

กระเบื้องเซรามิกทำจากหินดินดานภูเขาไฟผสมซีโอไลต์ธรรมชาติ Ceramic Tile Made from Volcanic Shale and Natural Zeolite

دنۇپل دننۇيولاس^{1*} كىماپر كامانن² لائىسۇخاى جىنننمىنى³

^{1,2}หน่วยวิจัยธรณีเทคนิคและวัสดุก่อสร้างวิศวกรรม คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อ.หาดใหญ่ จ.สงขลา 90112

โทรศัพท์ 074-558834 โทรสาร 074-558834 E-mail: danupon.t@psu.ac.th

³ภาควิชาวิศวกรรมเหมืองแร่และวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อ.หาดใหญ่ จ.สงขลา 90112

บทคัดย่อ

ศึกษาผลกระทบของการเติมซีโอไลต์ธรรมชาติจนถึงร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก ที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนและสมบัติเซรามิกของวัสดุหินดินดานภูเขาไฟ ตัวอย่างกระเบื้องรูปเหลี่ยมขนาด 100 มม. X 100 มม. X 7 มม. ขึ้นรูปด้วยการอัดแบบไฮดรอลิกที่ 8 - 9 เมกะพาสคัล แล้วเผาที่อุณหภูมิ 1100 และ 1150 องศาเซลเซียส คงอุณหภูมิสูงสุดไว้นาน 1 ชั่วโมง ตรวจสอบสมบัติเซรามิกประกอบด้วย ความได้ฉาก ความหนาแน่นรวม น้ำหนักสูญหายหลังเผา การหดตัวหลังเผา การดูดซึมน้ำ ความแข็งแรงแบบชอร์ และกำลังดัด วิเคราะห์ความคงทนต่อสารเคมี วัฏภาคแร่การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจุลภาคในส่วนประกอบหลังเผาห่อหุ้ม ด้วยการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ และจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดตามลำดับ พบว่ากระเบื้องเซรามิกที่ผสมซีโอไลต์ธรรมชาติร้อยละ 10 เผาที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส ให้ผลการดูดซึมน้ำต่ำกว่าร้อยละ 0.5 และกำลังดัดสูงสุด (>27 เมกะพาสคัล) จากการใช้วัตถุดิบต่างจากเดิม ผลวิเคราะห์ตัวอย่างเผานี้ด้วยการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์พบเกิดแร่ฮีมาไทต์และมุลไลต์ กระเบื้องดินเผาเนื้อหินที่ผลิตจากหินดินดานภูเขาไฟมีคุณลักษณะเป็นไปตามเกณฑ์มาตรฐาน มอก 2508 - 2555 สำหรับกระเบื้องเซรามิก

คำสำคัญ: หินดินดานภูเขาไฟ, ซีโอไลต์ธรรมชาติ, กระเบื้องเซรามิก

Abstract

The research studied the effects of the addition of natural Zeolite (up to 30 wt %) on the firing transformations and properties of tiles made from volcanic shale. Rectangular tile specimens measuring 100 mm x 100 mm x 7 mm were formed by uniaxial pressing at 8-9 MPa and fired at peak temperatures of 1100 °C and 1150 °C, maintaining maximum temperature for 1 hour. The specimens were tested for squareness, warpage, bulk density, weight loss, linear shrinkage, volumetric shrinkage, water absorption, Shore hardness, and modulus of rupture. Chemical resistance, mineral phases and microstructural changes of composition after sintering were analyzed by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The results show that the tiles made with 10% Zeolite and fired at 1150 °C showed water absorption <0.5% and had the highest flexural strength > 27 MPa. The XRD results revealed development of hematite and mullite. The tiles made from volcanic shale showed characteristics in agreement with Thailand Industrial Standards 2508-2555 for ceramic tiles.

Keywords: Volcanic shale, Natural zeolite, Ceramic tile, Sintering, Eco-products

1. บทนำ

อุตสาหกรรมกระเบื้องเซรามิกเป็นอุตสาหกรรมที่มีความสำคัญประเภทหนึ่งของประเทศไทย วัตถุดิบส่วนใหญ่สามารถหาได้ในประเทศ และเป็นอุตสาหกรรมที่เพิ่มมูลค่าสินค้าส่งออกให้กับประเทศ ในปัจจุบันถือว่าผู้ประกอบการมีสิทธิ์ที่จะเลือกสิ่งที่ดีที่สุดให้กับตนเอง เนื่องจากสินค้ามีความหลากหลายทางการตลาดมีการแข่งขันกันมากทำให้ผู้ประกอบการต้องคิดค้นผลิตสิ่งใหม่ ๆ ที่มีคุณภาพดีเพื่อตอบสนองความต้องการของกลุ่มผู้บริโภคให้มากที่สุด ซึ่งกระเบื้องก็เป็นผลิตภัณฑ์ประเภทหนึ่งที่ดีว่าเป็นสิ่งจำเป็นในอาคารก่อสร้าง ผู้ผลิตจึงได้คิดค้นหาวัตถุดิบใหม่มาทดแทนวัตถุดิบแบบเดิมที่มีราคาแพง เพื่อลดต้นทุน ประกอบกับกระแสความนิยมสินค้าที่รักษ์สิ่งแวดล้อมและการนำของเสียกลับมาใช้เป็นวัตถุดิบ

ในช่วงทศวรรษที่ผ่านมาได้มีการศึกษาหาวัตถุดิบมาทดแทนแบบเดิมเพื่อลดต้นทุนและกำจัดของเสียแก่สิ่งแวดล้อมไปในเวลาเดียวกัน จึงได้มีการนำเอาหินแกรนิต (Kooptamond and Tonnayopas, 2007) เศษหินจากอุตสาหกรรมเหมืองหินหรือผงหินจากการแปรรูปหินประดับมาใช้เป็นวัตถุดิบในการทำผลิตภัณฑ์เซรามิก โดยเฉพาะกระเบื้องและอิฐ เช่น เศษผงหินแกรนิต (Ramalho et al., 2006; Torres et al., 2009; Tonnayopas et al., 2009; Hojamberdiev et al., 2011) ผงหินพัมมิช (دنوفล ตันนโยภาส และคณะ, 2553.) เศษผงหินบะซอลต์ (دنوفล ตันนโยภาส และคณะ, 2554.) โคลนตกค้างหินเซอร์เพนไทต์ (Diaz and Torrecillas, 2007) เศษผงหินไนส์ (Moreira et al., 2008; Souza et al., 2010) เศษผงหินชนวน (Vieira et al., 2008; دنوفล ตันนโยภาส และคณะ, 2553.) หินฮอว์นเฟลด์ผสมเพอร์ไลต์ (อารักษ์ พูลศักดิ์ และ دنوفล ตันนโยภาส, 2555.) หางแร่ดินขาว (Menezes et al., 2007; دنوفล ตันนโยภาส และคณะ 2554) นอกจากนี้หินภูเขาไฟมีส่วนผสมซีโอไลต์ปนมาทำกระเบื้อง ดินเผา (de Gennaro et al., 2003) ในบรรดาเศษหินชนิดต่าง ๆ นั้นพบว่าหินดินดาน (shale) ซึ่งเป็นหินตะกอนเนื้อละเอียด มีองค์ประกอบของแร่ดิน (clay minerals) และหากมาจากหินภูเขาไฟก็มีเศษแร่ที่มาจากหินภูเขาไฟปนอยู่ด้วย โดยเฉพาะแร่ควอตซ์ มีการศึกษาวิจัยหรือผลิตเป็นวัตถุดิบในงานเซรามิกค่อนข้างน้อย (Shil'tsina and Selivanov, 1998) ซึ่งส่วนใหญ่ก็ศึกษาสมบัติเก่าหรือตะกอนหินน้ำมัน (oil shale) หลังจากสกัดเอาน้ำมันออกไปเหลือกากตะกอนมาก (Hajjaji and Khalifaoui, 2009) ดังนั้นในงานศึกษานี้จึงคิดเพิ่มมูลค่าหินดินดานเนื้อภูเขาไฟ (volcanic shale) ซึ่งขุดไปถมพื้นที่มาเพิ่มมูลค่าทำกระเบื้องดินเผาเนื้อหินผสมกับแร่ซีโอไลต์ธรรมชาติมาเป็นวัสดุตัวเติม เพื่อให้เป็นเชื้อถลุง (de' Gennaro et al., 2007) ในการทำกระเบื้อง ส่วนผสมใหม่นี้ มีความแข็งแรงและมีน้ำหนักเบา และพอกสีเนื้อกระเบื้องให้ขาว อันช่วยในการนำน้ำยาเคลือบสีต่าง ๆ ได้ง่าย ส่งผลให้ผลิตภัณฑ์กระเบื้องที่ได้มีสมบัติดีขึ้น

