www.ptcer.pl/mccm

MATERIAŁY CERAMICZNE /CERAMIC MATERIALS/, 62, 3, (2010), 386-392

Mikrostruktura stołowych wyrobów kamionkowych

Krystyna Wodnicka[1]*, Łukasz Zych[2], Łukasz Gołek[3]

Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, [1]KTCiMO, [2]KCS, [3]KTMB,
30-059 Kraków, al. Mickiewicza 30
*e-mail: wodnicka@agh.edu.pl

Streszczenie

Zbadano teksturę i mikrostrukturę wyrobów kamionkowych stołowych formowanych z masy plastycznej oraz lejnej. Wyznaczono następujące parametry: powierzchnia właściwa, gęstość względna, gęstość pozorna, porowatość, objętość oraz rozkłady wielkości mezo- i makroporów w wyrobach uformowanych, wypalonych „na biskwit" i „na ostro". Dokonano oceny wpływu metody formowania na stopień zagęszczenia wyrobów i parametry tekstury i mikrostruktury. Mikrostruktura wyrobów zarówno uformowanych, jak i półfabrykatów wypalonych w temperaturach 820°C oraz 1250°C zależy od zastosowanej metody formowania. Objętość, rodzaj i rozkłady wielkości porów w wyrobach uformowanych determinują mikrostrukturę wyrobów wypalonych „na biskwit" oraz „na ostro".
Słowa kluczowe: kamionka stołowa, mikrostruktura, mezopory, makropory

MICROSTRUCTURE OF THE STONEWARE DINNERWARE PRODUCTS

Texture and microstructure of the stoneware dinnerware products, formed from plastic and castable masses were examined. Microstructural parameters such as: specific surface area, volume and shape of macro- and mesopores, relative and apparent densities were determined in the selected samples fired for "biscuit" and hard fired. The influence of a forming method on density and microstructural parameters of the products were determined. Microstructure of the green products and products fired at 820°C and 1250°C depends on the shaping method applied. Type, volume and size distribution of pores being present in the green bodies strongly influenc microstructure of the "biscuit" and hard fired products.
Keywords: Stoneware dinnerware, Microstructure, Mesopores, Macropores

1. Wstęp

Kamionka stołowa charakteryzuje się spieczonym czerepem o barwie jasno kremowej. Czerep kamionkowy jest zazwyczaj pokrywany szkliwem. Asortyment produkcyjny stanowią zestawy stołowe, misy, dzbanki, garnki i inne.

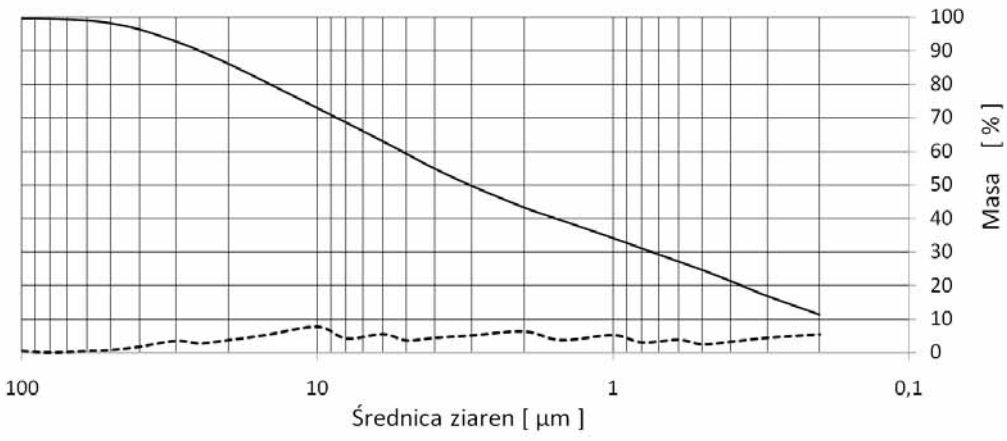
Podstawowymi składnikami mas na wyroby kamionkowe są surowce ilaste: iły kamionkowe biało wypalające się o temperaturze spiekania 1100–1250°C i kaoliny. Jako topniki stosowane są surowce skaleniowe, zaś w charakterze surowców schudzających - piasek kwarcowy, złom kamionkowy lub szamot mielony. Skład racjonalny mas na wyroby kamionki stołowej jest następujący:

– substancja ilasta – 55 do 60 %,
– skaleń – 20 do 22 %,
– kwarc – 18 do 22 %.

