



EWA LEWICKA*, WOJCIECH FRANUS**

Badania przyczyn niejednorodności surowca skaleniowo-kwarcowego po wypaleniu

Wprowadzenie

Surowce skaleniowe to – obok ilów ceramicznych – podstawowe surowce przemysłu ceramicznego. Pełnią one rolę topnika, zapewniając w procesach obróbki termicznej powstanie odpowiedniej ilości fazy szklistej. Dzięki upowszechnieniu technologii szybkiego wypalania, największe ich zużycie wykazuje przemysł płytek ceramicznych (Lewicka 2003). Skrócenie czasu wypalania (do niespełna jednej godziny) wiąże się z zastosowaniem nowej receptury masy płytkowej, tzw. gresowej, w której udział surowców skaleniowych może sięgać 50% wag., podczas gdy w tradycyjnych masach kamionkowych wynosi on 27–32%. Umożliwia to powstanie w bardzo krótkim czasie dużej ilości fazy ciekłej, która zapewnia optymalne zagęszczenie i spieczenie masy. Dzięki temu wypalone płytki cechują się doskonałymi parametrami użytkowymi, tj. bardzo niską nasiąkliwością, wysoką mrozoodpornością, twardością, wytrzymałością mechaniczną oraz odpornością na ścieranie, zmiany temperatury i oddziaływanie agresywnych środków chemicznych. Ze względu na te parametry, gresowe płytki ceramiczne są obecnie produktem o najwyższym wzroście produkcji i sprzedaży spośród wszystkich wyrobów ceramiki technicznej zarówno w Polsce, jak i w Europie. Ich właściwości zależą przede wszystkim od mikrostruktury wypalonego tworzywa, a zwłaszcza jego porowatości, która z kolei jest m.in. pochodną uziarnienia

* Dr inż., Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Zakład Badań Rynku Surowcowego i Energetycznego, Kraków; e-mail: lewicka@min-pan.krakow.pl

** Dr hab. inż., Politechnika Lubelska

surowców wyjściowych. Potwierdzają to badania wielu zespołów, które wskazują, że im drobniejsze uziarnienie masy wyjściowej i węższy rozkład wielkości cząstek, tym proces jej zagęszczania i spiekania przebiega szybciej i skuteczniej (Ting i Lin 1994; Amorós i in. 2007). Na przebieg termicznej transformacji składników masy ceramicznej w procesie wypalania ma wpływ również jej chemizm, a zwłaszcza udział żelaza (Andji i in. 2009; Lassinantti Gualtieri i in. 2011; Lewicka 2013). Dlatego istotne jest określenie form jego występowania w surowcu wyjściowym do produkcji płytek ceramicznych.

1. Przedmiot, cel i metodyka badań

Przedmiot badań stanowiły dwie pastylki (nr 1 i 2) przygotowane z krajowych surowców skaleniowo-kwarcowych (gatunków handlowych) tego samego pochodzenia¹, różniących się jednak chemizmem (tab. 1) oraz stopniem rozdrobnienia. Analizy chemiczne surowców wykonano przy użyciu spektrometru Mini-Pal 2. Pastylkę nr 1 uformowano z materiału, w którym – według informacji pochodzących od producenta surowców – około 84% stanowiły ziarna o wymiarach 1–40 μm (przy $d_{50} = 14,4 \mu\text{m}$ i $d_{90} = 53,3 \mu\text{m}$), natomiast do przygotowania pastylki nr 2 użyto materiału grubiej zmielonego: zawierała ona około 53% ziaren klasy 1–40 μm oraz niemal 29% ziaren 100–300 μm (przy $d_{50} = 32,8 \mu\text{m}$ i $d_{90} = 247,6 \mu\text{m}$). Pastylki, po zarobieniu wodą i sprasowaniu, wypalano w temperaturze 1200°C przez odpowiednio 2 h 15 min. (piec komorowy) i 45 min. (piec rolkowy). Po wypaleniu na powierzchni pastylki nr 2 ujawniły się grube ziarniste wytrącenia/wrostki o metalicznym połysku (największe o wymiarach 560 × 660 μm). Znacznie drobniejsze pojedyncze ciemne punkty stwierdzono również na powierzchni pastylki nr 1. Zbadanie

Tabela 1. Skład chemiczny surowców skaleniowo-kwarcowych, z których wykonano badane pastylki [% wag.]

Table 1. Chemical composition of feldspar-quartz raw materials used in formation of the studied pellets [wt. %]

Składnik chemiczny	Pastylka 1	Pastylka 2
SiO ₂	76,51	75,96
Al ₂ O ₃	12,90	13,22
Na ₂ O	4,42	4,10
K ₂ O	4,46	4,36
Fe ₂ O ₃	0,30	0,87
TiO ₂	0,04	0,05
MgO	0,11	0,10
CaO	0,26	0,34
Strata prażenia	1,00	1,00

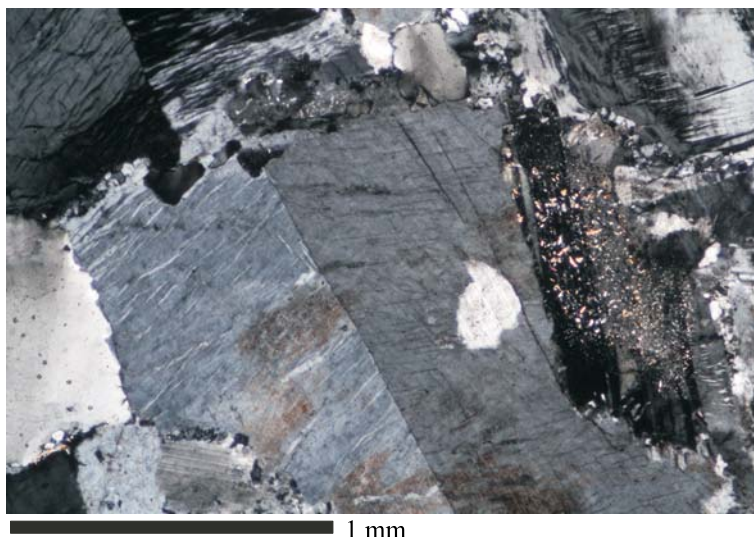
¹ Pochodzenie materiału badawczego jest objęte tajemnicą przedsiębiorstwa.

charakteru i genezy tych niejednorodności stanowiło główny cel podjętych badań. Ich morfologię i skład chemiczny w mikroobszarze oznaczono przy użyciu mikroskopu scanninowego z zimną emisją polową (SEM) FEI Quanta 250 FEG, wyposażonego w system analizy składu chemicznego oparty na dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego – EDS firmy EDAX. Próbkę napyłono stopem Au/Pd. Przeprowadzono obserwacje zarówno powierzchni próbek po wypaleniu, jak również przekrojów uzyskanych przez zeszlifowanie do połowy grubości (ok. 0,4 mm). Zabieg ten został wykonany w celu stwierdzenia obecności wrostków wewnątrz pastylek. Ponadto, dla próbki nr 2 przeprowadzono dodatkowe obserwacje na fragmencie przełamania powstałym podczas szlifowania. Identyfikację mineralogiczną faz tworzących wrostki przeprowadzono przy użyciu mikroskopu polaryzacyjnego do światła odbitego Olympus BX-51.

2. Badania składu mineralnego surowców skaleniowo-kwarcowych

Pod względem petrograficznym materiał skalny, z którego na drodze homogenizacji uzyskano gatunki handlowe surowców skaleniowo-kwarcowych użyte do sporządzenia pastylek, to leukogranit średnioziarnisty, barwy jasnoszarej, kremowej lub żółtawej. Jego skład mineralny określono na podstawie obserwacji przeprowadzonych przy użyciu mikroskopu polaryzacyjnego do światła przechodzącego Nikon Eclipse E600 Pol.

Główne składniki mineralne badanej skały stanowią: kwarc, plagioklasy i skaień potasowy (mikroklin oraz pertyt głównie mikroklinowy bądź ortoklazowy). Jako składniki podrzędne rozpoznano: biotyt, chloryt, muskowit, serycyt; a akcesoryczne: granaty, rutyl,

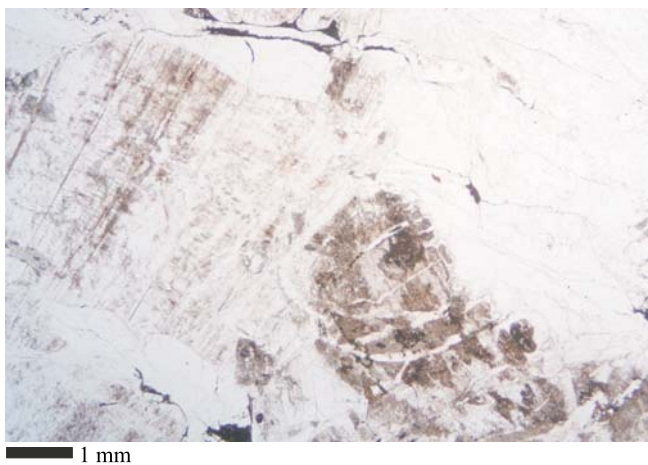


Rys. 1. Mikropertyt mikroklinowy z plamiście rozłożonym pigmentem, zserycytzowany plagioklaz, kwarc. PX

Fig. 1. Microcline microperthite spotted with pigment, sericitized plagioclase, quartz. PX

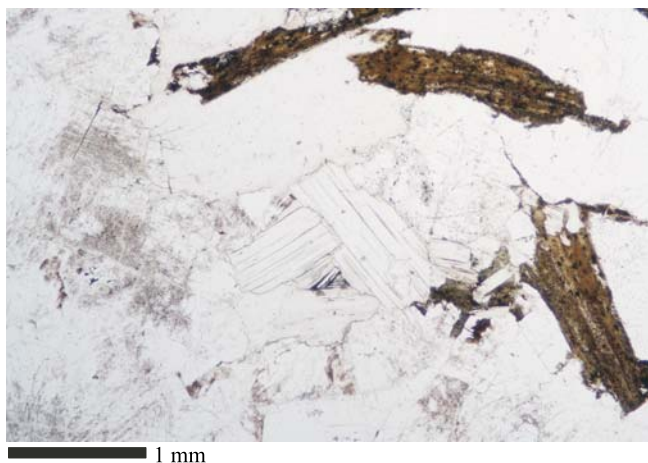
apatyt, cyrkon, epidot i minerały nieprzezroczyste, w tym piryt. Stwierdzono również, że plagioklasy powszechnie, choć niezbyt intensywnie, uległy procesom serycytyzacji lub kaolinityzacji. Natomiast skalenie potasowe tworzą zwykle ksenomorficzne, zbliżone polisyntetycznie ziarna, z licznymi przerostami pertytowymi. Dodatkowo, ziarna skalenia są często przyprószone drobnym, czerwono-brunatnym pigmentem (przypuszczalnie hematyt) (rys. 1 i 2).

Biotyt jest na ogół odbarwiony, silnie zmieniony w kierunku chlorytu, niekiedy z wydzielonym wtórnym rutylem oraz grudkami minerałów nieprzezroczystych (rys. 3). Nieliczny muskowit jest obecny zazwyczaj w formie drobnych łuseczek.



Rys. 2. Spękane ziarno plagioklazu ze strefowo rozmieszczonym drobnym pigmentem. 1P

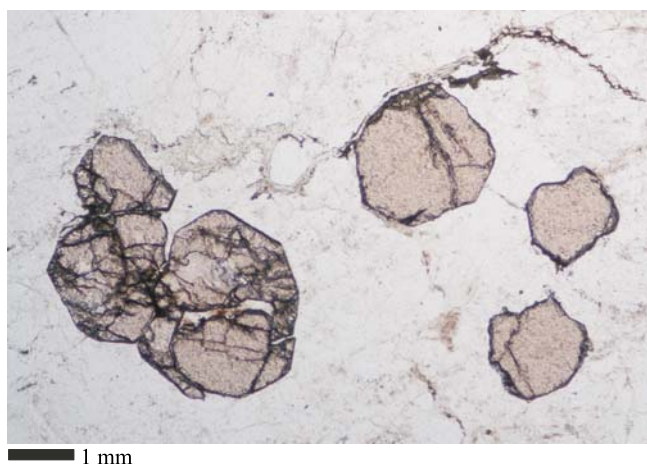
Fig. 2. Cracked plagioclase grain covered with fine, zonally distributed pigment. 1P



Rys. 3. Schlorytyzowany biotyt z grudkami minerałów nieprzezroczystych. 1P

Fig. 3. Chloriticized biotite with lumps of opaque minerals. 1P

Aksesoryczny granat tworzy przeważnie wrostki w innych minerałach, m.in. w kwarcu lub mikroklinie. Jego ziarna są silnie spękane, wypełnione minerałami wtórnymi (rys. 4). Sporadycznie obserwowano wrostki pirytu i innych minerałów nieprzezroczystych. Bładozielony chloryt występuje w postaci drobnych żyłek w ziarnach innych minerałów bądź jako składnik pseudomorfoz pobiotytowych. Natomiast zielonkawy epidot (prawdopodobnie pistacyt – wysokożelazowa odmiana tego minerału) tworzy mikrowrostki bądź drobne żyłki w ziarnach skaleni.



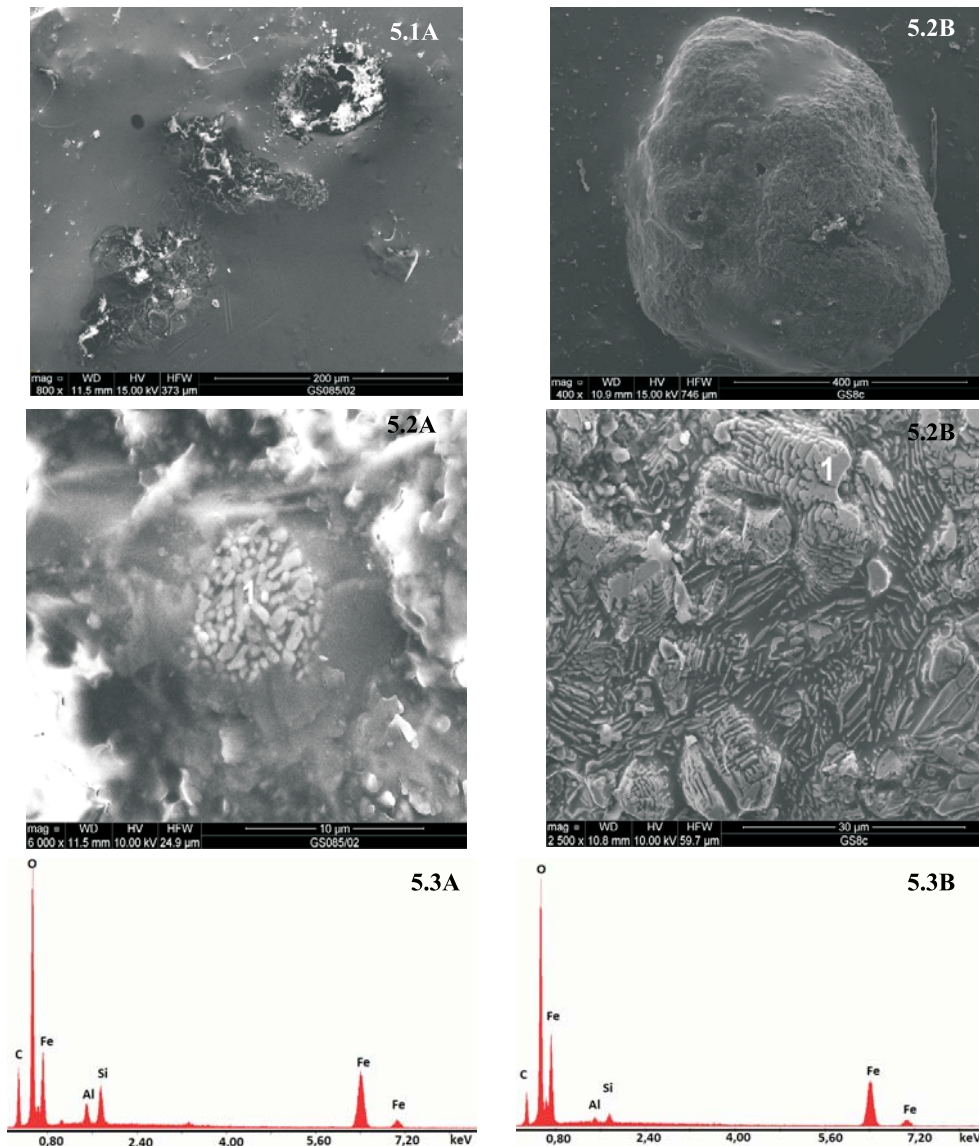
Rys. 4. Skupienie granatów. 1P

Fig. 4. Agglomeration of garnet grains. 1P

Bliższych informacji na temat form związania żelaza w badanej skale dostarczyły badania przeprowadzone przy użyciu mikroskopu scanningowego HITACHI S-4700 wyposażonego w spektrometr dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS) Noran Vantage. Na ich podstawie stwierdzono, że pierwiastek ten występuje zarówno w postaci minerałów własnych, tj. pirytu, magnetytu/tytanomagnetytu, jak również w strukturze innych minerałów, tworząc wtórne drobnoziarniste wypełnienia szczelin i spękań w skale. Najwyższe jego koncentracje są związane z obecnością serycytu, muskowitu, w różnym stopniu schlorozyzowanego biotyту, wysokożelazowego chlorytu i innych produktów przeobrażenia biotyту (w tym rutylu), jak również granatów i innych minerałów ciężkich, które obok wzbogacenia w żelazo wykazywały podwyższone zawartości manganu.

3. Badania scanningowe SEM/EDS pastylek po wypaleniu

Badania scanningowe SEM/EDS pastylek po wypaleniu umożliwiły określenie składu chemicznego faz tworzących wrostki i ciemne punkty, które pojawiły się na ich powierzchni i przekrojach.



Rys. 5. Analizy SEM/EDS niejednorodności na powierzchni badanych pastylek
 5.1A – wytopy w pastylce 1, 5.1B – wrostek w pastylce 2, 5.2A – powiększenie wrostka w pastylce 1,
 5.2B – morfologia powierzchni wrostka w pastylce 2, 5.3A – widmo EDS wrostka w punkcie 1 pastylki 1,
 5.3B – widmo EDS wrostka w pastylce 2

Fig. 5. SEM/EDS analyses of heterogeneity on the surface of the pellets studied:
 5.1A – melts in pellet 1, 5.1B – inclusion in pellet 2, 5.2A – enlargement of inclusion in pellet 1,
 5.2B – morphology of the inclusion in pellet 2, 5.3A – EDS spectrum of inclusion in point 1 of pellet 1,
 5.3B – EDS spectrum of inclusion in pellet 2

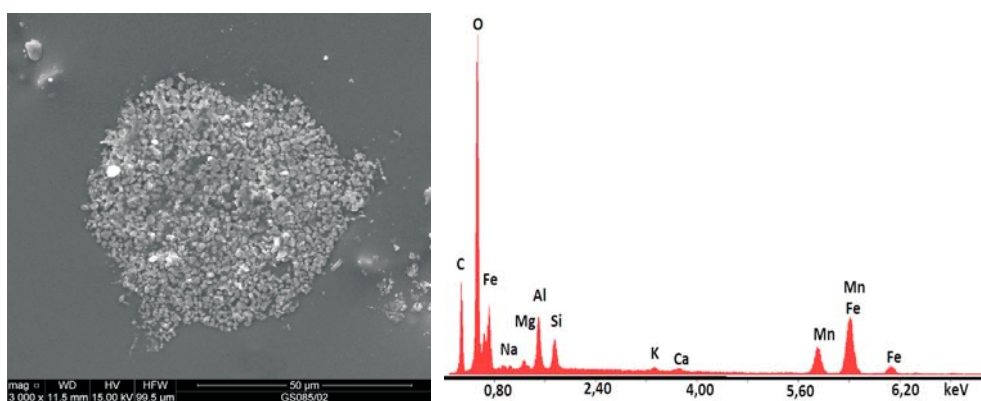
Obserwacje obu pastylek w mikroskopie scanningowym ujawniły różnicę w formie i charakterze niejednorodności stwierdzonych w ich obrazie mikroskopowym. W pastylce nr 1 mają one formę wżerów (wytopów) o nieregularnych kształtach i wielkości rzędu 100–150 μm , w których wewnątrz występują pojedyncze drobne wrostki (7–8 μm) – koncentracje ciemnej substancji (rys. 5.1A, 5.2A). Wżery powstały zapewne w wyniku wytopienia się niektórych składników mineralnych badanego surowca w wysokiej temperaturze, w wyniku czego utworzyły się nieregularne zagłębienia. Natomiast w pastylce nr 2 zaobserwowano skupienia metalicznie połyskującej substancji o kształcie zbliżonym do kulistego i średnicy do 500–600 μm (rys. 5.1B).

Znaczne powiększenie „wrostka” (12000 \times) w pastylce nr 1 (rys. 5.2A) ujawniło jego niejednorodną morfologię, przypominającą mikrokrystaliczny agregat drobnych ziaren. Natomiast wykonana w punkcie 1 mikroanaliza chemiczna wykazała, że ma on charakter wybitnie żelazisty (rys. 5.3A i tab. 2). Wykluczono również domniemanie, że może on stanowić zanieczyszczenie obce badanego materiału. W jego sąsiedztwie stwierdzono obecność licznych skupień drobnych krystalitów wzbogaconych nie tylko w żelazo (42,35% Fe, co w przeliczeniu na Fe_2O_3 daje 60,55%), ale i mangan (16,39% Mn, tj. 21,16% MnO), co może sugerować ich pobiotytowy charakter (rys. 6).

Tabela 2. Skład chemiczny wrostków występujących na powierzchni pastylek [% wag.]

Table 2. Chemical composition of inclusions appearing on the pellets surface [wt. %]

Składnik	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	K_2O	Na_2O
Pastyłka 1	3,96	2,21	93,83	–	–	–
Pastyłka 2	1,03	0,57	98,05	0,15	0,09	0,06



Rys. 6. Nagromadzenie okruchów w pobliżu wrostka w pastylce nr 1 (SEM) wraz z widmem EDS

Fig. 6. Accumulation of the crumbs in the vicinity of inclusion in pellet 1 (SEM) and its EDS spectrum

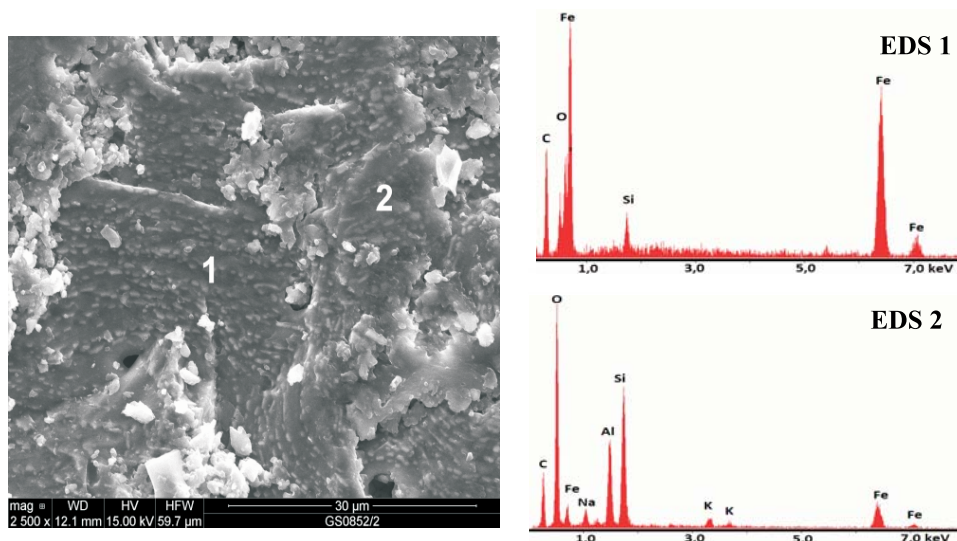
Powiększenie za pomocą SEM makroskopowo widocznego, dużego kulistego wrostka w pastylce nr 2 również wykazało jego niejednorodny charakter (rys. 5.1B i 5.2B). Tworzą go listewkowo układające się pakiety kryształów o pokroju płytkowym, obok których występują obszary o gładkiej powierzchni przypominające szklivo. Zaobserwowaną niejednorodność wyjaśniły mikroanalizy składu chemicznego wykonane w kilku punktach wrostka. Listewkowo narastające skupienia kryształów reprezentują fazy żelaziste, których skład chemiczny sugeruje, że mogą one stanowić produkty rozkładu biotyty (rys. 5.3B, tab. 2). Obok nich występuje szklivo o charakterze glinokrzemianowym (powstałe przypuszczalnie w wyniku stopienia wzbogaconego w żelazo plagioklazu).

Obserwacje mikroskopowe i analizy chemiczne wykonane na przekroju powstałym po zeszlifowaniu do połowy grubości obu pastylek potwierdziły obecność faz żelazistych również wewnątrz badanych próbek (rys. 7–8). Wyniki analiz chemicznych fragmentów wzbogaconych w żelazo, jak i ich otoczenia, przedstawiają tabele 3 i 4.

Zawartość Fe_2O_3 określona w punkcie 1 w obu pastylkach wynosi odpowiednio 93,27 i 94,59% wag. Skład chemiczny w tym punkcie uzupełnia krzemionka, której udział wynosi odpowiednio 5,06 i 6,73% wag. Analiza chemiczna masy otaczającej skupienia substancji żelazistej w obu pastylkach badana w punkcie 2 wskazuje na jej glinokrzemianowy charakter oraz wzbogacenie w żelazo.

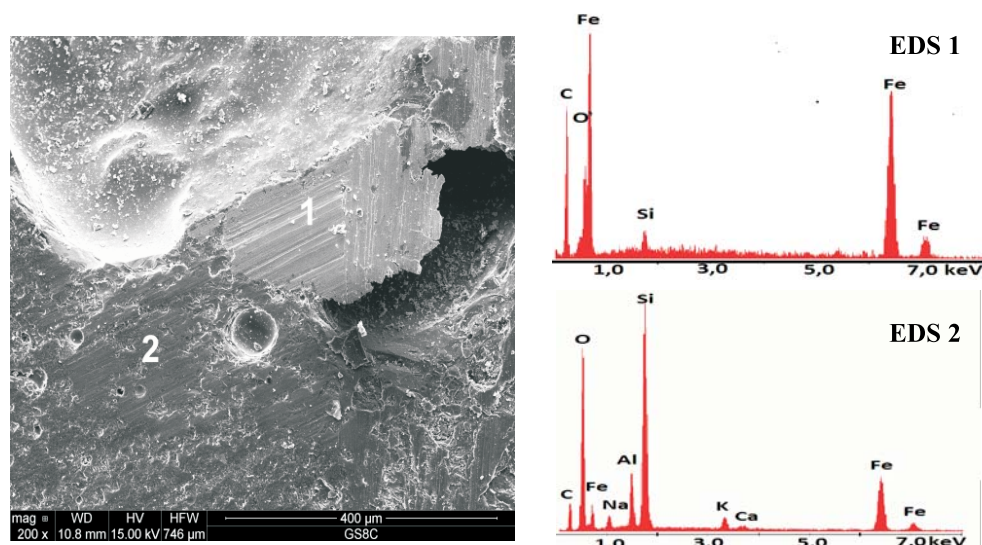
Podczas szlifowania pastylki nr 2 jej kilkumilimetrowy fragment uległ wykruszeniu, odsłaniając świeży przełam z widocznymi makroskopowo kryształami o metalicznym połysku. Również ten obszar poddano obserwacjom w mikroskopie scanningowym (rys. 9).

Badania mikroskopowe SEM/EDS obszaru rozwarstwienia wykazały jego znaczne wzbogacenie w żelazo. Zawartość Fe_2O_3 w punktach oznaczonych jedynką na mikro-



Rys. 7. Mikrofotografia SEM wrostków faz żelazistych i widma EDS w punktach 1 i 2. Pastylka 1

Fig 7. SEM image of inclusions of ferruginous phases and EDS spectres in points 1 and 2. Pellet 1



Rys. 8. Mikrofotografia SEM wrostków faz żelazistych i widma EDS w punktach 1 i 2. Pastylka 2

Fig. 8. SEM image of ferruginous phases inclusions and EDS spectres in points 1 and 2. Pellet 2

Tabela 3. Skład chemiczny wrostków i ich otoczenia wewnątrz pastylki 1 [% wag.]

Table 3. Chemical composition of inclusions and their vicinity inside of pellet 1 [wt. %]

Pastylka 1	Składnik	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Na ₂ O
	Analiza 1	6,73	–	93,27	–	–	–
	Analiza 2	35,06	25,40	34,34	–	2,45	2,33

Tabela 4. Skład chemiczny wrostków i ich otoczenia wewnątrz pastylki 2 [% wag.]

Table 4. Chemical composition of inclusions and their vicinity inside of pellet 2 [wt. %]

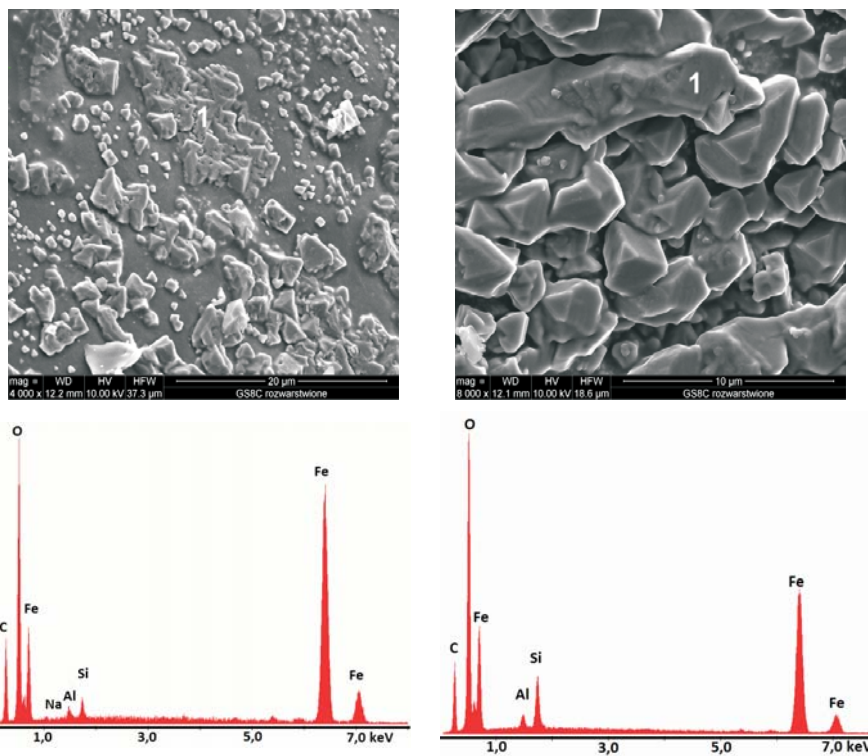
Pastylka 2	Składnik	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Na ₂ O
	Analiza 1	5,06	–	94,59	0,35	–	–
	Analiza 2	41,11	10,55	43,85	0,71	1,91	1,86

fotografiach (rys. 10) wynosiła odpowiednio 85,46 i 95,56% wag. Romboedryczny pokrój obserwowanych krystalitów sugeruje, że mógł je utworzyć hematyt. Z tego względu przeprowadzono obserwacje mikroskopowe w świetle odbitym.



Rys. 9. Rozwarstwienie powstałe w pastylce nr 2 w trakcie szlifowania. SEM

Fig. 9. Dissection in pellet 1 appearing in the course of grinding. SEM

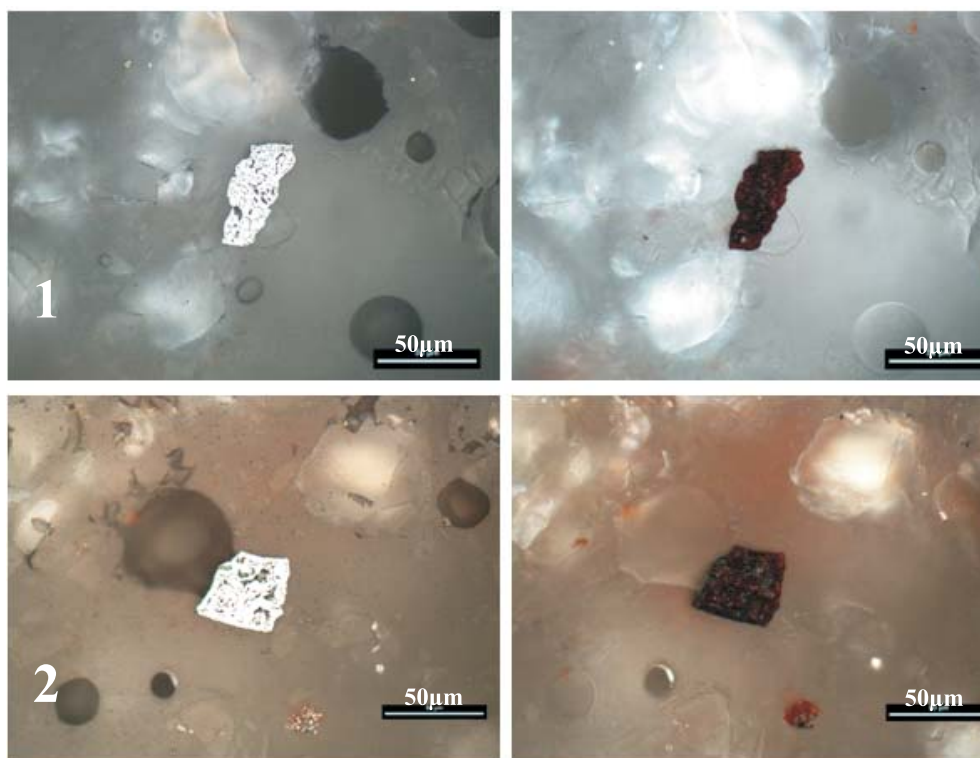


Rys. 10. Kryształy występujące na fragmencie rozwarstwienia wraz z widmami EDS w punkcie 1. Pastylka 2. SEM

Fig. 10. Crystals on the fragment of dissection with EDS spectra in point 1. Pellet 2. SEM

4. Badania mikroskopowe w świetle odbitym pastylek po wypaleniu

Obserwacje przeprowadzone w świetle odbitym umożliwiły jednoznaczną identyfikację mineralogiczną fazy żelazistej budującej badane wrostki, którą oznaczono jako hematyt. Mineral ten tworzy nieregularne kryształy, przeważnie wielkości 15–20 μm – rzadko do 50 μm (rys. 11), najczęściej zbudowane z kilku do kilkudziesięciu wydłużonych, robakowatych domen, bez widocznych zblizniaczeń.



Rys. 11. Mikrofotografie hematytu z pastylek 1 i 2 w świetle odbitym. Lewa strona – 1P, prawa strona – PX

Fig. 11. Microphotographs of hematite in pellets 1 and 2 in reflected light. On the left – 1P, on the right – PX

Badany materiał w świetle odbitym wykazuje typowe dla hematytu cechy optyczne, tj. białą barwę i praktycznie niedostrzegalne dwójodbcie. Jego zdolność refleksyjną określono przy użyciu minerałów wzorcowych – pirytu i galeny, na około 30%. W niektórych większych kryształach obserwuje się słaby efekt anizotropii w odcieniach niebieskoszarych, która w mniejszych, bardziej niejednorodnych osobnikach jest maskowana przez silne rudoczerwone refleksy wewnętrzne.

Dyskusja wyników badań i wnioski

Głównym celem prowadzonych badań było ustalenie przyczyn pojawienia się oraz zróżnicowania wielkości wrostków, które ujawniły się na powierzchni i wewnątrz pastylek po ich wypaleniu. Według autorów niniejszego artykułu miało to związek ze składem mineralnym i chemicznym badanych próbek w stanie surowym, a zwłaszcza obecnością faz żelazistych.

Nasuwa się przypuszczenie, że powstanie koncentracji substancji o wybitnie żelazistym charakterze w procesie wypalania pastylek mogło być skutkiem rozpadu/resorpcji minerałów będących jego nośnikami (biotyt, chloryt) z wydzieleniem z powstałego w wysokiej temperaturze stopu wtórnej, żelazonośnej fazy mineralnej. Procesem, w którym zachodzi takie zjawisko pod wpływem wysokiej temperatury i tlenu atmosferycznego w warunkach naturalnych jest opacytyzacja (Borkowska i Smulikowski 1973). W jej wyniku kosztem m.in. biotytu i chlorytów tworzą się drobne, nieprzeźroczyste lub przeświecające na brunatno tlenki bądź wodorotlenki żelaza: magnetyt, hematyt, goethyt. Proces ten zachodzi od powierzchni ziarna minerału (gdzie tworzy się obwódka opacytowa) do wewnątrz, doprowadzając do jego przeobrażenia w ciemny, mikrokryształiczny agregat (pseudomorfozę opacytową). Niejednorodna morfologia wrostków będących obiektem niniejszych badań, a zwłaszcza jednoznaczna identyfikacja w ich składzie fazowym hematytu, może wskazywać na zbliżony do opacytyzacji mechanizm ich utworzenia, tyle że przebiegający we wnętrzu pieca ceramicznego.

W procesie wypalania składniki masy ceramicznej podlegają transformacjom termicznym i przemianom fazowym o złożonym charakterze. Na ich przebieg i charakter istotny wpływ ma m.in. obecność kationów żelaza, ich wartościowość oraz pozycja strukturalna. Badania tego zagadnienia wykazały, że większość związków żelaza w wysokiej temperaturze ulega samorzutnej transformacji, której produktem są kryształy hematytu otoczone stopem glinokrzemianowym, a jedynie część z nich bierze udział w przekształceniach strukturalnych i procesie zagęszczania stopu (Andji i in. 2009). Lassinanti Gualtieri i in. (2011) stwierdzili, że wraz ze wzrostem temperatury pod wpływem kontaktu ze stopem alkalicznym następuje zmiana koordynacji żelaza z $LK = 6$ (Fe^{2+}) na $LK = 4$ (Fe^{3+}), co w warunkach utleniających sprzyja przemianie fazowej z wydzieleniem hematytu (Fe_2O_3). Może to tłumaczyć pojawienie się hematytu jako głównego składnika mineralnego wrostków w obu badanych pastylkach.

Obecność manganu w skupieniach drobnych krystalitów faz żelazistych można wiązać z powszechną diadochią Mn z Fe, mającą miejsce w minerałach będących jednocześnie nośnikami żelaza (granaty, miki, chloryty), czy jego minerałami własnymi (m.in. hematyt), które stanowią składniki skał skaleniowo-kwarcowych wykorzystanych do sporządzenia pastylek. W procesie wypalania, w wysokiej temperaturze i w obecności tlenu, panują warunki do utworzenia wiązań pomiędzy manganem i żelazem, a następnie – około $1150^{\circ}C$ – wydzielenia tlenku manganu (III) i hematytu (Konratowska 2010; Ding i in. 1997).

Różnicę wielkości wytrąceń należy tłumaczyć różnym uziarnieniem surowców wykorzystanych do sporządzenia pastylek. Tezę tę potwierdzają wyniki badań prowadzonych

na próbkach kilku standardowych mas płytkowych uzyskanych przez mielenie w różnym czasie m.in. przez Amorósa i in. (2007). Wykazali oni zależność zachodzącą pomiędzy wielkością ziaren a porowatością masy ceramicznej po sprasowaniu: im krótszy czas mielenia, a tym samym większy udział grubych frakcji, tym porowatość próbek była niższa, a pory w nich występujące – większe. Natomiast próbki o drobniejszym uziarnieniu uzyskane na drodze dłuższego mielenia były bardziej porowate, ale występujące w nich pory – mniejsze. Po wypaleniu próbek o wyższej porowatości, ale o porach mniejszych rozmiarów, uzyskano tworzywo bardziej spieczone. Okazało się również, że porowatość tworzywa w większym stopniu zależy od wielkości porów występujących w masie ceramicznej aniżeli od ich ilości. Ponadto, niedostateczne zmielenie surowców powoduje duże zróżnicowanie rozmiarów porów, co utrudnia dostateczne spieczenie masy, a maksymalne jej zagęszczenie następuje w wyższej temperaturze. Wypalone tworzywo ma niejednorodną strukturę, co potwierdzają obserwacje przeprowadzone w ramach niniejszej pracy, zwłaszcza w przypadku pastylki nr 2. Inny korzystny aspekt drobnego uziarnienia materiału to większa powierzchnia właściwa, a tym samym ilość punktów kontaktowych pomiędzy poszczególnymi ziarnami, co skutkuje większą ich reaktywnością względem siebie oraz szybszym zagęszczeniem i spieczeniem tworzywa. Teza ta znalazła również potwierdzenie w toku eksperymentów prowadzonych przez zespół Kivitza i in. (2009), w wyniku których materiał o drobniejszym uziarnieniu uległ maksymalnemu spieczeniu w temperaturze niższej o 180°C niż grubiej zmielony. Również zróżnicowanie udziału Fe_2O_3 w próbkach surowca w stanie surowym miało z pewnością wpływ na wielkość żelazistych wytrąceń, które pojawiły się w wyniku wypalania pastylek. Pastylka nr 2 zawierała tego tlenku znacznie więcej, co przy jej grubszym uziarnieniu skutkowało utworzeniem większych koncentracji hematytu.

Nie bez znaczenia dla jednorodności mikrostruktury i parametrów badanych pastylek były również różne czasy i warunki ich wypalania – odpowiednio ponad 2 godziny w piecu komorowym oraz 45 minut w piecu rolkowym. Pastylka nr 2, wykonana z surowca skaleniowego o grubszym uziarnieniu, przebywała w temperaturze 1200°C przez 7–8 minut, a temperaturę tę uzyskano w ciągu zaledwie 20 minut, podczas gdy w przypadku pastylki nr 1 było to odpowiednio 15 minut i 2 godziny. W związku z tym czas, w którym przebiegał proces zagęszczania stopu pastylki nr 2 był niezwykle krótki. W rezultacie otrzymano tworzywo o niskiej wytrzymałości, czego potwierdzeniem było wykruszenie się fragmentu tej pastylki w trakcie szlifowania. Również czasy stygnięcia stopów były różne: pastylka nr 1 pozostawała w komorze pieca aż do wystudzenia, natomiast pastylka nr 2 opuściła piec rolkowy po 45 minutach od chwili rozpoczęcia wypalania, a zatem spadek temperatury w jej otoczeniu był gwałtowny, a czas stygnięcia krótki. Może to tłumaczyć obecność w przypadku tej ostatniej obszarów przypominających szkliwo, co prawdopodobnie stanowi efekt nagłego ochłodzenia stopu. Można to odnieść do zjawisk będących skutkiem szybkiego krzepnięcia magmy, której część zastyga w postaci szkliwa (Czerny i Skowroński 2008).

Wyniki uzyskane w ramach przeprowadzonych badań wskazują na kluczowe znaczenie optymalnego rozdrobnienia surowców stosowanych w procesie szybkiego wypalania płytek gresowych. Odpowiednie uziarnienie stanowi jeden z warunków uzyskania tworzywa

o zwartej mikrostrukturze, pozbawionego niejednorodności i skaz w postaci niepożądanych wrostków i wytopów. Złożona natura tych zjawisk będzie przedmiotem dalszych badań.

LITERATURA

- Amorós i in. 2007 – Amorós, J.L., Orts, M.J., García, J., Gozalbo, A. i Sánchez, E. 2007. Effect of the green porous texture on porcelain tile properties. *Journal of the European Ceramic Society* 27, s. 2295–2301.
- Andji i in. 2009 – Andji, J.Y.Y., Abba Toure, A., Kra, G., Jumas, J.C., Yvon, J. i Blanchart, P. 2009. Iron role on mechanical properties of ceramics with clays from Ivory Coast. *Ceramics International* 35, s. 571–577.
- Borkowska, M. i Smulikowski, K. 1973. *Minerały skałotwórcze*. Warszawa: Wyd. Geologiczne, s. 287.
- Czerny, J. i Skowroński, A. 2008. Skały magmowe. Wprowadzenie. [W:] Manecki A. i Muszyński M. red. *Przewodnik do petrografii*, s. 17–33.
- Ding i in. 1997 – Ding, J., McCormick, P.G. i Street, R. 1997. Formation of spinel Mn-ferrite during mechanical alloying. *Journal of Magnetism and Magnetic Minerals* 171, s. 309–314.
- Kivitz i in. 2009 – Kivitz, E., Palm, B., Heinrich, J.G., Blumm, J. i Kolb, G. 2009. Reduction of the porcelain firing temperature by preparation of the raw materials. *Journal of the European Ceramic Society* 29, s. 2691–2696.
- Konratowska, A. 2010. Otrzymywanie, właściwości i zastosowanie wybranych tlenków i hydroksytlenków żelaza. *Praca doktorska*. Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny. Wydz. Technologii i Inżynierii Chemicznej i Procesowej.
- Lassinantti Gualtieri i in. 2011 – Lassinantti Gualtieri, M., Ramagnoli, M. i Gualtieri, A.F. 2011. Influence of body composition on the technological properties and mineralogy of stoneware: A DOE and mineralogical-microstructural study. *Journal of the European Ceramic Society* 31, s. 673–685.
- Lewicka, E. 2003. Podaż surowców skaleniowych w Polsce a ekspansja krajowej branży płytek ceramicznych. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* 19(2), s. 29–41.
- Lewicka, E., 2013. Barwa po wypaleniu a skład mineralny kopalin skaleniowych z rejonu Sobótki. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* 29(1), s. 35–51.
- Ting, J.M. i Lin, R.Y. 1994. Effect of particle-size distribution on sintering. Part I Modelling. *Journal of Materials Science* 29, s. 1867–1872.

BADANIA PRZYCZYN NIEJEDNORODNOŚCI SUROWCA SKALENIOWO-KWARCOWEGO PO WYPALENIU

Słowa kluczowe

surowce skaleniowo-kwarcowe, uziarnienie, mikrostruktura

Streszczenie

Artykuł przedstawia wyniki badań dwóch pastylek uformowanych z surowców skaleniowo-kwarcowych o różnym uziarnieniu i składzie chemicznym, na powierzchni których po wypaleniu w 1200°C ujawniły się różnej wielkości (odpowiednio 7–8 i 500–600 μm) ciemne wrostki o metalicznym połysku. W celu identyfikacji mineralogicznej tych niejednorodności oraz ustalenia przyczyn ich zróżnicowania przeprowadzono badania metodą mikroskopii scanningowej (SEM/EDS) oraz obserwacje mikroskopowe w świetle przechodzącym i odbitym. Badania te pozwoliły na powiązanie genezy powstania wrostków ze składem mineralnym i chemicznym próbek w stanie surowym,

a zwłaszcza udziałem w nich faz żelazistych. Jako główną fazę mineralną budującą wrostki zidentyfikowano hematyt. Wysznuo przypuszczenie, że powstanie jego skupień w procesie wypalania mogło być skutkiem rozpadu minerałów będących nośnikami żelaza (biotyt, chloryt) oraz wydzielenia z powstałego stopu wtórnej, skoncentrowanej żelazonośnej fazy mineralnej. Różnicę wielkości wytrąceń autorzy wiąże z różnym uziarnieniem surowców wykorzystanych do sporządzenia pastylek. Istnienie zależności pomiędzy wielkością ziaren a stopniem spieczenia i jednorodnością tworzywa ceramicznego po wypaleniu potwierdzają opublikowane badania innych autorów. Optymalne rozdrobnienie surowców stosowanych zwłaszcza w procesie szybkiego wypalania mas ceramicznych ma kluczowe znaczenie dla uzyskania tworzywa pozbawionego niepożądanych wrostków, o zwartej mikrostrukturze i wymaganych parametrach.

STUDY OF THE REASONS FOR HETEROGENEITY IN FELDSPAR-QUARTZ MATERIAL AFTER FIRING

Key words

feldspar-quartz raw materials, particle size distribution, microstructure, ceramic material

Abstract

This article presents a study of two pellets formed from feldspar-quartz materials that differ from each other in particle size distribution and chemical composition. After firing at 1200°C, dark inclusions of metallic luster and different sizes (7–8 and 500–600 μm respectively) appeared on their surface. In order to identify the mineralogical character of this heterogeneity and to determine the causes of the inclusions' variation, the samples were examined by scanning (SEM/EDS) and reflected light microscopy. The research resulted in the conclusion that the formation of the inclusions is a consequence of the mineral and chemical composition of the raw materials, especially the content of ferruginous phases. Hematite was found as the main mineral phase of the inclusions. It is suggested that the formation of its clusters in the firing process is a result of the decomposition of iron-bearing minerals (biotite, chlorite) and further separation of ferruginous mineral phases from the alloy. The difference in the size of the inclusions can be associated with different particle size distribution of the raw materials used in the pellets' preparation. The existence of a relationship between grain size and the degree of sintering and uniformity of the fired ceramic material has been confirmed by the results of studies published by other authors. Optimal comminution of the raw materials used in the process of the ceramics' fast firing is essential to obtaining materials free from unwanted inclusions, characterized by dense microstructure and the required parameters.