2. วัตถุประสงค์ของการวิจัย

2.1 ศึกษาสมบัติทางกายภาพและเชิงกลของกระเบื้องทำจากหินดินดานภูเขาไฟผสมกับซีโอไลต์ธรรมชาติ หลังเผาที่อุณหภูมิ 1100 และ 1150 องศาเซลเซียส เทียบกับมาตรฐานกระเบื้องของ มอก.

2.2 วิเคราะห์ภูมิภาคแร่และโครงสร้างจุลภาคของกระเบื้องที่ศึกษา

3. วิธีดำเนินการวิจัย

เนื้อกระเบื้องเซรามิกทำจากหินดินดานภูเขาไฟผสมกับซีโอไลต์ธรรมชาติ ที่ขนาดเล็กกว่า 75 ไมครอน ขึ้นรูปกระเบื้องวิธีอัดแห้ง (press) ขนาดประมาณ $10 \times 10 \times 0.7$ เซนติเมตร ซีโอไลต์ธรรมชาติ เติมน้ำในอัตราส่วนร้อยละ 10 20 และ 30 เผากระเบื้องที่อุณหภูมิ 1100 และ 1150 องศาเซลเซียส ทดสอบกระเบื้องเซรามิก ได้แก่ ความหนาแน่นรวม การดูดซึมน้ำ น้ำหนักสูญหายหลังการเผา กำลังอัดความแข็งแรงแบบขอร์ ความทนต่อการดัดและต่าง รวมถึงองค์ประกอบทางเคมีและการวิเคราะห์แร่ผ่านวิธีการร้าวแสงของรังสีเอกซ์ (XRF) การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) และวิเคราะห์โครงสร้างจุลทรรศน์ผ่านกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

3.1 วัตถุดิบ

ผลวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี (XRF) ของทั้งซีโอไลต์และหินดินดานภูเขาไฟพบว่า ประกอบด้วย SiO_2 (70%) และ Al_2O_3 (13–22%) วัตถุดิบทั้งสองมีองค์ประกอบหลักที่สำคัญคือ SiO_2 (ตารางที่ 1) แต่มี Fe_2O_3 ต่างกัน จัดเป็นวัตถุดิบในการผลิตเซรามิก เครื่องปั้นดินเผา ดังนั้น หินดินดานมี SiO_2 (70.33%) จึงน่าจะเหมาะที่จะนำมาประยุกต์ผลิตเซรามิกและเครื่องปั้นดินเผาได้ แต่เนื้อหินดินดานขาดความเหนียว (non plastic) เนื่องจากมีปริมาณแร่ควอตซ์มาก เนื้อจึงไร้แรงยึดเกาะกันไว้ (cohesionless) จึงทำให้เมื่อขึ้นแผ่นขึ้นงานมีรอยปริแตกได้ง่าย ดังนั้นการนำซีโอไลต์ธรรมชาติ มาเป็นตัวเติมทำให้น้ำดูดซึมไว้ในรูเล็ก (capillary water) เพื่อเกิดความดันในรูเล็ก (capillary pressure) ช่วยให้เนื้อส่วนผสมยึดเกาะกันมากขึ้น

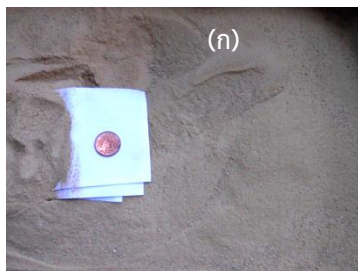
ตารางที่ 1 ผลวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีที่สำคัญของวัตถุดิบด้วยวิธีเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์

องค์ประกอบทางเคมี	SiO_2	Al_2O_3	K_2O	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	SiO_3	MgO	LOI
ซีโอไลต์ธรรมชาติ	70.12	21.89	0.94	1.77	1.24	0.16	0.46	-	3.42
หินดินดานภูเขาไฟ	70.33	12.96	3.86	7.95	0.83	-	-	0.67	3.31

3.2 การเตรียมตัวอย่าง

- 1) วัตถุดิบซีโอไลต์ธรรมชาติ (ภาพที่ 1 ก) และหินดินดานภูเขาไฟ (ภาพที่ 1 ข) คัดขนาดให้เล็กกว่า 75 ไมครอน
- 2) นำวัตถุดิบที่ผสมตามอัตราส่วนที่เตรียมไว้ (ตารางที่ 2) มาผสมให้เข้ากันด้วยหม้อบดแบบลูกกลิ้ง (Jar mill) เป็นเวลา 15 นาที แล้วนำมาผสมน้ำให้เข้ากัน นำไปอัดแห้งขึ้นรูปเป็นแผ่นกระเบื้องดิบทันทีด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิก (Hydraulic press) ใช้แรงอัดที่ 8 - 9 เมกะพาสคัล
- 3) กระเบื้องจากการอัดขึ้นรูปมาตบแต่งขอบและผิวหน้าให้เรียบและเสมอกัน กระเบื้องดิบวางไว้ในที่ร่มอากาศโล่งเป็นเวลา 4 ชั่วโมง นำกระเบื้องมาวัดขนาดและชั่งน้ำหนักก่อนเผาเพื่อเป็นข้อมูลเบื้องต้นของกระเบื้องดิบ
- 4) กระเบื้องเผาในเตาไฟฟ้า กำหนดให้อัตราความร้อนของเตาเผาเริ่มจากอุณหภูมิห้อง (25 องศาเซลเซียส) ด้วยอัตราความร้อน 2 องศาเซลเซียส/นาที จนถึงอุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส

เย็นอุณหภูมิ 30 นาที่ หลังจากนั้นให้อัตราความร้อน 2 องศาเซลเซียส/นาที่ จนถึงอุณหภูมิสูงสุดที่ตั้งไว้ คือ 1100 องศาเซลเซียส และ 1150 องศาเซลเซียส เย็นไว้นาน 30 นาที่ แล้วจึงสิ้นสุดอุณหภูมิเผาและปล่อยให้เย็นตัวในเตาจนถึงอุณหภูมิห้องใช้เวลานาน 3 วัน นำกระเบื้องที่ผ่านการเผามาวัดขนาดและชั่งน้ำหนัก เพื่อใช้เป็นข้อมูลในการทดสอบสมบัติด้านต่าง ๆ ต่อไป (ภาพที่ 2)



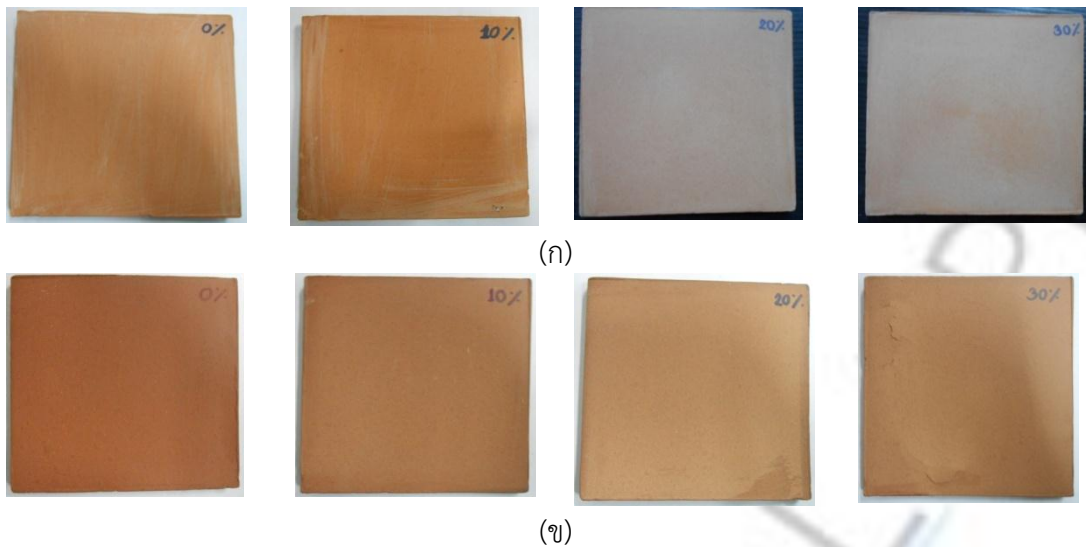
ภาพที่ 1 ผงวัตถุดิบที่คัดขนาดทำกระเบื้อง (ก) ซีโอไลต์ธรรมชาติ และ (ข) หินดินดานภูเขาไฟ

ตารางที่ 2 ส่วนผสมของตัวอย่างกระเบื้องจากหินดินดานภูเขาไฟผสมซีโอไลต์ธรรมชาติที่ศึกษา

อัตราส่วนผสม หินดินดาน : ซีโอไลต์ธรรมชาติ	น้ำหนักส่วนผสม (กรัม)	
	หินดินดานภูเขาไฟ	ซีโอไลต์ธรรมชาติ
100 : 0	200	0
90 : 10	180	20
80 : 20	160	40
70 : 30	140	60

3.3 วิธีการทดสอบ

ตัวอย่างแผ่นกระเบื้องเผาทุกชิ้นทั้งหมดได้ชั่งน้ำหนักและวัดขนาดก่อนและหลังเผาเพื่อตรวจสอบมิติความได้ฉาก ความโก่งตัว ความหนาแน่นรวม การหดตัวหลังเผาเชิงปริมาตร การดูดซึมน้ำโดยวิธี มอก 613 - 2529 น้ำหนักสูญหายหลังเผา การทดสอบความแข็งแบบชอร์ด้วย Hardness tester รุ่นEQU TIP ซึ่งไม่ทำลายตัวอย่าง จากนั้นจึงไปทดสอบกำลังดัดแบบสามจุด (three point bending) ตามวิธีการ มอก. 614 - 2529 ด้วยเครื่องทดสอบเอนกประสงค์ระบบอิเล็กทรอนิกส์ (Hounsfield) รุ่น H 100KS โดยความเร็วในการกด 1.8 มม./นาที่ อัตราความเครียด (Strain rate) 10^{-3} sec^{-1} จำนวนตัวอย่าง 3 แผ่น/สูตร โครงสร้างจุลภาคของแผ่นตัวอย่างที่เผาตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของเครื่อง Quanta400, FEI ส่วนการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) และตรวจจุลภาคเร็ววิธี XRD ด้วยเครื่องรุ่น Philips X'Pert MPD ส่องกราดในช่วง $2\theta = 5-90^\circ$ ที่ความเร็วในการกวาด 0.58 สำหรับระบุวัฏภาคผลึก ค่าการหดตัวได้เฉลี่ยค่าจากตัวอย่าง 5 แผ่น ในแต่ละอุณหภูมิและอัตราส่วนผสม



ภาพที่ 2 ตัวอย่างกระเบื้องหินดินดานภูเขาไฟผสมซีโอไลต์เผาที่อุณหภูมิ (ก) 1100 องศาเซลเซียส และ (ข) 1150 องศาเซลเซียส

4. ผลและอภิปรายผล

4.1 ความได้น้ำ

จากการทดลองของกระเบื้องเซรามิกหินดินดานภูเขาไฟผสมซีโอไลต์ธรรมชาติ (ตารางที่ 3) ผลการวัดความได้น้ำพบว่าทุกอัตราส่วนผสมและทุกอุณหภูมิการเผา กระเบื้องมีความได้น้ำอยู่ในเกณฑ์มาตรฐาน มอก. 614 - 2529 กำหนดไว้ต้องไม่เกิน 0.7 มิลลิเมตร (ภาพที่ 2) ทั้งนี้อาจเนื่องจากซีโอไลต์มีโครงสร้างสภาพนาของรูเล็ก (capillary conductivity) ช่วยให้แผ่นกระเบื้องไม่หดตัวหรือบิดตัว

4.2 ความโค้งตัว

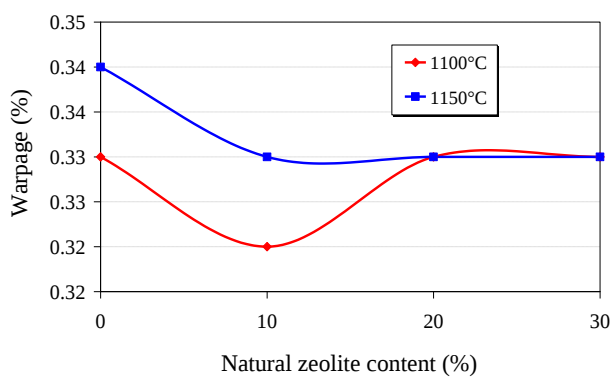
ที่อุณหภูมิเผาต่างกัน ค่าความโค้งตัวมีค่าต่างกันเล็กน้อย (ตารางที่ 3) ซึ่งอยู่ในช่วงร้อยละ 0.32-0.34 ดังภาพที่ 3 (ก) จะเห็นว่ากระเบื้องมีการโค้งตัวน้อย ทำให้สะดวกต่อการนำไปใช้งาน ช่วยลดช่วงว่างระหว่างแผ่นได้เมื่อนำไปปูพื้นและบุผนัง อุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดคือ 1150 องศาเซลเซียส และยังพบว่าปริมาณซีโอไลต์ธรรมชาติไม่มีผลต่อสมบัติการโค้งตัวของกระเบื้องทดลองนี้

ตารางที่ 3 สมบัติของตัวอย่างกระเบื้องทำจากหินดินดานภูเขาไฟผสมซีโอไลต์ธรรมชาติที่ศึกษา

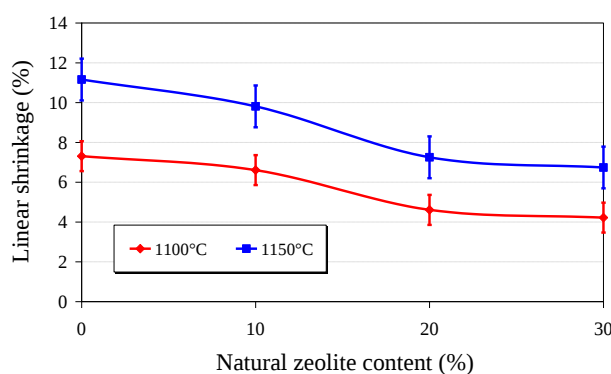
อุณหภูมิ เผา (°C)	ซีโอไลต์ ธรรมชาติ (%)	ความได้ ฉาก	ความโค้ง ตัว	การหด ตัวเชิง เส้น (%)	ความหนา แน่นรวม (กรัม/ ซม. ³)	นน. สูญ หายหลัง เผา (%)	การดูด ซึมน้ำ (%)
1100	0	ไม่เกิน 0.5	0.33	7.31	1.99	4.15	6.62
	10	ไม่เกิน 0.5	0.32	6.61	2.01	5.38	5.43
	20	ไม่เกิน 0.5	0.33	4.61	1.99	3.53	6.25
	30	ไม่เกิน 0.5	0.33	4.22	1.95	3.56	5.23
1150	0	ไม่เกิน 0.5	0.34	11.16	2.29	12.84	1.09
	10	ไม่เกิน 0.5	0.33	9.81	2.24	13.10	2.75
	20	ไม่เกิน 0.5	0.33	7.25	2.14	12.22	1.50
	30	ไม่เกิน 0.5	0.33	6.74	1.97	14.69	3.30

4.3 การหดตัวเชิงเส้น

เมื่อมีการเติมซีโอไลต์ลงไปในส่วนร้อยละ 10 20 และ 30 พบว่ากระเบื้องมีการหดตัวน้อยลง ในขณะที่กระเบื้องไม่ผสมซีโอไลต์มีการหดตัวมากที่สุด (ตารางที่ 3) การหดตัวขึ้นอยู่กับอุณหภูมิในการเผา อุณหภูมิเพิ่มขึ้นทำให้การหดตัวเชิงเส้นเพิ่มขึ้นด้วย ค่าเฉลี่ยการหดตัวเชิงเส้นของอุณหภูมิเผาทั้งสองอยู่ในช่วงร้อยละ 4.22-11.16 ดังภาพที่ 3 (ข) อย่างไรก็ตามก็ถือว่าหดตัวน้อยเช่นเดียวกับงานวิจัยของ Shil'tsina and Selivanov (1998) ดังนั้นกล่าวได้ว่าปริมาณซีโอไลต์ธรรมชาติช่วยลดการหดตัวของกระเบื้องหลังเผา



(ก)



(ข)

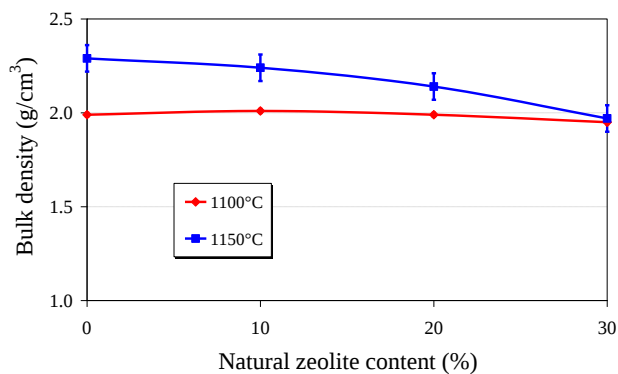
ภาพที่ 3 อิทธิพลของซีโอไลต์ต่อกระเบื้องหินดินดานภูเขาไฟ (ก) การโก่งตัว และ (ข) การหดตัวเชิงเส้น

4.4 ความหนาแน่นรวม

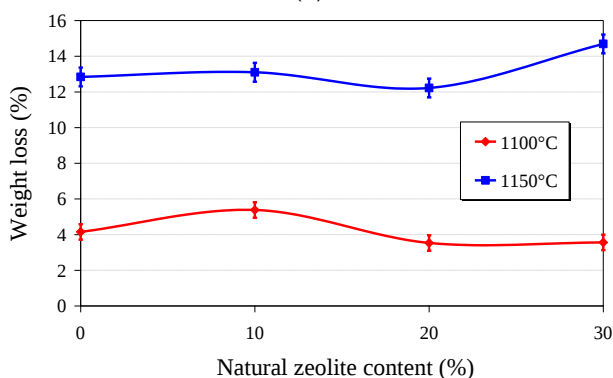
กระเบื้องเซรามิกทำจากหินดินดานภูเขาไฟผสมซีโอไลต์ธรรมชาติมีค่าความหนาแน่นรวมเฉลี่ยอยู่ในช่วง 1.95-2.29 กรัม/ลบ.ซม. (ตารางที่ 3) ซึ่งอุณหภูมิเผาที่ 1100 องศาเซลเซียส ค่าเปลี่ยนแปลงน้อย ขณะที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณซีโอไลต์ธรรมชาติมากขึ้นทำให้ความหนาแน่นลดลง ดังภาพที่ 4 (ก) ซึ่งได้ผลศึกษาทำนองเดียวกับ de'Gennaro et al. (2003) เมื่อเติมซีโอไลต์เพิ่มขึ้นในกระเบื้องเซรามิก ก็มีค่าความหนาแน่นลดลงอยู่ในช่วง 2.11-2.41 กรัม/ลบ.ซม. และลดลงตามอุณหภูมิเผาที่เพิ่มขึ้น (1180-1200 องศาเซลเซียส) Demirkiran et al. (2008) ได้เติมซีโอไลต์ธรรมชาติลงในเนื้อพอร์ซเลนเผาที่อุณหภูมิ 1150 1200 และ 1250 องศาเซลเซียส ได้เป็นเนื้อแก้วมากขึ้นตามอุณหภูมิเผา นอกจากนี้ผลวิจัยของอาชียะ หมักหมั่น และคณะ (2556) ได้นำซีโอไลต์เติมผงหินชนวนมีความหนาแน่นรวมเพิ่มขึ้น และค่าความหนาแน่นรวมยังมีค่าสูงขึ้นตามอัตราส่วนปริมาณผงหินชนวนเพิ่มอีกด้วย

4.5 น้ำหนักสูญหายหลังเผา

พบว่าน้ำหนักสูญหายหลังเผาของกระเบื้องทดลองนี้ (ตารางที่ 3) อยู่ในช่วงร้อยละ 3.53-14.69 ดังภาพที่ 4 (ข) น้ำหนักสูญหายแปรผันตามอุณหภูมิเผาที่เพิ่มขึ้น (1100 องศาเซลเซียส และ 1150 องศาเซลเซียส) ต่างกันราวร้อยละ 9 - 10 อย่างชัดเจน และส่วนประเด็นการเติมซีโอไลต์ร้อยละ 10 ทั้งสองอุณหภูมิเผามีแนวโน้มว่าได้ค่าน้ำหนักสูญหายสูงสุด



(ก)



(ข)

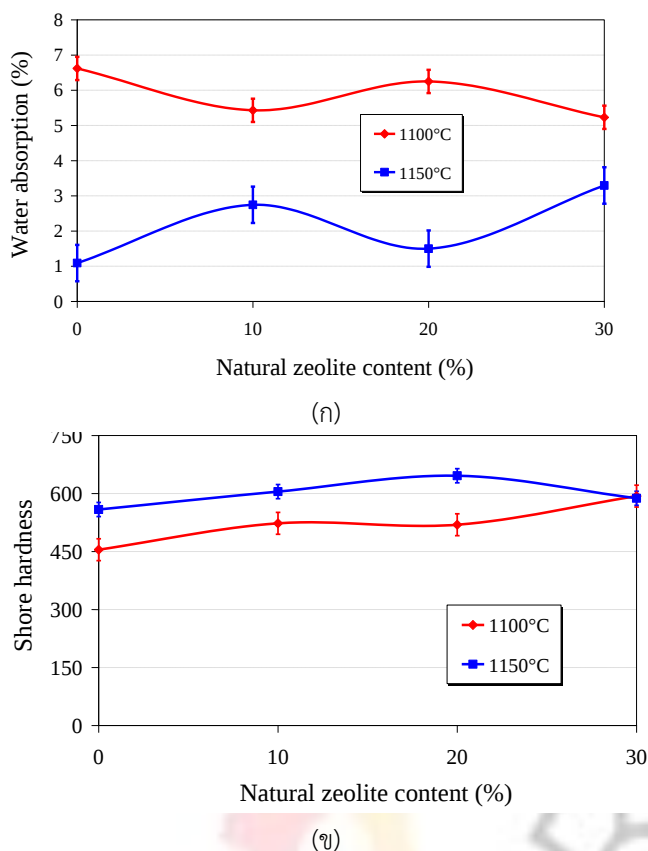
ภาพที่ 4 อิทธิพลของซีโอไลต์ต่อกระเบื้องหินดินดาน (ก) ความหนาแน่นรวม และ (ข) น้ำหนักสูญหาย

4.6 การดูดซึมน้ำ

ค่าการดูดซึมน้ำของกระเบื้องหินดินดานภูเขาไฟผสมซีโอไลต์ธรรมชาติ (ตารางที่ 3) เมื่อเผาที่อุณหภูมิทั้งสองมีค่าอยู่ช่วงร้อยละ 1.09-6.62 ดังภาพที่ 5 (ก) ช่วงการดูดซึมน้ำดังกล่าวนี้จัดอยู่ในเกณฑ์ของกระเบื้องปูพื้นชนิดไม่เคลือบและกระเบื้องดินเผาบุผนังภายนอกของมาตรฐาน มอก.37-2529 และ มอก. 614-2529 ตามลำดับ ที่กำหนดค่าการดูดซึมน้ำไม่เกินร้อยละ 6 ยังพบอีกว่าการเผาที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 1100 องศาเซลเซียส เป็น 1150 องศาเซลเซียส ส่งผลให้การดูดซึมน้ำลดลง เป็นผลจากเนื้อได้หลอมปิดลง เช่นเดียวกับผลวิจัยของ de' Gennaro et al. (2003) ได้ค่าการดูดซึมน้ำลดลงตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น

4.7 ความแข็งแบบชอร์

ค่าความแข็งแบบชอร์อยู่ในช่วง 458-643 ดังในตารางที่ 4 เมื่อเพิ่มอุณหภูมิเผา (1100 เป็น 1150 องศาเซลเซียส) และเพิ่มอัตราส่วนผสมซีโอไลต์ธรรมชาติมากขึ้น (ร้อยละ 10 เป็น 20 และ 30) ส่งผลให้ค่าความแข็งแบบชอร์สูงขึ้นตามไปด้วย (ภาพที่ 5 ข) สอดคล้องกับค่าความหนาแน่นรวม (ภาพที่ 4 ก) ซึ่งทำนองเดียวกับผลการศึกษาก่อนหน้านี้ของอาชีวะ หมักหมั่น และคณะ (2556) ซึ่งได้กระเบื้องเซรามิกซีโอไลต์เต็มหินชนวนที่มีค่าความแข็งแบบชอร์น้อยกว่าอยู่ในช่วงประมาณ 399-594



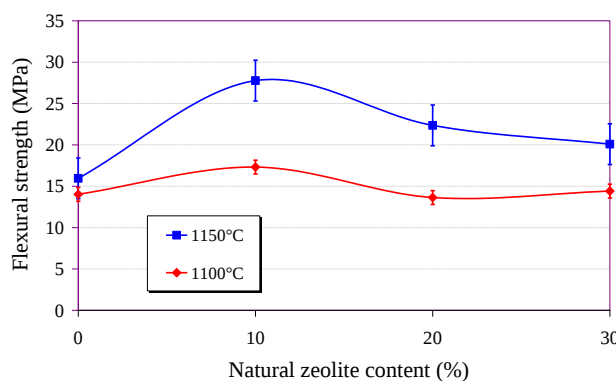
ภาพที่ 5 อิทธิพลของซีโอไลต์ต่อกระเบื้องหินดินดาน (ก) การดูดซึมน้ำ และ (ข) ความแข็งแบบชอร์

ตารางที่ 4 สมบัติเชิงกลของตัวอย่างกระเบื้องทำจากหินดินดานภูเขาไฟผสมซีโอไลต์ธรรมชาติ ที่ศึกษา

อุณหภูมิเผา (°C)	ซีโอไลต์ธรรมชาติ (%)	ความแข็งแบบชอร์	กำลังดัด (เมกะพาสคัล)
1100	0	458	14.02
	10	502	17.31
	20	519	13.63
	30	593	14.41
1150	0	558	15.95
	10	612	27.77
	20	643	22.36
	30	588	20.09

4.8 กำลังดัด

ค่ากำลังดัดเฉลี่ยอยู่ในช่วง 13.63-27.77 เมกะพาสคัล (ตารางที่ 4) พบว่าค่ากำลังดัดของกระเบื้องที่อุณหภูมิเผา 1150 องศาเซลเซียส สูงกว่าที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เกือบทุกสูตร ดังภาพที่ 6 นั่นคืออุณหภูมิเผามีอิทธิพลโดยตรงต่อเนื้อกระเบื้องที่เผาผนึก และส่งผลต่อสมบัติเชิงกลเช่นเดียวกับงานของ Ven and Ting (2003) กระเบื้องสูตรผสมที่เติมปริมาณซีโอไลต์ธรรมชาติเด่นที่สุดคือร้อยละ 10 และเผาที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส และ 1150 องศาเซลเซียส มีค่ากำลังดัดเฉลี่ยมากที่สุดคือ 17.31 และ 27.77 เมกะพาสคัล ตามลำดับ และค่อนข้างสอดคล้องกับการวัดค่าความแข็งแรงแบบชอร์ที่ว่า การเติมซีโอไลต์ช่วยเพิ่มความแข็งแรง แม้ว่าค่ากำลังดัดที่ได้ครั้งนี้ต่ำกว่าจากกระเบื้องเซรามิกซีโอไลต์เติมหินชนวนซึ่งมีค่า 23.15-79.96 เมกะพาสคัล (อาชียะ หมักหมั่น และคณะ, 2556.)

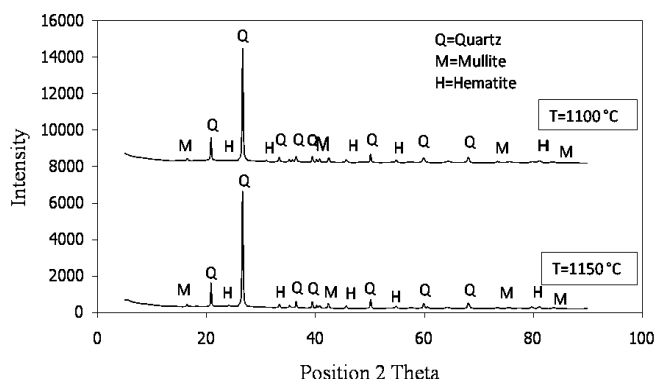


ภาพที่ 6 อิทธิพลของซีโอไลต์ที่มีต่อกำลังดัดของกระเบื้องทำจากหินดินดานภูเขาไฟผสมซีโอไลต์ธรรมชาติ

4.9 แร่ประกอบในกระเบื้องหลังเผา

ผลวิเคราะห์แร่ที่เกิดขึ้นหลังการเผาของกระเบื้องตัวอย่างด้วยวิธี XRD ที่อัตราส่วนผสมซีโอไลต์ร้อยละ 10 เผาที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส และ 1150 องศาเซลเซียส เกิดวัฏภาคแร่ควอตซ์ (Quartz) มุลไลต์ (Mullite) และฮีมาไทต์ (Hematite) อันเป็นอุณหภูมิที่เกิดวัฏภาคแร่นี้ได้ (Martín-Márquez et al., 2010) จากการคำนวณปริมาณแร่ด้วยวิธีพื้นที่ใต้เส้นลายพิมพ์ XRD พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิเผาปริมาณวัฏภาคแร่ควอตซ์เพิ่มขึ้นเล็กน้อย ปริมาณมุลไลต์ก็เพิ่มขึ้นเล็กน้อย และแร่ฮีมาไทต์ลดลงเล็กน้อย (ตารางที่ 5) การที่ปริมาณควอตซ์ลดลงก็เนื่องมาจากอุณหภูมิที่สูงขึ้น ทำให้สารประกอบ SiO_2 ในควอตซ์บางส่วนไปรวมเข้ากับ Al_2O_3 ก่อตัวขึ้นเป็นแร่ที่เหลือคือ มุลไลต์และฮีมาไทต์ ซึ่งได้ผลตรงกับผลงานของ Chen et al. (2000) ซึ่งได้วิเคราะห์การเกิดมุลไลต์ของดินขาวด้วย XRD คือเมื่ออุณหภูมิ 400-500 องศาเซลเซียส $2\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ (เคโอลินไนต์) = $2\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (ดินขาวแปร) + $2\text{H}_2\text{O}$ เมื่ออุณหภูมิ 980 องศาเซลเซียส $2\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (ดินขาวแปร-metakaolin) = SiAl_2O_4 (สปิเนล) + SiO_2 (อสัณฐาน) หรือ $2\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (ดินขาวแปร) = Al_2O_3 (γ -อะลูมินา) + SiO_2 (อสัณฐาน) เมื่ออุณหภูมิ >1100 องศาเซลเซียส SiAl_2O_4 (สปิเนล) + SiO_2

(อสังฐาน) = $1/3 (3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2)$ (มุลไลต์) + $4/3\text{SiO}_2$ (อสังฐาน) หรือ Al_2O_3 (γ -อะลูมินา) + SiO_2 (อสังฐาน) = $1/3 (3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2)$ (มุลไลต์) + $4/3\text{SiO}_2$ (อสังฐาน)



ภาพที่ 7 เปรียบเทียบลายพิมพ์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) ของแร่ที่เกิดขึ้นในเนื้อกระเบื้องหินดินดานภูเขาไฟผสมซีโอไลต์ธรรมชาติร้อยละ 10 เผาที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส และ 1150 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 5 วัฏภาคแร่ที่วิเคราะห์พบในกระเบื้องเซรามิกหินดินดานภูเขาไฟผสมซีโอไลต์ธรรมชาติ

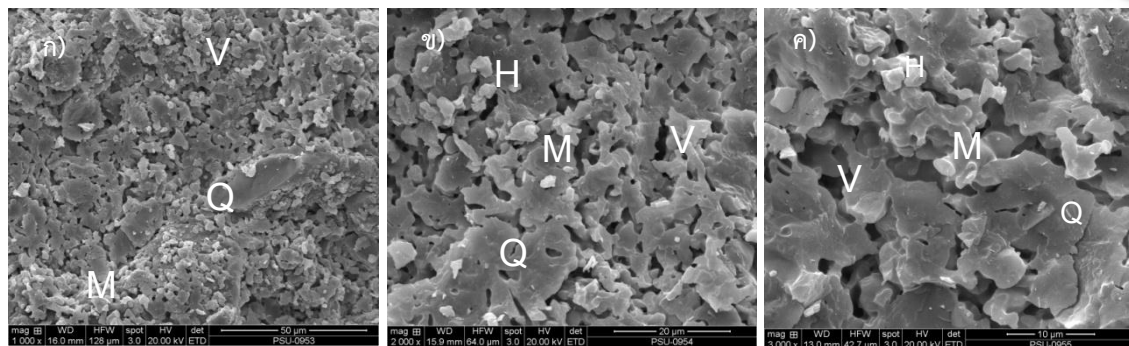
อุณหภูมิเผา (°C)	ชนิดของวัฏภาคแร่ที่เกิดขึ้น	สูตรทางเคมี	ปริมาณ (%)
1100	ควอตซ์ (Quartz)	SiO_2	82.8
	มุลไลต์ (Mullite)	$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$	9.81
	ฮีมาไทต์ (Hematite)	Fe_2O_3	6.71
1150	ควอตซ์ (Quartz)	SiO_2	83.0
	มุลไลต์ (Mullite)	$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$	10.23
	ฮีมาไทต์ (Hematite)	Fe_2O_3	6.14

4.10 โครงสร้างจุลภาค

ตัวอย่างกระเบื้องชุดเดียวกับที่ตรวจประกอบ ถ่ายบริเวณหน้าตัดขวางของรอยแตกพบว่าเนื้อกระเบื้องมีการเฟาผนึก อนุภาคมีลักษณะเป็นก้อน และเกิดรูพรุนขนาดเล็ก (V) พบชนิดวัฏภาคแร่ควอตซ์ (Q) เป็นผลึกที่มีการเรียงตัวกันอย่างมีระเบียบขอบคม มุลไลต์ (M) คล้ายกิ่งปะการัง ขอบไม่คมและฮีมาไทต์ (H) เป็นผลึกกลมเล็ก ซึ่งทำให้สมบัติเชิงกลดีขึ้น (Tucci et al., 2007) ดังนั้นศึกษาโครงสร้างจุลภาคช่วยยืนยันว่าสมบัติเชิงกลเพิ่มขึ้น (Leonelli et al., 2001)

4.11 ความคงทนต่อสารเคมี

ผลการทดลองความทนต่อสภาวะกรดและด่างของกระเบื้องเซรามิกหินดินดานภูเขาไฟผสมซีโอไลต์ธรรมชาติ ที่แยกแยะในสารละลายเคมีทั้งสองเป็นเวลา 7 วัน เมื่อตรวจสอบด้วยสายตา ก็ไม่ปรากฏรอยเสียหายใดที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาของสารละลายกรดและด่าง รวมทั้งน้ำหนักหลังแช่ยังคงใกล้เคียงเท่าเดิมของน้ำหนักก่อนแช่



ภาพที่ 8 ภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของหน้าตัดขวางของกระเบื้องหินดินดานเนื้อภูเขาไฟผสมซีโอไลต์ธรรมชาติร้อยละ 10 โดยเผาที่ 1150 องศาเซลเซียส (ก) กำลังขยาย 1,000 เท่า แผ่นควอตซ์ขอบคมและแท่งขอบมนและผิวเรียบของมุลไลต์ รูพรุนกระจายอยู่ทั่วไป (ข) กำลังขยาย 2,000 เท่า เนื้อควอตซ์และรูพรุนกระจายทั่วไป และ (ค) กำลังขยาย 3,000 เท่า ในซอกระหว่างควอตซ์มีมุลไลต์และฮีมาไทต์ก้อนเล็กแทรกอยู่ ขนาดรูพรุนต่างกันและต่อเนื่องกัน

เดิมหรือน้อยกว่าเล็กน้อย แสดงว่ากระเบื้องทดลองมีความคงทนต่อการกัดกร่อนของสารเคมีอย่างดี เนื่องจากได้เกิดมีแร่มุลไลต์และควอตซ์

5. สรุปผล

ผลศึกษาคุณลักษณะของกระเบื้องเซรามิกทำจากหินดินดานผสมซีโอไลต์ธรรมชาติในการวิจัยนี้สามารถสรุปได้ดังต่อไปนี้

เนื่องจากเกณฑ์มาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมกระเบื้องเซรามิก มอก. 2508 – 2555 ไม่กำหนดสำหรับตัวอย่างที่มีพื้นที่น้อยกว่า 100×100 มม.² ดังนั้นกระเบื้องหินดินดานภูเขาไฟผสมซีโอไลต์ธรรมชาติจึงใช้เทียบกับเกณฑ์มาตรฐานเก่า สีของเนื้อกระเบื้องแดงน้ำตาลเข้มขึ้นตามอุณหภูมิสูงขึ้น (ภาพที่ 2) และเมื่อผสมซีโอไลต์ธรรมชาติในอัตราส่วนสูงขึ้นทำให้เนื้อกระเบื้องมีสีขาวนวลมากขึ้น อันเป็นผลจากการฟอกสีสนิมเหล็กฮีมาไทต์ด้วยซีโอไลต์ สมบัติทางกายภาพ ได้แก่ ความได้ฉาก ความโค้งตัว การหดตัวเชิงเส้น ความหนาแน่นรวม น้ำหนักสูญหายหลังเผา การดูดซึมน้ำ ของกระเบื้องที่ผสมซีโอไลต์ร้อยละ 10 และเผาที่ 1150 องศาเซลเซียส อยู่ในเกณฑ์ของ มอก. ซึ่งกระเบื้องที่ไม่ผสมซีโอไลต์ธรรมชาติให้ค่ากำลังดูดอยู่ในช่วง 14.02-15.95 เมกะพาสคัล ขณะที่กระเบื้องทดลองผสมซีโอไลต์ร้อยละ 10 ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส ได้ค่า 17.31 เมกะพาสคัล อยู่ในเกณฑ์มาตรฐานกระเบื้องปูพื้น มอก. 37-2529 ส่วนกระเบื้องทำจากหินดินดานภูเขาไฟผสมซีโอไลต์ธรรมชาติที่ผสมซีโอไลต์ร้อยละ 10 20 และ 30 เผาที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส ได้ค่าเฉลี่ย 27.77 22.36 และ 20.09 เมกะพาสคัล ตามลำดับ อยู่ในเกณฑ์มาตรฐานทั้งกระเบื้องปูพื้น มอก. 37-2529 และกระเบื้องบุผนังภายนอก มอก. 614-2529 สนับสนุนด้วยผลวิเคราะห์ทางวิทยาแร่ที่พบว่าแร่ควอตซ์และมุลไลต์เกิดขึ้นมา เนื่องจากซีโอไลต์ธรรมชาติดูดซึมน้ำไว้ในรูเล็ก (capillary water) เกิดความดันในรูเล็ก (capillary pressure) ช่วยยึดเนื้อส่วนผสมกระเบื้องเกาะกันมากขึ้น และยังมีโครงสร้างสภาพนาของรูเล็ก (capillary conductivity) นอกจากนี้ยังมี Al_2O_3 สูง

ช่วยให้มีความทนไฟสูง ทนต่อการกัดกร่อนจากสารเคมี และการที่ฮีมาไทต์ลดลง (Fe_2O_3) ทำให้สีของแผ่นกระเบื้องจากสีน้ำตาลปนแดงเข้มเปลี่ยนไปเป็นสีเหลืองอ่อน

6. กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณเจ้าของบ่อดินที่บ้านตรับ จังหวัดสงขลา และภาควิชาวิศวกรรมเหมืองแร่และวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่ได้ให้การสนับสนุนงานวิจัยนี้

7. เอกสารอ้างอิง

- دنوفل, ตันนโยภาส, ธรณิศร จิตรพิศาล และ สุชาติ จันทรณีย์. (2553). สมบัติของกระเบื้องเซรามิกที่ทำจากหินชนวนเดิมเก่าเกลบดำ, การประชุมวิชาการทางวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ครั้งที่ 8 22-23 เมษายน 2553, หน้า 841-846.
- دنوفل, ตันนโยภาส, ปาจริย์ เกิดกุล และ สุชาติ จันทรณีย์. (2553). ผลกระทบของการเติมผงหินพัมมิชที่มีต่อสมบัติและโครงสร้างจุลภาคของเนื้อดินสทั้งพระสำหรับการผลิตกระเบื้อง, การประชุมวิชาการทางวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ครั้งที่ 8 22-23 เมษายน 2553, หน้า 853-858.
- دنوفل, ตันนโยภาส, ผดุงเกียรติ แซ่หลี่ และ สุชาติ จันทรณีย์. (2554). การผลิตกระเบื้องเซรามิกมวลเบาจากหางแร่ดินขาวและเติมโดโลไมต์และเศษอิฐดินเผา, การประชุมวิชาการทางวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ครั้งที่ 9 รร.เมอร์ลิน บีช รีสอร์ท (หาดไทรตรังค์) จ.ภูเก็ต 2-3 พฤษภาคม 2554, หน้า 669-674. (CD-ROM)
- دنوفล, ตันนโยภาส, วรณัฐณ์ แก้วสมบูรณ์ และ สุชาติ จันทรณีย์. (2554). คุณลักษณะกระเบื้องเซรามิกผลิตจากหินฝุ่นบะซอลต์ผสมร่วมกับเถ้าไยปาล์มน้ำมัน, วารสารมหาวิทยาลัยทักษิณ, ปีที่ 12, ฉบับที่ 3, ต.ค. 2552 –ม.ค. 2553 หน้า 149-159.
- อาชียะ หมักหมั่น, دنوفล, ตันนโยภาส และ สุชาติ จันทรณีย์. (2556). กลไกการเผาผนึกของเนื้อกระเบื้องเซรามิกซีโอไลต์เติมเศษหินชนวน, วารสารมหาวิทยาลัยทักษิณ, ปีที่ 16, ฉบับที่ 1, มกราคม-มิถุนายน 2556, หน้า 16-24.
- อาร์กซ์, พูลศักดิ์ และ دنوفล, ตันนโยภาส. (2555). การพัฒนากระเบื้องเซรามิกผสมหินฮอร์นเฟลส์กับหินเพอร์ไลต์, วารสารมหาวิทยาลัยทักษิณ, ปีที่ 14, ฉบับที่ 2, กรกฎาคม-ธันวาคม 2554, หน้า 1-8.
- มอก. 37-2529 กระเบื้องดินเผาปูพื้น. สำนักงานมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม, 29 หน้า
- มอก. 614-2529 กระเบื้องดินเผาบุผนัง. สำนักงานมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม, 29 หน้า
- มอก. 2508-2555 กระเบื้องเซรามิก. สำนักงานมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม, 29 หน้า
- Chen, C.Y., Lan, G.S. and Tuan, W.H. (2000). Microstructural evolution of mullite during the sintering of kaolin powder compacts, *Ceramics International*, vol. 26(7), August 2000, pp. 715-720.

- Diaz, L.A. and Torrecillas, R. (2007). Porcelain stoneware obtained from the residual muds of serpentinite raw materials, **Journal of the European Ceramic Society**, vol. 27(5), 2007, pp. 2341–2345.
- de Gennaro, R., Cappelletti, P., Cerri G., de' Gennaro, M., Dondi, M., Guarini, G., Langella, A. and Naimo, D. (2003). Influence of zeolites on the sintering and technological properties of porcelain stoneware tiles, **Journal of the European Ceramic Society**, vol. 23(13), December 2003, pp. 2237–2245.
- de Gennaro, R., Dondi, M., Cappelletti, P., Cerri G., de' Gennaro, M., Guarini, G., Langella, A., Parlato, L. and Zanelli, C. (2007). Zeolite-feldspar epiclastic rocks as flux in ceramic tile manufacturing, **Mesoporous and Microporous Materials**, vol. 105(3), October 2007, pp. 273–278.
- Hajjaji, M. and Khalfaoui, A. (2009). Oil shale amended raw clay: Firing transformations and ceramic properties, **Construction and Building Materials**, vol. 23(2), February 2009, pp. 959–966.
- Hojamberdiev, M., Eminov, A. and Xu, Y. (2011). Utilization of muscovite granite waste in the manufacture of ceramic tiles, **Ceramics International**, vol.37(3), April 2011, pp. 871–876.
- Kooptarnond, K. and Tonnayopas, D. (2007). Using weathered granite for ceramic tile production, **Int. Conf. Recycling and Waste Processing: Materials Recovery from Wastes; Batteries and Co/Ni; Precious Metal Recovery; and Other Non Ferrous**, TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), Orlando, Florida, pp. 43–49.
- Lee, V.-G. and Yeh, T.-H. (2003). Sintering effects on the development of mechanical properties of fired clay ceramics, **Materials Science and Engineering: A**, vol. 485(1–2), June 2008, pp. 5–13.
- Leonelli, C., Bondioli, F., Veronesi, P., Romagnoli, M., Manfredini, T., Pellacani, G.C. and Cannillo, V. (2001). Enhancing the mechanical properties of porcelain stoneware tiles: a microstructural approach, **Journal of the European Ceramic Society**, vol. 21(6), June 2001, pp. 785–793.
- Martín-Márquez, J., Rincón, J.Ma. and Romero, M. (2010). Mullite development on firing in porcelain stoneware bodies, **Journal of the European Ceramic Society**, vol. 30(7), May 2010, pp. 1599–1607.
- Moreira, J.M.S., Manha, J.P.V.T. and Holanda, J.N.F. (2008). Processing of red ceramic using ornamental rock powder waste, **Journal of Materials Processing Technology**, vol. 196(1–3), January 2008, pp. 88–93.

- Ramalho, M.A.F., Almeida, R.R., Santana, L.N.L., Lira., H.L., Ferreira., H.C., and Neves, G.A. (2006). The use of granite and kaolin residues as raw materials to obtain ceramic tile, **Material Science Forum**, vol. 530-531, pp. 432-437.
- Shil'tsina, A.D. and Selivanov, V.M. (1998). Low-shrinkage mixtures with quartz-sericite-chlorite shale for ceramic tile, **Glass and Ceramics**, vol. 55(3-4), 1998, pp. 128-129.
- Souza, A.J., Pinheiro, B.C.A. and Holanda, J.N.F. (2010). Recycling of gneiss rock waste in the manufacture of vitrified floor tiles, **Journal of Environmental Management**, vol. 91(3), January-February 2010, pp. 685-689.
- Tonnayopas, D., Kooptarnond, K. and Masae, M., (2009). Novel ecological tiles made with granite fine quarry waste and oil palm fiber ash, **Thammasat International Journal of Science and Technology (TIJSAT)**, vol. 14(1), January-March 2009, pp. 10-20.
- Torres, P., Fernandes, H.R., Olhero, S. and Ferreira, J.M.F. (2009). Incorporation of wastes from granite rock cutting and polishing industries to produce roof tiles, **Journal of the European Ceramic Society**, vol. 29(1), January 2009, pp. 23-30.
- Tucci, A., Esposito, L., Malmusi, L. and Rambaldi, E. (2007). New body mixes for porcelain stoneware tiles with improved mechanical characteristics, **Journal of the European Ceramic Society**, vol. 27(2-3), pp. 1875-1881.
- Vieira, C.M.F., Sánchez, R. and Monteiro, S.N. (2008). Characteristics of clays and properties of building ceramics in the state of Rio de Janeiro, Brazil, **Construction and Building Materials**, vol. 22(5), May 2008, pp. 781-787.