W zależności od rodzaju, wielkości i kształtu wyrobów ich formowanie odbywa się z mas lejnych, plastycznych lub sypkich. Z mas lejnych o zawartości wody wynoszącej 35 do 40 % wag. formowane są wyroby metodą odlewania jednostronnego (odlewanie wylewne), dwustronnego (odlewanie pełne, względnie rdzeniowe albo nalewne) lub odlewania pod ciśnieniem. Formowanie wyrobów z mas plastycznych o zawartości wody wynoszącej 18 do 20 % wag. odbywa się na toczkach mechanicznych lub przy wykorzystaniu automatów i półautomatów formierskich oraz pras hydraulicznych. Do formowania wyrobów z mas sypkich w postaci granulatów o wilgotności 2 do 8 % wag. stosowane są prasy izostatyczne.

Uformowane wyroby suszone są do odpowiedniej wilgotności i przygotowywane do dalszej obróbki. Kolejne operacje technologiczne to wypalanie wyrobów „na biskwit" w temperaturach 800–900°C, zdobienie i szkliwienie oraz wypalanie „na ostro" w temperaturach 1200–1300°C. W procesie formowania wyroby uzyskują właściwy kształt, wstępne zagęszczenie oraz wytrzymałość mechaniczną niezbędną do ich transportu, dalszej obróbki i szkliwienia. Dąży się do uzyskania wysokiego stopnia zagęszczenia oraz jednorodności zagęszczenia półfabrykatów w stanie surowym.

Celem prezentowanej pracy jest charakterystyka tekstury i mikrostruktury wyrobów kamionkowych stołowych uformowanych odmiennymi metodami: metodą odlewania dwustronnego z masy lejnej w formach gipsowych oraz metodą prasowania na toczku mechanicznym z masy plastycznej, i poddanych obróbce termicznej. Wpływ metody formowania



Rys. 1. Krzywa kumulacyjna i populacyjna uziarnienia.
Fig. 1. Cumulatve and populative curves of particle size distribution.

na mikrostrukturę wyrobów oceniono w oparciu o pomiary następujących parametrów: gęstość pozorna oraz względna, porowatość, powierzchnia właściwa, udziały objętościowe i wymiary mezo- oraz makroporów, a także poprzez obserwacje SEM mikrostruktury próbek.

2. Materiały i metodyka badań

Do badań wykorzystano wyroby kamionkowe uformowane w warunkach przemysłowych metodą odlewania dwustronnego z masy lejnej w formach gipsowych oraz metodą prasowania na toczku mechanicznym z masy plastycznej. Podstawowymi składnikami zestawu surowcowego mas były iły kaolinitowe biało wypalające się, kaolin, skaleń oraz złom biskwitowy. Masę lejną o zawartości wody ok. 40 % wag. uzyskano poprzez rozdrobnienie składników stałych w młynach kulowych na mokro. Parametrem kontroli stopnia rozdrobnienia była pozostałość na sicie 0,063 mm, która wynosiła ok. 1 %. Masa plastyczna była produktem uzyskanym poprzez odwodnienie masy lejnej za pomocą pras filtracyjnych do wilgotności ok. 22 %. W celu ujednorodnienia wilgotności masy, jej odpowietrzenia oraz uzyskania równomiernego rozkładu wielkości porów masę poddano dodatkowo przerobowi w tłoczarce próżniowej. Wysuszone wyroby zostały wypalone w temperaturze ok. 820°C („na biskwit") oraz w temperaturze ok. 1250°C („na ostro") w warunkach przemysłowych.

Badanym próbkom przypisano następujące symbole:
ML – wyrób uformowany z masy lejnej i wysuszony,
MLB – wyrób wypalony „na biskwit",
MLW – wyrób wypalony „na ostro",
MP – wyrób uformowany z masy plastycznej i wysuszony,
MPB – wyrób wypalony „na biskwit",
MPW – wyrób wypalony „na ostro".

Dla przygotowanych do badań próbek wyznaczono:
- skład ziarnowy mas za pomocą analizatora rentgenowskiego SediGraph produkcji firmy Micromeritics,
- gęstość rzeczywistą (d_{rzecz}) za pomocą analizatora gęstości AccuPyc produkcji firmy Micromeritics,
- gęstość pozorną (d_{poz}) za pomocą analizatora gęstości GeoPyc produkcji firmy Micromeritics,
- powierzchnię właściwą (S_{BET}) oraz objętość porów o rozmiarach > 0,1 µm za pomocą wielofunkcyjnej aparatury ASAP 2010, metodą fizycznej adsorpcji azotu w temperaturze ciekłego azotu (-196°C) produkcji firmy Micromeritics,
- objętość ($V_{porów}$) i wymiary porów < 0,1 µm za pomocą porozymetru Poremaster 60 produkcji firmy Quantachrome Inc.,
- obserwacje mikrostruktury próbek w mikroskopie skaningowym FEI Nova NanoSEM 200.

3. Wyniki badań i dyskusja

Uziarnienie masy ceramicznej zastosowanej do formowania wyrobów przedstawiono na Rys. 1 w postaci krzywej kumulacyjnej i różniczkowej. Zawartość frakcji ziarnowej o wymiarach większych od 60 µm wynosi ok. 1 %. Drobnoziarnistą frakcję zawierającą ziarna o wymiarach poniżej 60 µm charakteryzują następujące populacje ziarnowe: 10 do 60 µm – ok. 26 %, 2–10 µm – ok. 30 % oraz poniżej

Tabela 1. Wyniki pomiarów wykonane dla badanych próbek.
Table1. The results of measurements completed for the studied samples.

Próbka	d_{poz} [g/cm^3]	d_{wzgl} [%]	S_{BET} [m^2/g]	P [%]			V_p [cm^3/g]			
				$P_{całk.}$	$P_{otw.}$	$P_{zam.}$	$V_{całk.}$	> 0,1 [µm]	0,1-1,0 [µm]	< 0,1 [µm]
ML	1,7410 ± 0,0044	65,2	11,0	34,8	34,0	0,8	0,185	0,083	0,089	0,013
MLB	1,6206 ± 0,0036	61,1	8,0	38,9	38,4	0,5	0,223	0,071	0,131	0,021
MLW	2,2000 ± 0,0054	83,3	0,1	16,7	15,1	1,6	0,007	0,002	0,002	0,003
MP	1,8106 ± 0,0032	67,8	10,5	32,2	31,4	0,8	0,164	0,093	0,061	0,010
MPB	1,7054 ± 0,0042	64,4	10,2	35,6	35,4	0,2	0,202	0,053	0,136	0,013
MPW	2,3512 ± 0,0028	89,3	0,1	10,7	7,7	3,0	0,003	0,053	0,002	0

2 μm – ok. 43 %. Wartość mediany wynosi 3,06 μm. Gęstość rzeczywista masy – 2,6702 ± 0.0047 g/cm^3.

Z przedstawionych w Tabeli 1 wyników badań można stwierdzić różnice w parametrach charakteryzujących stopień zagęszczenia mikrostruktury wyrobów zarówno uformowanych, jak i półfabrykatów otrzymanych w temperaturze 820°C oraz wypalonych „na ostro" w temperaturze 1250°C

Próbka wyrobu wysuszonego, uformowanego z masy lejnej cechuje się większą porowatością całkowitą wynoszącą ok. 35 % (gęstość względna – ok. 65 %) w porównaniu do próbki wyrobu uformowanego z masy plastycznej, w której porowatość całkowita wynosi ok. 32 % (gęstość względna – ok. 68 %). W obu przypadkach porowatość wyrobów tworzą głównie pory otwarte. Porowatość zamknięta jest niewielka i wynosi poniżej 1 %. Objętości porów otwartych w próbkach wyrobów uformowanych z masy lejnej oraz plastycznej wynoszą odpowiednio: 0,185 cm^3/g oraz 0,164 cm^3/g. Konsekwencją większej objętości porów w próbce wyrobu uformowanego z masy lejnej jest nieco większa powierzchnia właściwa (różnica wynosi 0,5 m^2/g). Zagęszczenie wyrobów po uformowaniu obrazuje szczegółowa analiza rozkładu wielkości porów oparta na badaniach adsorpcyjnych oraz porozymetrycznych. Na Rys. 2 i 3 przedstawiono izotermy adsorpcji i desorpcji azotu w temperaturze ciekłego azotu (77 K) w zakresie ciśnień względnych od ok. 0,03 do 0,99, umożliwiające analizę rozkładu wielkości mezoporów, to jest porów o średnicach mniejszych od 0,1 μm. Przebieg izoterm na wykresie jest charakterystyczny dla ciał mezo- i makroporowatych, a porównanie ich wysokości oraz szerokości pętli histerezy pozwala ocenić objętość mezoporów. Korzystając z równowagowych gałęzi desorpcyjnych powyższych izoterm i metody BJH (Barrett-Joyner-Halenda) wyznaczono rozkłady wielkości mezoporów, które przedstawiono na Rys. 4 i 5. Różniczkowe krzywe rozkładu mają charakter jednomodalny, a objętość mezoporów w próbce wyrobu uformowanego z masy lejnej wynosząca 0,083 cm^3/g (Tabela 1) jest porównywalna do objętości mezoporów w wyrobie uformowanym z masy plastycznej (0,093 cm^3/g). Wymiary mezoporów mieszczą się w tych samych zakresach. Można zatem wnioskować, że metoda formowania nie ma wpływu na objętość i wymiary tej kategorii porów w wyrobach uformowanych.

Natomiast, analiza porowatości wyrobów w zakresie makroporów, wykazała istotne różnice związane z metodą formowania. Rozkłady wielkości makroporów wyznaczone metodą porozymetrii rtęciowej przedstawiono na Rys. 6 i 7 w formie krzywych różniczkowych. W próbce wyrobu uformowanego z masy lejnej, objętość makroporów jest o ok. 30 % większa. Tworzą one głównie wąską, dominującą populacją o średnicach od 0,5 μm do 1,0 μm. Obecność tej wąskiej populacji porów należy wiązać z nierównomiernym zagęszczaniem wyrobu podczas odprowadzania wody przez formę gipsową z formującego się czerepu. W konsekwencji, w kształtującej się mikrostrukturze tworzą się obszary różniące się stopniem zagęszczenia. Na taki charakter zagęszczenia duży wpływ mają właściwości minerałów ilastych (głównych składników masy), a w szczególności małe wymiary ziaren oraz ich płytkowy pokrój, jak również znacząca (ok. 43 %) zawartość frakcji o wymiarach ziaren mniejszych od 2 μm. Powstałą mikrostrukturę stanowią sąsiadujące ze sobą gęsto upakowane aglomeraty ziarnowe oraz pojedyncze ziarna o różnych wymiarach średnic rozdzielone porami. Strukturę tę przedstawia mikrofotografia powierzchni przełamu próbki wyrobu. Zwraca uwagę warstwowy układ elementów mikrostruktury (Rys. 8a).

Natomiast, różniczkowa krzywa rozkładu wielkości makroporów w próbkach uformowanych z masy plastycznej odznacza się dwumodalnym, łagodnym przebiegiem, wskazując na bardziej równomierny rozkład porów w mikrostrukturze. Dwumodalność krzywej różniczkowej świadczy o odmiennej mikrostrukturze wyrobu uformowanego tą metodą. Szczególne znaczenie w jej kształtowaniu się odegrał sposób przygotowania masy do formowania poprzez zastosowanie dodatkowej operacji technologicznej jaką jest przerób w tłoczarce pasmowej odwodnionych w prasie filtracyjnej „placków" masy. Na Rys. 9a przedstawiona jest mikrostruktura wyrobu formowanego z masy plastycznej, w której widoczne są różnej wielkości ziarna i agregaty ziarnowe oraz pory wewnątrz agregatów i pomiędzy nimi. Próbki wyrobu uformowanego z masy plastycznej cechuje większa gęstość względna i pozorna (Tabela 1).

Zmiany zachodzące w mikrostrukturach półfabrykatów wypalonych na biskwit można prześledzić analizując parametry charakteryzujące ich zagęszczenie po obróbce termicznej w temperaturze 820°C. Wyniki badań pokazują, że po wypaleniu zmniejszyły się gęstości względne i pozorne wyrobów uformowanych obydwoma metodami. Wzrosła porowatość całkowita i otwarta o ok. 10 % oraz całkowita objętość porów (Tabela 1). W zakresie mezoporów stwierdzono zmniejszenie się ich objętości. W przypadku wyrobu uformowanego z masy plastycznej zmiana ta jest zdecydowana i wynosi ok. 50 %, natomiast wyrobu odlewanego - tylko ok. 15 %. Ich rozmiary praktycznie pozostały takie same jak w próbkach wysuszonych (Rys. 4 i 5).

Natomiast, w zakresie makroporów, w próbkach wyrobów odlewanych widoczny jest znaczący wzrost ich objętości i wymiarów (Rys. 6). Różniczkowa krzywa rozkładu wielkości makroporów ma przebieg podobny jak w próbce wyrobu uformowanego. Charakteryzuje się wąską, dominującą populacją jest jednak nieco szersza i przesunięta w kierunku większych wymiarów.

W przypadku wyrobu uformowanego z masy plastycznej, różniczkowa krzywa rozkładu wielkości porów ma przebieg dwumodalny - podobnie jak w próbce wysuszonej. Widoczna jest jednak zdecydowana dominacja populacji porów o średnicach od 0,5 μm do 1,0 μm, co wskazuje, że zwiększyła się objętość „większych" makroporów (Rys. 7). Mikrostruktury próbek wyrobów wypalonych w temperaturze 820°C przedstawiają mikrofotografie SEM na Rys. 8b i 9b. Za powyższe zmiany porowatości i mikrostruktury półfabrykatów wypalonych na biskwit odpowiedzialne są przede wszystkim przemiany zachodzące w minerałach ilastych podczas obróbki termicznej (porządkowanie struktury metakaolinitu i powstawanie porowatej fazy spinelowej), jak również mechanizm koalescencji porów otwartych prowadzący do ich łączenia się i powiększenia wymiarów.

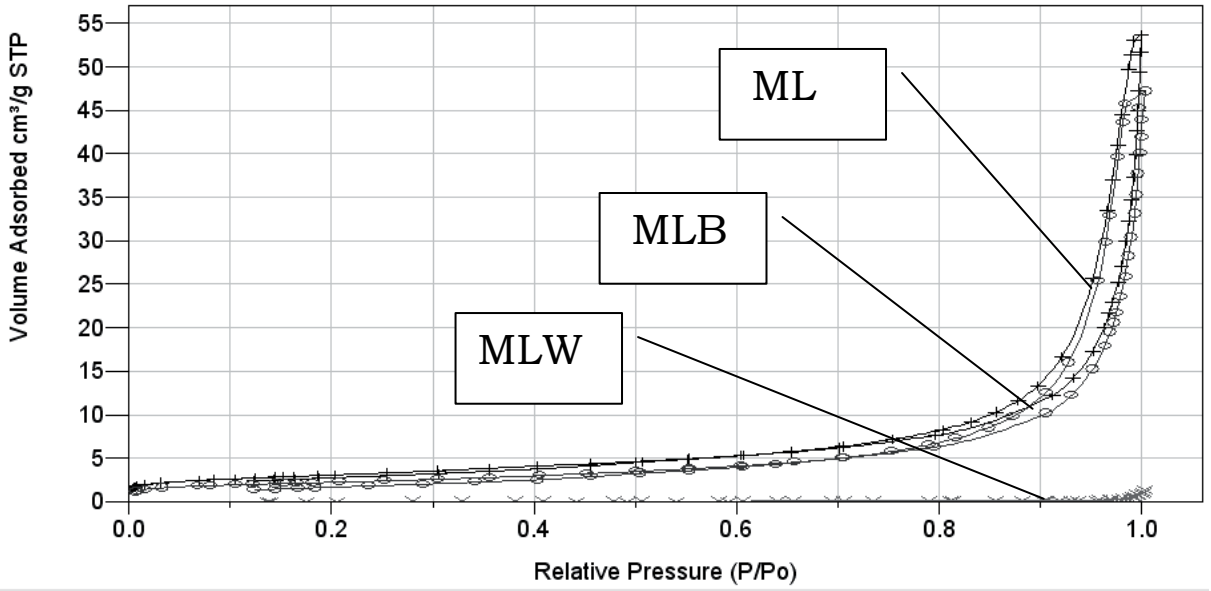
Próbki wyrobów wypalonych w temperaturze 1250°C charakteryzuje wysoki stopień zagęszczenia mikrostruktury. Jak wykazały badania, po wypaleniu w tej temperaturze wzrosła ich gęstość względna i pozorna oraz gwałtownie spadła powierzchnia właściwa. W mikrostrukturach wypalonych wyrobów, formowanych obydwoma metodami następuje niemal

całkowita eliminacja mezoporów, a objętości makroporów ulegają zdecydowanemu zmniejszeniu (Tabela 1).

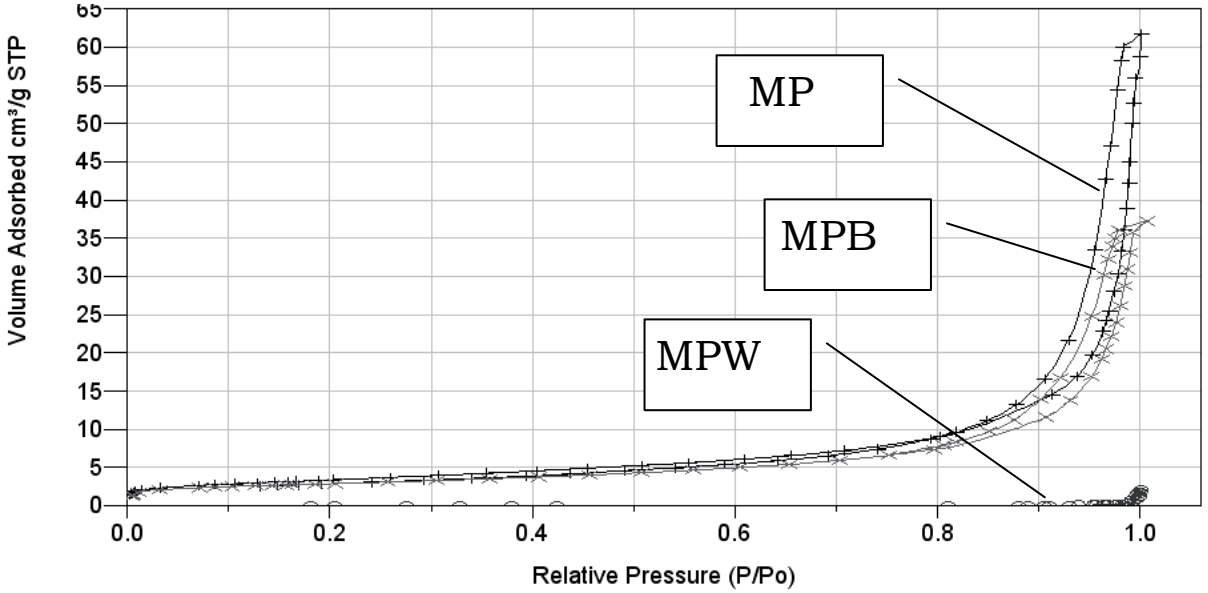
W przypadku wyrobu uformowanego z masy lejnej, różniczkowa krzywa rozkładu wielkości porów charakteryzuje się wąskim, jednomodalnym przebiegiem. Dominującą populację stanowią pory o średnicach od 0,5 do 2 μm. Ich wymiary są więc większe niż w wyrobie uformowanym i półfabrykacie wypalonym na biskwit. (Rys. 6). Obserwowany rozrost wymiarów porów w wypalonej próbce należy wiązać z nierównomiernym zagęszczeniem wyrobu już na etapie formowania. Postępująca ewolucja mikrostruktury przy udziale fazy ciekłej prowadzi do szybszego zaniku porów w obszarach gęściej upakowanych, rozrostu porów pomiędzy nimi, a także zamykania się ich i tworzenia porów o charakterze zamkniętym. Mikrostruktury próbek wyrobów wypalonych w temperaturze 1250°C przedstawiają mikrofotografie SEM na Rys. 8c i 9c.

Większy stopień zagęszczenia mikrostruktury obserwowany jest w wypalonej próbce wyrobu uformowanego z masy plastycznej. Całkowita objętość porów jest dwukrotnie mniejsza. Krzywa rozkładu wielkości porów ma przebieg dwumodalny i świadczy o obecności szerszej populacji porów. Ich średnice posiadają wymiary od 0,1 do 0,8 μm; są więc mniejsze od porów obecnych w próbce wypalonego wyrobu, uformowanego z masy lejnej (Rys. 7). Należy sądzić, że bardziej równomierne zagęszczenie wyrobu na etapie formowania, spowodowało łatwiejszą eliminację porów w procesie spiekania z udziałem fazy ciekłej i w konsekwencji zmniejszanie się ich rozmiarów.

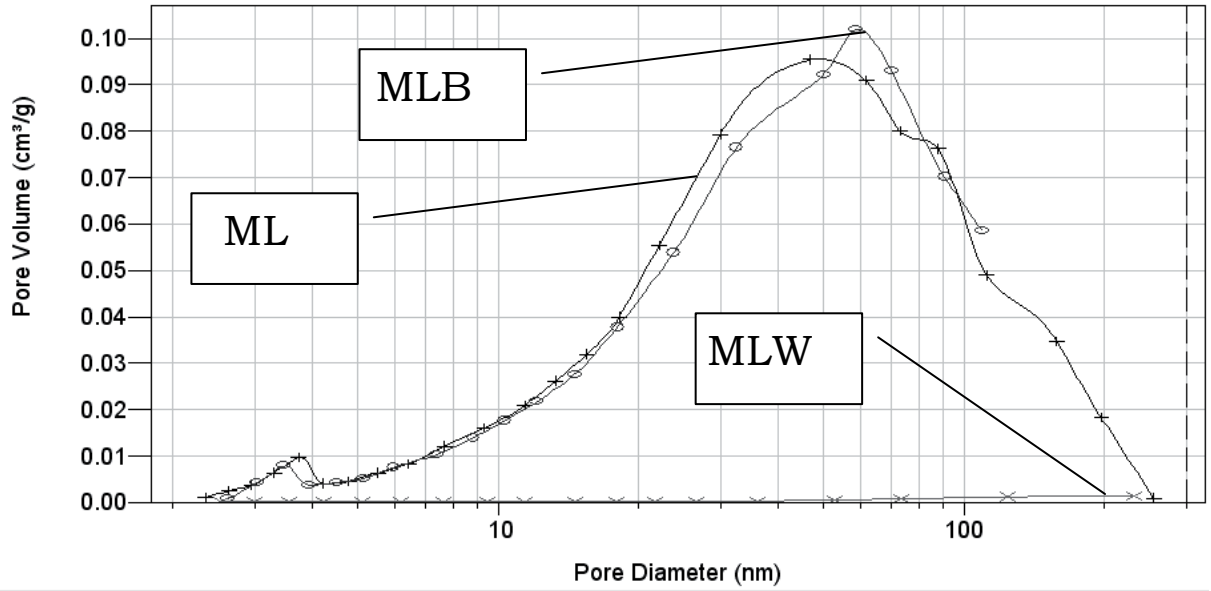
Przedstawiona analiza wyników badań upoważnia do stwierdzenia, że mikrostruktury wyrobów, zarówno uformowanych jak i półfabrykatów wypalonych w temperaturze 820°C oraz wypalonych „na ostro" w temperaturze 1250°C,



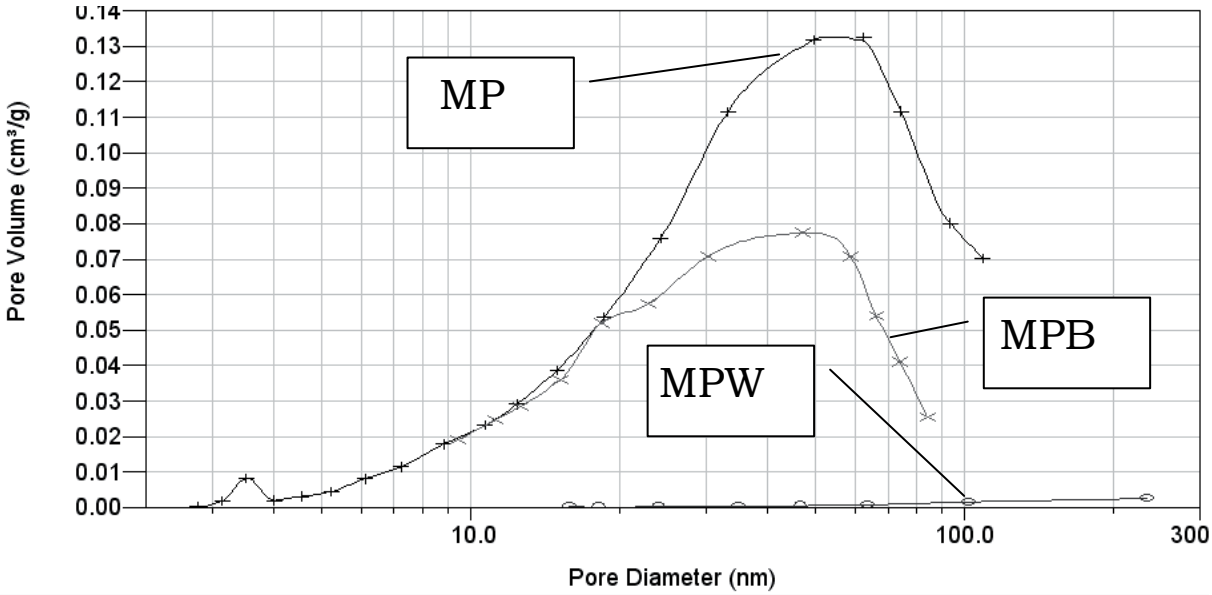
Rys. 2. Izotermy adsorpcji-desorpcji azotu w próbkach ML, MLB, MLW.
Fig. 2. Adsorption-desorption isoterms of nitrogen for the ML, MLB, MLW samples.



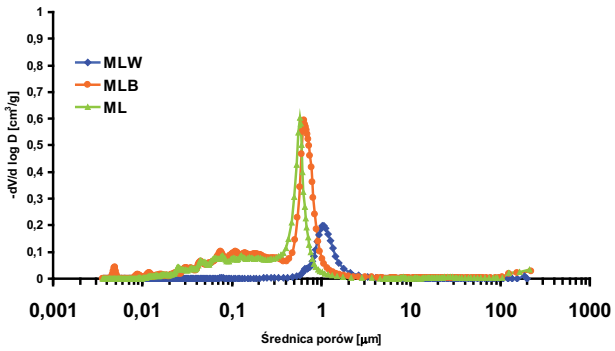
Rys. 3. Izotermy adsorpcji azotu w próbkach MP, MPB, MPW.
Fig. 3. Adsorption-desorption isoterms of nitrogen for the MP, MPB, MPW samples.



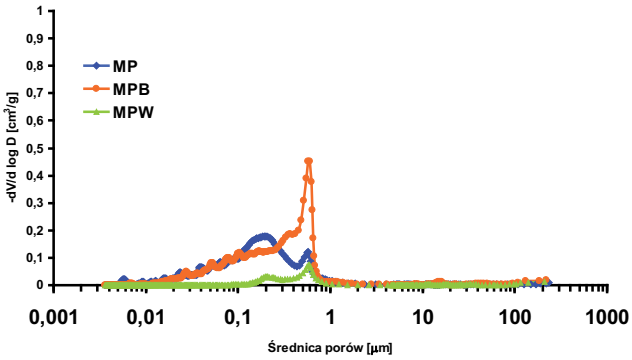
Rys. 4. Rozkłady wielkości mezoporów w próbkach ML, MLB, MLW obliczone wg metody BJH.
Fig. 4. Mezopore size distributions for the ML, MLB, MLW samples calculated according to the BJH method.



