10%, 15%, #50 and #100).....	38
4.15	Water absorption and bulk density of mixed clay1, Grog (10%, 12%, #50 and #100).....	39

LIST OF FIGURES (Cont.)

Fig.	Page
4.16 Water absorption and bulk density of mixed clay 1 and 2.....	40
4.17 Fired color of mixed clay 1 at 900-1200°C.....	41
4.18 Cross section microstructures of mixed clay 1 specimens.....	42
4.19 Cross section microstructures of mixed clay 2 specimens.....	43
4.20 Three point bending strength of mixed clay1, sand (10%, 15%, #50 and #100).....	44
4.21 Three point bending strength of mixed clay1, grog (10%, 12%, #50 and #100).....	45
4.22 Three point bending strength of mixed clay 1 and mixed clay 2.....	46
4.23 Crystal phases of mixed clay1 fired at 900°C and 1000°C.....	47
4.24 Firing shrinkage of mixed clay1, 2, 1% CaO and glass (2%, 4%, 6% and 8%).....	49
4.25 Water absorption and bulk density of mixed clay1, 3% NaO and 1% CaO..	51
4.26 Water absorption and bulk density of mixed clay1, glass (2%, 4%, 6% and 8%).....	52
4.27 Fired color of 3% NaO.....	53
4.28 Fired colors of raw material compositions at 950°C.....	54
4.29 Cross section microstructure of 1% CaO specimens.....	55
4.30 Cross section microstructure of 4% glass specimens.....	56
4.31 Three point bending strength of mixed clay1, 3% NaO and 1% CaO.....	57
4.32 Three point bending strength of mixed clay1, glass (2%, 4%, 6% and 8%).	58
4.33 Crystal phase of 1% CaO fired at 900°C and 1000°C.....	59
4.34 Crystal phase of 8% glass fired at 900°C and 1000°C.....	60
4.35 Firing shrinkage of mixed clay1, S50G5 and SGG.....	62
4.36 Water absorption and bulk density of mixed clay1, S50G5 and SGG specimens.....	63

LIST OF FIGURES (Cont.)

Fig.		Page
4.37	Water absorption of S50G5 and SGG compared with commercial products.....	65
4.38	Bulk density of S50G5 and SGG compared with commercial products.....	67
4.39	Capillary pores volume (< 2 μm) of S50G5 and SGG compared with commercial products.....	68
4.40	Microstructures of experimental products (a) S50G5 and (b) SGG.....	69
4.41	Three points bending strength of mixed clay1, S50G5 and SGG.....	70



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย