

MECHANIKA

CZASOPISMO TECHNICZNE  
TECHNICAL TRANSACTIONSWYDAWNICTWO  
POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

MECHANICS

8-M/2012

ZESZYT 22

ROK 109

ISSUE 22

YEAR 109

JANUSZ MIKUŁA, MICHAŁ ŁACH\*

POTENCJALNE ZASTOSOWANIA GLINOKRZEMIANÓW  
POCHODZENIA WULKANICZNEGOPOTENTIAL APPLICATIONS OF VOLCANIC  
ALUMINOSILICATES

## Streszczenie

W artykule przedstawiono współczesne możliwości zastosowań mikro- i nanocząstek tufów wulkanicznych, składających się z glinokrzemianów przestrzennych oraz szeregu faz tlenkowych i minerałów. Opisano przykłady dotychczasowych zastosowań występujących w tufach skaleni potasowych i mik oraz potencjalne możliwości aplikacyjne tych materiałów m.in. w ochronie środowiska, budownictwie, przemyśle kosmetycznym, metalurgii proszków oraz jako wypełniaczy w tworzywach sztucznych. Przedstawiono także możliwości wykorzystania tufów w stopach metali umacnianych cząstkami i dyspersyjnie. Zaprezentowano również wyniki badań struktury i wybranych właściwości tufu filipowickiego.

*Słowa kluczowe: tuf wulkaniczny, cząstki ceramiczne, glinokrzemian, skaień potasowy, zastosowania*

## Abstract

The article presents the contemporary possibilities of applications of micro- and nano-particles of volcanic tuff consisting of aluminosilicates and a series of spatial phases and oxide minerals. Describes examples of existing uses occurring in tuffs feldspars and micas, and the potential application of these materials include in environmental protection, construction, cosmetics, powder metallurgy, and as fillers in plastics. It also provides the possibility of using tuffs in metal alloys strengthening particles and dispersion. Also presented results of studies of the structure and properties of selected Filipowice tuff.

*Keywords: volcanic tuff, ceramic particles, aluminosilicates, feldspar, applications*

\* Dr hab. inż. Janusz Mikuła, prof. PK, mgr inż. Michał Łach, Instytut Inżynierii Materiałowej, Wydział Mechaniczny, Politechnika Krakowska.

## 1. Wstęp

Tufy są piroklastycznymi skałami powstałymi przez scementowanie różnych frakcji materiału okrusowego spoiwem ilastym lub krzemionkowym. Są produktem konsolidacji tefry (okrusowe produkty wybuchu wulkanicznego). Tuf jest lekką i porowatą skałą o różnoziarnistej strukturze. W jego skład wchodzi: lapille (z wł. *lapilli* – małe kamyczki) – materiały piroklastyczne o wielkości ziarn od 2 do 64 mm, bomby wulkaniczne – bryły lawy o objętości od kilku cm<sup>3</sup> do 1 m<sup>3</sup>, wyrzucane przez wulkan i zakrzepłe w czasie lotu, oraz popioły i pyły wulkaniczne [2].

W skład tufów wchodzi także minerały ilaste i zeolity, czyli minerały glinokrzemianowe o specyficznych właściwościach i bardzo szerokim zastosowaniu. W ich strukturze występują puste kanalikowate przestrzenie, których prześwit ma rozmiary kilku Å. W czasie ogrzewania oddają zwartą w nich wodę bez naruszania struktury kryształów, a co ważne, proces ten jest odwracalny. Mają one właściwości jonowymienne.

Zeolity znalazły wiele zastosowań m.in. jako: sita molekularne, substancje do oczyszczania gazów i ścieków (doskonale wychwytyją jony metali ciężkich), surowiec do wyrobu cementu, a także jako substancje w przemyśle spożywczym, petrochemii i wiele innych. Znane są także zastosowania w celach leczniczych, np. w leczeniu reumatyzmu, oczyszczaniu krwi czy do kontrolowanego wydzielania leków. Posiadają one także pewne własności antybakteryjne i antygrzybiczne.

Bogactwo składników tufu sprawia, iż jest on niezwykle atrakcyjnym materiałem dla różnego rodzaju zastosowań, co potwierdzają badania prowadzone nad tym materiałem i możliwościami jego wykorzystania. Wydaje się, że jego szersze zastosowanie przemysłowe jest kwestią kilku najbliższych lat. Już teraz w wyszukiwarce patentów „Espacenet” według bazy Worldwide znajduje się kilkaset wynalazków z wykorzystaniem tufów wulkanicznych i liczba ta stale rośnie.

Poniżej opisano kilka potencjalnych możliwości zastosowań tufu filipowickiego ze względu na jego najważniejsze cechy, czyli skład chemiczny i fazowy, rozwiniętą powierzchnię i właściwości jonowymienne.

## 2. Budowa i struktura tufu filipowickiego

Tufy filipowickie to tufy i tufty porfirowe występujące pomiędzy Karniowcami a Filipowicami oraz w Myślachowicach. Mają strukturę porfirową z fenokryształami skalenia. Barwa tufów filipowickich (rys. 1) jest czerwono-różowawa, czasem z białymi plamami wtórnego kalcytu lub zielonymi smugami chlorytu. Są utworami czerwonego spągowca (ok. 290 mln lat) [3].

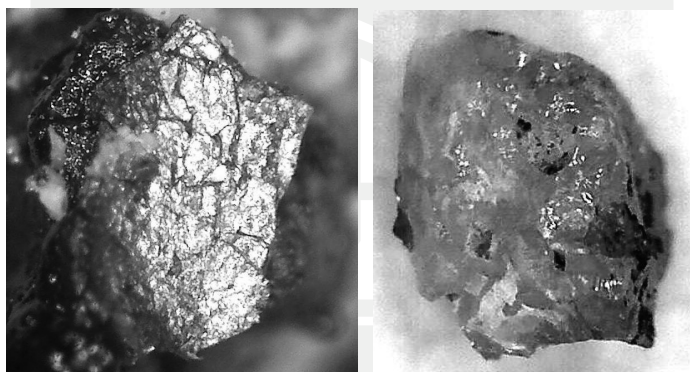
W tufie filipowickim jako główny składnik występuje sanidyn oraz minerały takie jak: kaolinit, biotyt i illit, a także kwarc. Występujące ziarna biotyty są wielkości do 8 mm, pozostałe składniki mają bardzo zróżnicowane wielkości od kilku mm do 5 cm [4].

Tuf filipowicki zawiera liczne ziarna skalenia potasowych (sanidynu), a także drobne blaszki biotyty. Podrzednie pojawia się skorodowany kwarc, skałek może wykazywać objawy kaolinizacji, a biotyt jest częściowo schlorytyzowany. Tuf jest silnie alkaliczny, zawiera około 8,5–12% K<sub>2</sub>O, podczas gdy ilość Na<sub>2</sub>O jest niewielka. Korzystne parametry fizyko-mechaniczne powodowały, że był on chętnie stosowany w budownictwie jako surowiec łatwy w obróbce, o dobrych właściwościach termoizolacyjnych.



Rys. 1. Tuf wulkaniczny w postaci skały – pow. 0,5x

Fig. 1. Volcanic tuff in the form of rock – magnification 0.5x



Rys. 2. Wybrane frakcje występujące w tufie filipowickim – biotyt i kwarc – pow. 50x

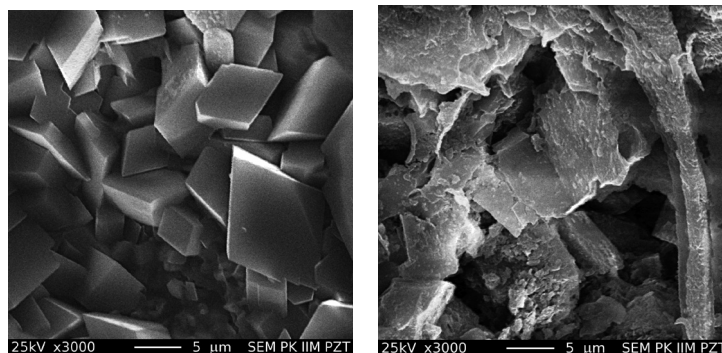
Fig. 2. Selected fractions of Filopowice tuff – biotite and quartz – magnification 50x

Jak wykazały badania [11], w tufie filipowickim ze złoża Kowalska Góra występuje wysoka aktywność pochodząca od potasu  $^{40}\text{K}$ . Może to mieć wpływ na dawkę promieniowania absorbowaną w przypadku użycia tej skały jako materiału budowlanego. Uzasadnione jest przeprowadzenie szczegółowych badań jego radioaktywności w przypadku wykorzystania na szeroką skalę w budownictwie [11].

Skład tlenkowy tufu filipowickiego przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

$\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{TiO}_2$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$
56,04%	5,38%	16,73%	5,39%	0,60%	0,85%	9,16%	0,39%



Rys. 3. Mikrostruktura tufu filipowickiego

Fig. 3. Microstructure of Filipowice tuff

### 3. Możliwości zastosowań

W dostępnej literaturze przedstawiono wiele zastosowań tufów, jak np. surowiec do produkcji lekkich kruszyw strukturalnych w produkcji betonu lekkiego [5, 9], tuf bazaltowy do produkcji szkła [6], materiał na okładziny budynków [8], surowiec do produkcji materiałów ceramicznych [9] itp. O wiele więcej zastosowań podaje literatura dla głównych składników występujących w tufach, tj. skaleni potasowych i sodowych, glinokrzemianów warstwowych oraz mik.

Skalenie potasowe występujące w tufach używane są w farbách i lakierach jako wypełniacze. Stosuje się je ze względu na kolor, połysk, współczynnik załamania światła (zbliżony do oleju lnianego), kwasoodporność, niską absorpcję oleju i niewielkie koszty. Wysokiej czystości skaleni potasowe są używane w stomatologii do produkcji sztucznych zębów. Niewielkie ilości są stosowane również w bateriach, gdyż wpływają na stabilizację przepływu prądu [30].

W Polsce już w latach 50. ubiegłego stulecia pracowano nad wykorzystaniem tufów filipowickich jako źródła potasu, tlenku glinu i surowca do produkcji cementu, a także jako surowca skaleniowego w przemyśle ceramicznym. Już od połowy XIX wieku eksploatowane były one jako materiał stosowany na bloki dla lokalnego budownictwa. Zaczęto nawet nazywać je „marmurem filipowickim”. Tufy filipowickie były cennym materiałem budowlanym ze względu na lekkość, własności izolacyjne i odporność na zmienne warunki atmosferyczne. Wykorzystywano je jako materiały na okładziny budynków. W Krakowie można spotkać okładziny wykonane z tej skały np. na budynku siedziby dawnego Towarzystwa Ubezpieczeniowego „Feniks” (na rogu Rynku Głównego i ulicy św. Jana). Obecnie koło Filipowic znajduje się nieczynny kamieniołom na południowym zboczu Kowalskiej Góry. Eksploatacja przemysłowa nie jest prowadzona, mimo iż stwierdzono przydatność tufu filipowickiego do produkcji ciemnego szkła opakowaniowego oraz nawozów potasowo-fosforowych.

Oprócz wymienionych zastosowań stwierdzono do tej pory także przydatność tufów i minerałów w nich występujących w innych gałęziach przemysłu. Poniżej przedstawiono wybrane zastosowania.

### 3.1. Przemysł budowlany

Znane są wykorzystania tufów jako trwałych składników do produkcji cementów. Produkowane są cementy pucolanowe z dodatkiem tufu. Od bardzo dawna znane są także zaprawy murarskie zawierające tuf wulkaniczny zwany trasem. Jest to jeden z najstarszych dodatków hydraulicznych do wapna, stosowany już przez starożytnych Rzymian. Najważniejsze cechy zapraw z tufem wulkanicznym to m.in.:

- niezwykła trwałość,
- prawie 5-krotnie mniejszy skurcz od zapraw wapienno-cementowych,
- odporność na agresywne wpływy środowiska,
- związanie wolnego wapna, co zapobiega powstawaniu wylugowań wapiennych.

Zaprawy takie zyskują cechy hydrauliczne dzięki krzemionce zawartej w tufie, natomiast niezwiązane wapno, które jest przyczyną wylugowań, jest wiązane już w trakcie twardnienia w niezwykle trwałą, odporną na kwaśne środowisko krzemian.

Cząstki tufów wulkanicznych ze względu na bardzo rozwiniętą powierzchnię i własności sorpcyjne, a także odporność na ścieranie mogą być wykorzystywane również jako dodatek do farb i lakierów. Ostatnio obserwuje się intensywny rozwój i zainteresowanie dodatkiem cząstek ceramicznych do farb i lakierów.

Firma Mitsubishi Motors opracowała bezbarwny lakier ceramiczny. Lakier ten zawiera cząstki ceramiczne, które tak przyciągają do siebie wodę, że cząsteczki brudu, tłuszczu i zanieczyszczenia olejowe są wypychane na jej powierzchnię. Szacuje się, że nadwozie samochodu pokrytego takim lakierem jest o 80% odporniejsze na zabrudzenie i o 20 procent na działanie kwasów [32].

Na rynku pojawiły się także farby do ścian zawierające porowate cząsteczki ceramiczne. Ich główną zaletą jest właśnie mikroporowata struktura, która umożliwia swobodne odparowanie wilgoci zawartej w ścianach. Farby takie nie zmieniają właściwości retencyjnych podłoża, dlatego też ściany w naturalny sposób przyjmują i oddają wilgoć. Zalecane są do pomieszczeń o znacznej zawartości wilgoci w powietrzu. Charakteryzują się oprócz tego wysoką odpornością na zmywanie i ścieranie, dużą odpornością na zmianę barwy oraz bardzo dobrą przyczepnością do podłoża.

Największe zastosowanie w przemyśle farb i lakierów oprócz kaolinów i mik mają także skalenie potasowe, sodowe lub wapienno-wapniowe. Materiały te pełnią rolę tak zwanych wypełniaczy, obniżając koszty surowcowe i wpływając w istotnym stopniu na właściwości farb i otrzymanych z nich powłok [21].

Materiały glinokrzemianowe, takie jak tufy, mogą posłużyć także do produkcji pigmentów ceramicznych. Też tą popierają najnowsze badania archeologiczne nad malowidłami Majów. Niebieska farba używana przez Majów zdumiewa wszystkich swoją trwałością. Przez ponad półtora tysiąca lat malowidła zachowały intensywny kolor, będąc odporne na wilgotny klimat, światło, temperaturę, mikroorganizmy, a także – jak pokazały badania laboratoryjne – również na chemikalia. Sekret tkwi w zastosowaniu przez Majów porowatych minerałów gliniastych. W czasie wytwarzania farby ogrzewano roślinny barwnik, który wypełniał pory gliniastego minerału, szczelnie je zatykając. Gлина i minerały, które otaczały cząstki barwnika, chroniły je przed wpływem środowiska. Odkrycie to ma ogromne znaczenie, gdyż daje możliwości produkcji bardzo trwałych barwników i pigmentów chociażby z minerałów pochodzenia wulkanicznego, jakimi są tufy. Znane są także od bardzo dawna pigmenty na bazie tufów wulkanicznych, tzw. pucoli, o barwie chłodnej, zgaszonej czerwie-

ni, które wykorzystuje się do fresków i barwienia tynków. Doskonale wiążą się one z zaprawą wapienną, nadając jej cechy wodoodporności.

Tufy wulkaniczne składają się zarówno z glinokrzemianów przestrzennych, jak i warstwowych oraz mik. Korzyścią stosowania surowców o budowie płytkowej jest poprawa krycia na sucho przez lepsze rozdzielenie cząstek pigmentów między dużymi cząstkami zwykłych wypełniaczy. Wydłużony kształt sprawia, że cząstki glinokrzemianów i krzemianów dobrze mieszczą się w wolnych przestrzeniach, przez co zwiększa się stopień rozproszenia padającego światła, co poprawia krycie farby. Budowa płytkowa powoduje również wytworzenie efektu barierowego, który wspomaga działanie pigmentów antykorozyjnych w farbách do ochrony metalu.

Badania [17] prowadzone nad wpływem dodatku tufu na własności antykorozyjne stali wykazały, że tuf eliminuje korozję podpowłokową, podnosi przyczepność i odporność na uderzenia, a także podnosi odporność na ścieranie.

Użycie miki poprawia odporność na warunki atmosferyczne i zmniejsza tendencję do powstawania siatki drobnych pęknięć powłoki. Glinokrzemiany będące wypełniaczami funkcyjnymi zachowują się jak modyfikatory reologiczne i przez oddziaływania z innymi składnikami farby zmieniają jej profil lepkości i są odpowiedzialne za nadanie farbie właściwości tiksotropowych.

Glinokrzemiany są bardzo użytecznymi surowcami jako wypełniacze funkcyjne stosowane w ilości kilkunastu lub więcej procent oraz jako substancje pomocnicze używane zazwyczaj w ilości mniejszych niż 2%, które wpływają na ostateczne właściwości wyrobu farbiarskiego [21].

### 3.2. Przemysł kosmetyczny

Rozwinięta powierzchnia oraz niezwykle własności pochłaniania substancji sprawiają, iż tufy wulkaniczne mogą stanowić atrakcyjny materiał w przemyśle kosmetycznym. Już teraz w ofercie wielu firm kosmetycznych znajdują się peelingi ze skał pochodzenia wulkanicznego, składające się z bardzo drobnych i delikatnych fragmentów skał i minerałów. Oprócz działania ścierającego, polegającego na mechanicznym usuwaniu martwego naskórka, działanie takich peelingów polega także na pochłanianiu różnych toksyn i produktów przemiany materii. Jest to możliwe dzięki występowaniu w skałach wulkanicznych wielu krzemianów i glinokrzemianów, a także zeolitów. To właśnie związki krzemu i zeolity posiadają niebywale zdolności pochłaniania różnych substancji (podobnie jak węgiel aktywny). Materiały takie dzięki swojej rozwiniętej powierzchni (od kilku do nawet kilku tysięcy  $m^2/g$ ) tworzą na powierzchni skóry porowatą warstwę, która pochłania szkodliwe substancje i łój. To wszystko powoduje, że po oczyszczeniu skóra jest bardziej dotleniona i poprawia się ukrwienie. Dokładne usunięcie martwego naskórka i odblokowanie porów sprawia także, że łatwiej wchłaniają się substancje zawarte w preparatach kosmetycznych, przez co zwiększają one swoją skuteczność. Preparaty kosmetyczne z minerałami pochodzenia wulkanicznego mają także jeszcze jedną bardzo ważną funkcję. Dostarczają one bowiem (ze względu na swój skład i właściwości jonowymienne) liczne makro- i mikroelementy niezbędne do prawidłowego funkcjonowania skóry. Są to m.in. potas, żelazo, wapń, sód, magnez itp.

Wykorzystywane są w kosmetyce nie tylko do leczenia cery tłustej i trądzikowej. Znaleźć je możemy w kremach, tonikach, maseczkach, maściach, płynach, żelach do mycia cia-

ła i szamponach. Lecznicze działanie ziemi wulkanicznych i gliniek to wynik budowy ich cząsteczek. Posiadają one na powierzchni mikroskopijne otwory, które pochłaniają bakterie i toksyny ze skóry. Jednocześnie ich nierówności wywołują efekt mikromasażu, oczyszczając pory. Glinki wulkaniczne działają jak antyseptyk i antybiotyk zarazem oraz pomagają w walce z cellulitem.

### 3.3. Przemysł przetwórstwa tworzyw sztucznych

Badania kompozytów [10] na podstawie termoplastów z wykorzystaniem tufu jako napełniacza wykazały, że kompozyty takie cechuje wyższa sztywność i twardość powierzchni. Dodatkowo podnoszą swoją odporność temperaturową i ograniczają kurczliwość. Charakteryzują się także wysokim wskaźnikiem płynięcia, co umożliwia wtrysk wyrobów o skomplikowanym kształcie. Tuf w ilościach od 10% do 30% może być wykorzystywany w celu zmniejszenia kosztów materiałowych dzięki zastąpieniu nim droższych domieszek, takich jak pigmenty, środki zmniejszające palność i modyfikatory uderzeniowe.

Kompozyty napełniane tufem możemy zastosować do produkcji artykułów elektrotechnicznych (artykuły oświetleniowe), na elementy cierne (zwiększenie maksymalnych dopuszczalnych nacisków) oraz na elementy o zwiększonej twardości i odporności na pęcznienie [18].

Rys. 4. Europalety z recyklatów polietylenu z 15% dodatkiem tufu [18]

Fig. 4. Europallets of polyethylene recyclates with addition of tuff



W przypadku glinokrzemianów silne pęcznienie płytek powoduje bardzo mocne zakleszczanie pomiędzy nimi makrocząsteczek osnowy polimerowej, czym można tłumaczyć wzrost właściwości wytrzymałościowych. Wprowadzenie nanonapełniaczy do polimeru powoduje wyraźne zwiększenie modułu sprężystości, większą odporność termiczną, polepszenie właściwości barierowych, odporność na rozpuszczalniki organiczne, większy współczynnik tłumienia ognia, lepsze właściwości optyczne oraz mniejszy współczynnik rozszerzalności liniowej [1].

Nanokompozyty polimer-krzemian charakteryzują się podwyższoną odpornością termiczną i mają korzystne właściwości uniepalniające, dzięki czemu są bardziej przyjazne dla środowiska w odróżnieniu od polimerów uniepalnianych z udziałem halogenów, fosforanów czy związków aromatycznych. Spalane tworzywa zawierające tradycyjne antypireny – w przeciwieństwie do krzemianowych nanokompozytów polimerowych – wydzielają znaczną ilość CO<sub>2</sub> i sadzy, natomiast krzemiany pozostają nienaruszone w bardzo wysokich temperaturach [1].

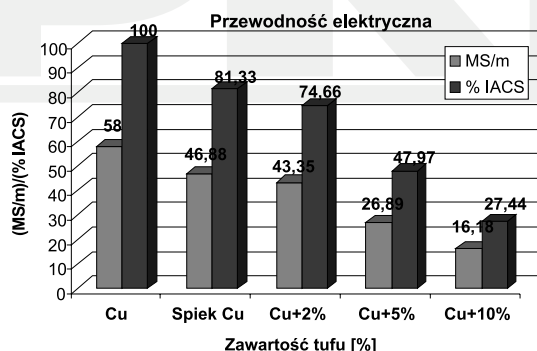
Przeprowadzone badania [31] wykazały możliwość zastosowania zmielonego tufu wulkanicznego poddanego obróbce chemicznej i cieplnej jako skutecznego, przyjaznego dla

środowiska kompatybilizatora mieszanin recyklatów polietylenu wysokiej gęstości. Stwierdzono ponaddwukrotny wzrost odkształceń przy zerwaniu – zarówno dla próbek wtryskiwanych, jak i wycinanych ze ścianek rozdmuchiwanego kanistra wykonanego z kompozytu na osnowie starzonego recyklatu PEHD z przemiału pojemników z dodatkiem tufu. Niewielki wzrost modułu sprężystości oraz temperatury mięknięcia Vicata oraz praktycznie niezmienną wartość wytrzymałości sprawiają, że tuf jako nowy kompatybilizator jest interesującą alternatywą drogich dodatków poprawiających mieszalność recyklatów stosowanych do wytwarzania wyrobów metodą wytlaczania z rozdmuchiwaniami [31].

### 3.4. Kompozyty o osnowie metali, bioceramika

W kompozytach na osnowie metali, zwłaszcza tych wytwarzanych technologią metalurgii proszków, olbrzymie znaczenie mają cząstki ceramiczne wykorzystywane do wzmacniania kompozytów. Jako cząstki wzmacniające w literaturze wymienia się takie materiały jak: węgliki metali ( $\text{SiC}$ ,  $\text{TaC}$ ,  $\text{WC}$ ,  $\text{B}_4\text{C}$ ), azotki metali ( $\text{TaN}$ ,  $\text{ZrN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{TiN}$ ), borki metali ( $\text{TaB}_2$ ,  $\text{ZrB}_2$ ,  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{WB}$ ) oraz tlenki metali ( $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ThO}_2$ ) lub ich mieszaniny [13]. Bardzo duże zainteresowanie wzbudza umacnianie takimi cząstkami kompozytów na osnowie miedzi. Autorzy wielu prac dowodzą w swoich badaniach, że twarde cząstki ceramiczne umacniające miedź nie powodują drastycznego obniżenia właściwości elektrycznych przy czym podnoszą twardość [15, 14], zwiększają odporność materiału na działanie wysokich temperatur [14] oraz powodują zwiększenie gęstości dyslokacji na skutek różnic we współczynnikach rozszerzalności cieplnej osnowy i wzmacniających ją cząstek [16].

Badania własne przeprowadzone w Instytucie Inżynierii Materiałowej Politechniki Krakowskiej wykazały, że dodatek tufu w kompozytach o osnowie miedzi wpływa na zmniejszenie ich porowatości oraz wzrost twardości. Obserwuje się także zmniejszenie przewodności elektrycznej. Wprowadzenie do miedzi tufu w ilości 2% pozwala jednak na zachowanie przewodności elektrycznej porównywalnej z przewodnością powszechnie stosowanych elektrod do zgrzewania oporowego. Wyniki badań przedstawiono na rys. 5–7.



Rys. 5. Wartości przewodności elektrycznej kompozytów w zależności od zawartości tufu (badania własne)

Fig. 5. Electrical conductivity of composites depending on the content of tuff (own research)

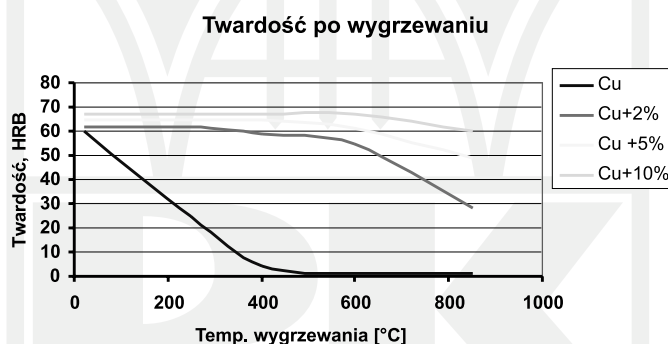


Najważniejszą cechą kompozytów z tufem jest wysoka temperatura mięknięcia, co ma kluczowe znaczenie przy zastosowaniu tego materiału na elektrody do zgrzewania oporowego. Dodatkowo zaletą tufu jest jego niska cena i powszechna dostępność, a proces produkcji elektrod z tufem jest prosty i relatywnie tani, co przyczynia się do znacznego obniżenia kosztów materiałów na elektrody.



Rys. 6. Nasadkowe końcówki elektrod wykonane z kompozytu z tufem (badania własne)

Fig. 6. Welding electrode tip made of composite with tuff (own research)



Rys. 7. Zmiany twardości kompozytów z tufem i czystej miedzi po ekspozycji w podwyższonej temperaturze (badania własne)

Fig. 7. Hardness of composites with tuff and pure copper after exposure at elevated temperatures (own research)

Tuf może być wykorzystywany również w kompozytach metalowych jako zbrojenie nasycane ciekłą osnową metalową. Znajdujące się w nim porowate glinokrzemiany powodują, że zbrojone nim kompozyty mogą być łatwo poddawane recyklingowi. Jak wykazały badania [12], kompozyty zbrojone spiekami glinokrzemianowymi, w przeciwieństwie do kompozytów zbrojonych spiekami grafitowymi, mogą być z powodzeniem poddawane recyklingowi przez samoistne wypływanie ciekłego metalu z porów zbrojenia.

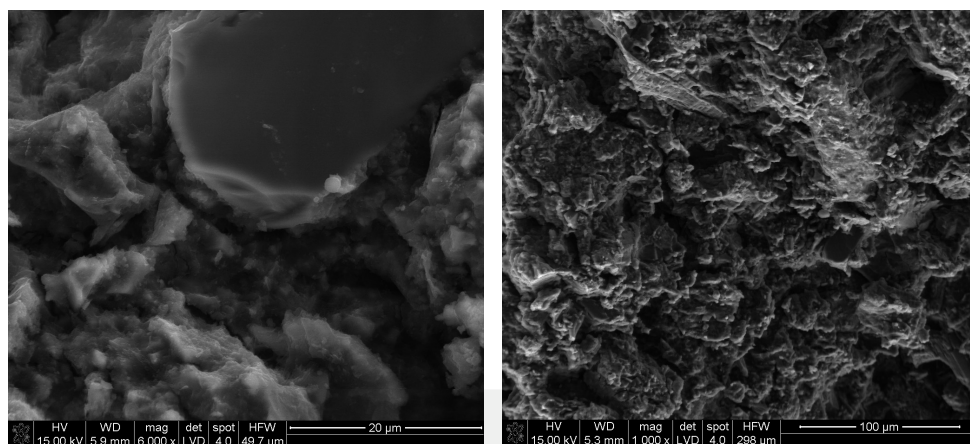
### 3.5. Powłoki natryskiwane i otuliny elektrod spawalniczych

Zastosowanie tufu jako składnika otulin zapewnia równomierny rozkład składników przy wykonywaniu warstwy otuliny, co eliminuje powstawanie defektów w stopionym metalu, umożliwia otrzymanie masy lekko przemieszczającej się i posiadającej wysoką wytrzymałość. Przy zawartości tufu 8–10% powstaje żużel o dobrych właściwościach pokrywających oraz zapewniający otrzymanie spoiny o drobnym ziarnie i płynnym przejściu lica spoiny do materiału rodzimego [19]. Zastosowanie tufu umożliwia zwiększenie udarności spoiny przy zachowaniu pozostałych właściwości mechanicznych napawanego metalu, zmniejszenie dyfundującego wodoru, poprawę prasowalności otuliny, eliminuje stosowanie innych plastyfikatorów w masie otulinowej, zmniejsza tworzenie się „daszka” podczas spawania w pozycji pionowej oraz zwiększa stabilność jarzenia się łuku spawalniczego [20].

Najważniejszy wpływ glinokrzemiany potasowe występujące w tufach mają na stabilizację łuku elektrycznego, a także działają jako topnik. W spawaniu łukowym drobno zmielony (60–200  $\mu\text{m}$ ) ortoklaz stanowi 5–10% mieszaniny otuliny elektrod. Wpływa on na obniżenie temperatury topnienia żużla, który chroni spoinę przed utlenianiem. Stabilizuje to również i „wygładza” łuk elektryczny. W przemyśle indyjskim stosuje się np. skalenie o niskiej zawartości  $\text{Na}_2\text{O}$  (1–3%) (podobnie jak w tufie filipowickim), lecz w niektórych krajach używa się również skaleń sodowych. Są one mniej efektywne jako stabilizatory łuku, ale bardziej skuteczne jako topniki [30].

### 3.6. Geopolimery na bazie tufu filipowickiego

Geopolimery to polimery nieorganiczne, które są materiałami glinokrzemowymi i które charakteryzują się doskonałymi własnościami fizycznymi i chemicznymi oraz zróżnicowanym zakresem potencjalnych zastosowań [22]. Należą do alkalicznych glinokrzemianów, czyli zawierają krzem, glin oraz pierwiastek alkaliczny typu sodu lub potasu. W przyrodzie takie minerały występują w postaci zeolitów. Geopolimery nie powstają jednak w wyniku procesów geologicznych, lecz są otrzymywane sztucznie [23]. Proces tworzenia nieorganicznego polimeru może zachodzić w warunkach temperatury pokojowej i normalnego ciśnienia, ale wymaga wysokiej koncentracji jonów krzemu i glinu w roztworze. Geopolimery łączą w sobie właściwości materiałów nieorganicznych – takie jak wysoka wytrzymałość i odporność termiczna – z właściwościami materiałów organicznych [24]. Znajdują one szerokie i różnorodne zastosowania. W budownictwie użyto ich po raz pierwszy w latach 1972–1976. Wykorzystywano je na przykład do naprawy płyty lotniskowej w Los Angeles. Stosowane są także np. do produkcji rur wydechowych bolidów Formuły 1 czy do produkcji osłon cieplnych do wahadłowców. Szacuje się, że produkty na bazie geopolimerów będą wykorzystywane już wkrótce na bardzo szeroką skalę m.in. w budowie mostów, dróg, domów, a także do stabilizacji niebezpiecznych i radioaktywnych odpadów. Można w nich stosować także zbrojenie używane w klasycznych betonach, np. stal węglową i antykorozyjną. Stosuje się w nich często alkalioodporne włókna wykonane z dwutlenku cyrkonu lub włókna z polimerów organicznych. Znaczną uwagę poświęca się geopolimerom przede wszystkim w przemyśle budowlanym [23].



Rys. 8. Mikrostruktura geopolimerów na bazie tufu filipowickiego (badania własne)

Fig. 8. Microstructure of geopolymers based on Filipowice tuff

Zastosowanie geopolimerów zamiast tradycyjnych cementów ma bardzo wiele zalet [24]:

- wysoka wytrzymałość mechaniczna,
- podwyższona kwasoodporność,
- podwyższona odporność cieplna,
- szybszy początek wiązania,
- dostępność surowców i ich niższy koszt,
- mniejsze zużycie energii,
- możliwość immobilizacji toksyn.

Wzrost cen energii oraz zanieczyszczenia środowiska powodują, że coraz częściej poszukuje się alternatywnych w stosunku do cementu portlandzkiego materiałów wiążących. Naukowcy szacują, że przy produkcji geopolimerów powstaje 6 razy mniej dwutlenku węgla niż przy produkcji cementu. Geopolimery są bardziej wytrzymałe na ściskanie niż beton. Standardowe betony z cementu portlandzkiego wykazują wytrzymałość na ściskanie na poziomie 30–60 MPa, natomiast geopolimery mogą osiągać wytrzymałość aż do 100 MPa (a nawet więcej). Charakteryzują się także wysoką odpornością na ogień i działanie środków chemicznych. Mogą pracować do temperatury nawet 1000°C, podczas gdy tradycyjny beton maks. do 300°C. Osiągają także bardzo krótkie czasy wiązania, nawet poniżej jednej godziny. Materiały geopolimerowe znajdują coraz szersze zastosowania. Coraz częściej mówi się o wykorzystaniu geopolimerów na powłoki ochronne stali [26–30]. Podczas gdy większość żywic epoksydowych ulega zwęgleniu w temperaturze około 300°C, geopolimery mogą zapewnić dobre własności mechaniczne w temperaturach dochodzących do 1000°C [25].

Jako materiał bazowy do wytwarzania geopolimerów o specjalnych właściwościach może posłużyć tuf filipowicki. Jak wykazały wstępne badania, tuf poddany obróbce termicznej jest rewelacyjnym materiałem do produkcji geopolimerów. Geopolimery takie charakteryzują się krótkim czasem wiązania i wysokimi własnościami wytrzymałościowymi oraz dużą ognioodpornością.

### 3.7. Inne zastosowania

Piaski i żwirki pochodzenia wulkanicznego mogą także znaleźć zastosowanie jako materiały wykorzystywane jako żwirki czy podsypki w kuwetach dla zwierząt. Charakteryzują się one bowiem dużymi właściwościami sorpcyjnymi. Bardzo dobrze pochłaniają wilgoć i nieprzyjemne zapachy.

Mogą również stanowić materiał wykorzystywany w akwarystyce. Żwirki czy piaski tuflowe o neutralnym pH i porowatej strukturze dają miły wygląd, a także spełniają specjalne funkcje. Porowata struktura na przykład sprzyja rozwojowi flory bakteryjnej, co wspomaga uwalnianie substancji biologicznych ze żwirku. W porach mogą zagnieżdżać się grzyby mikroskopijnych rozmiarów oraz bakterie różnych szczepów, które mogą rozkładać na prostsze związki chemiczne takie substancje jak odchody ryb, obumarłe szczątki roślin i resztki pokarmu. Przetworzone produkty pochodzenia organicznego stają się materiałem budulcowym dla roślin w akwarium. Porowata struktura lawy wulkanicznej sprzyja osadzaniu się bakterii nityfikacyjnych, dzięki czemu zwiększa się powierzchnia filtracji biologicznej. Zastosowanie wkładu z lawy wulkanicznej pozwala skutecznie obniżyć poziom zanieczyszczeń organicznych, utrzymując czystą i klarowną wodę.

Porowate okruchy skały wulkanicznej świetnie nadają się jako baza dla olejków eterycznych.

W sprzedaży dostępne są także aktywatory kompostu i gleby na bazie skał wulkanicznych. Wykorzystuje się je do przygotowania podściółki w stajni, chlewni czy oborze w celu zatrzymania procesów gnilnych i zmniejszenia uciążliwości zapachowej i przyspieszenia procesu kompostowania oraz mineralizacji ściernisk, odpadów żniwnych i nawozów zielonych. Materiał ten to „energetyzujący” proszek wulkaniczny. Działając jako biostymulator, wywołuje aerobową mineralizację materiału organicznego znajdującego się w glebie i kompoście i zapobiega tym samym występowaniu procesów gnilnych. Zjawisko adsorpcji substancji płynnych oraz gazów znacznie redukuje poziom emisji amoniaku z obornika. Producent podaje także, że materiał ten: przyspiesza kompostowanie w kopcu, butwienie ściernisk, słomy oraz nawozów zielonych na polach, zapobiega zbyt szybkiemu wsiąkaniu wody w ziemię, więc jest ona dłużej dostępna dla roślin, przyciąga dżdżownicę itp.

Tufy wykorzystywane są także do produkcji płytek dachowych, płyt balkonowych i fasadowych. Firma Euronit z Olkusza produkuje materiały, które składają się z cementu portlandzkiego, tufu wulkanicznego, celulozy, włókien z polialkoholu winylowego oraz powietrza zamkniętego w mikroskopijnych porach i wody.

Dodatek porowatych tufów wulkanicznych zwiększa pojemność powietrzną podłoża oraz ułatwia odprowadzanie wody. Tufy wulkaniczne mają podobne właściwości jak keramzyt. Glinki wulkaniczne dodawane do ziemi dla roślin stabilizują warunki wodne podłoża, gwarantują równomierne uwilgotnienie, magazynują składniki mineralne, przeciwdziałają zmianom pH oraz zapobiegają wypłukiwaniu składników pokarmowych. Mieszanki z dodatkiem 50–80% tufu są oceniane jako jedne z najlepszych podłoży uprawowych.

#### 4. Wnioski

Tufy filipowickie są bardzo atrakcyjnym materiałem, mogącym mieć bardzo szerokie zastosowanie, co potwierdzają badania naukowe. Do tej pory stwierdzono np. przydatność tufu filipowickiego jako wypełniacza w tworzywach sztucznych, inhibitora korozji, jako cząstki umacniające w metalach i stopach metali. Bardzo obiecujące jest wytwarzanie geopolimerów na bazie tufu filipowickiego, które mogą stać się alternatywą dla tradycyjnych betonów hydraulicznych. Mogą one także stanowić rewelacyjny materiał do syntezy zeolitów, których zastosowania są bardzo szerokie.

#### Literatura

- [1] Kurzydłowski K., Lewandowska M., *Nanomateriały inżynierskie, konstrukcyjne i funkcjonalne*, PWN, Warszawa 2010.
- [2] Ryka W., Maliszewska A., *Słownik Petrograficzny*, Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa 1991.
- [3] Głogowska M., *Walory edukacyjne odsłoneń geologicznych i obiektów górniczych w okolicy Trzebini*, rozprawa doktorska, AGH, Kraków 2007.
- [4] Smolak W., Michalik M., *The lower permian filipowice tuff – are there primary components in it?*, Mineralogical society of Poland – special papers, vol. 20, 2002.
- [5] Gennaro R., Cappelletti P. i in., *Neapolitan Yellow Tuff as raw material for lightweight aggregates in lightweight structural concrete production*, Applied Clay Science, 28, 2005, 309-319.
- [6] Gennaro R., Cappelletti P. i in., *Zeolitic tuffs as raw materials for lightweight aggregates*, Applied Clay Science 25, 2004, 71-81.
- [7] Karamanov A., Ergul S. i in., *Sinter-crystallization of a glass obtained from basaltic tuffs*, Journal of Non-Crystalline Solids 354, 2008, 290-295.
- [8] Takagi M., Maeda H., Ishida E.H., *Hydrothermal solidification of green tuff/tobermorite composites*, Journal of the Ceramic Society of Japan, 117 (11), 2009, 1221-1224.
- [9] Ergul S., Ferrante F. i in., *Characterization of basaltic tuffs and their applications for the production of ceramic and glass-ceramic materials*, Ceramics International, 35, 2009, 2789-2795.
- [10] Żmudka S., Budniak I., Kuciel S., Mikuła J., *Ocena możliwości zastosowań wulkanicznego tufu jako napelnacza polimerów termoplastycznych*, Czasopismo Techniczne, 1-M/2009, z. 3, Kraków 2009.
- [11] Malczewski D. i in., *Promieniotwórczość naturalna skał paleozoicznych z rejonu Krzeszowic*, Przegląd Geologiczny, vol. 54, nr 9, 2006.
- [12] Nagolska D., *Recykling odlewów kompozytowych zbrojonym spiekami glinokrzemianowym*, Kompozyty, 8:4, 2008, 409-413.
- [13] Kaczmar J.W., Pietrzak K., Włosiński W., *The production and application of metal matrix composite materials*, Journal of Materials Processing Technology, 106, 2000, 58-67.

- [14] Shen K.M.P., Wang S.M. Li, *Study on the properties and microstructure of dispersion strengthened copper alloy deformed at high temperatures*, Journal of Alloys and Compounds 479, 2009, 401-408.
- [15] Zhang J., He L., Zhou Y., *Highly conductive and strengthened copper matrix composite reinforced by  $Zr_2Al_3C_4$  particulates*, Scripta Materialia 60, 2009, 976-979.
- [16] Afshar A., Simchi A., *Flow stress dependence on the grain size in alumina dispersion-strengthened copper with a bimodal grain size distribution*, Materials Science and Engineering, A 518, 2009, 41-46.
- [17] Hebdowska M., *Wpływ tufu wulkanicznego na własności powłok antykorozyjnych stali*, materiały niepublikowane, Instytut Inżynierii Materiałowej, Politechnika Krakowska, 2010.
- [18] Żmudka S., *Zastosowanie tufu wulkanicznego jako wypełniacza w tworzywach sztucznych*, materiały niepublikowane, Instytut Inżynierii Materiałowej, Politechnika Krakowska, 2010.
- [19] Patent RU 2 198 774 C1; СОСТАВ ЭЛЕКТРОДНОГО ПОКРЫТИЯ.
- [20] Patent RU 2 198 775 C1; КОМПОНЕНТ ПОКРЫТИЙ СВАРОЧНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ.
- [21] Umiński M., Chruściel G., Machowicz E., Żołądek J., *Surowce glinokrzemianowe i krzemianowe w przemyśle farb i lakierów*, Materiały Ceramiczne, 3/2005.
- [22] Komnitsas K., Zaharaki D., *Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry*, Minerals Engineering, 20, 2007, 1261-1277.
- [23] Novotny J., *Masy samoutwardzalne z geopolimerowym układem wiążącym*, VIII Konferencja Odlewnicza Technical 2005.
- [24] Gołek Ł., *Wpływ składu chemicznego szkieł glinokrzemianowych na proces ich alkalicznej aktywacji*, praca doktorska, AGH, Kraków 2007.
- [25] Gomes K.C., Torres S.M., Barros de S., Barbosa N.P., *Adhesion of geopolymer bonded steel plates*, Mechanics of Solids in Brazil 2009, Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering.
- [26] Temuujin J., Minjigmaa A., Richard W. i in., *Preparation of metakaolin based geopolymer coatings on metal substrates as thermal barriers*, Applied Clay Science 46, 2009, 265-270.
- [27] Yong S.L., Feng D.W., Lukey G.C., van Deventer J.S.J., *Chemical characterisation of the steel-geopolymeric gel interface*, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp., 302, 2007, 411-423.
- [28] Bell J., Gordon M., Kriven W., *Use of geopolymeric cements as a refractory adhesive for metal and ceramic joins*, Ceramic Engineering and Science Proceedings, 2005, 407-413.
- [29] Latella B.A., Perera D.S., Escott T.R. & Cassidy D.J., *Adhesion of glass to steel using a geopolymer*, Journal of Material Science, 41, 2006, 1261-1264.
- [30] Chatterjee K.K., *Uses of Industrial Minerals, Rocks and Freshwater*, Nova Science Publisher, NY 2009.
- [31] Kuciel S., Kuźniar P., Mikula J., *Tuf – nowy mineralny kompatybilizator recyklatów PEHD przeznaczonych do wytwarzania wyrobów metodą rozdmuchiwania*, Polimery i Kompozyty Konstrukcyjne 2011.
- [31] <http://motoryzacja.interia.pl/news/plajta-automyjni,31774> (dostęp: 05.11.2012).