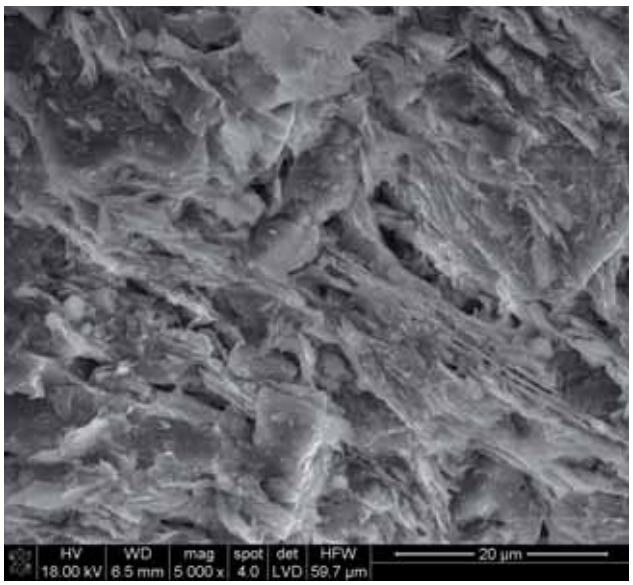
Rys. 5. Rozkład wielkości mezoporów w próbkach MP, MPB, MPW obliczone wg metody BJH.
Fig. 5. Mezopore size distributions for the MP, MPB, MPW samples calculated according to the BJH method.



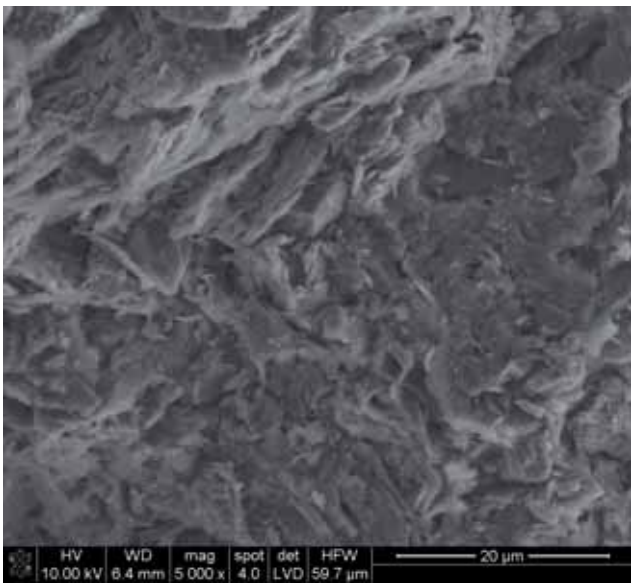
Rys. 6. Rozkład wielkości porów w próbkach ML, MLB i MLW.
Fig. 6. Pore size distribution curves of the ML, MLB and MLW samples.



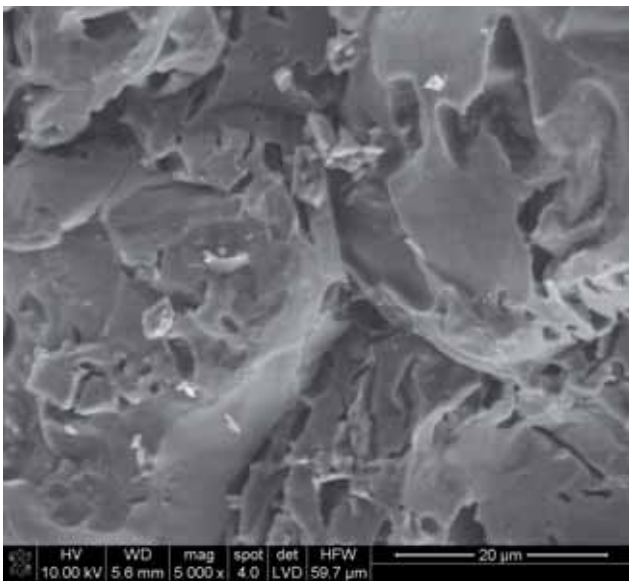
Rys. 7. Rozkład wielkości porów w próbkach MP, MPB i MPW.
Fig. 7. Pore size distribution curves of the MP, MPB and MPW samples.



a)

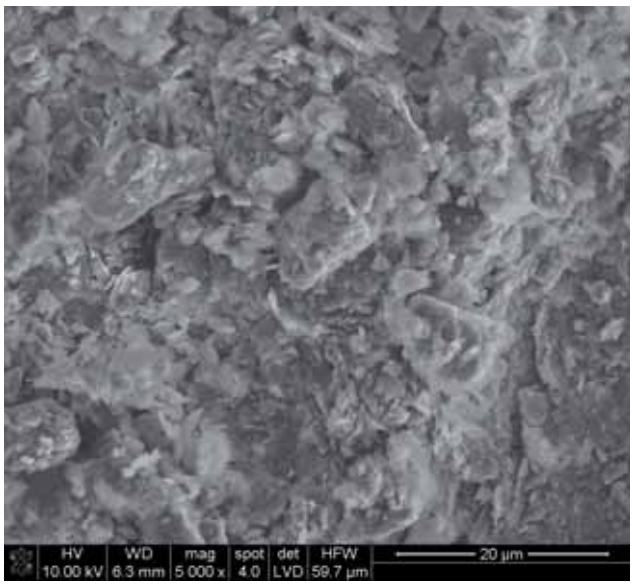


b)

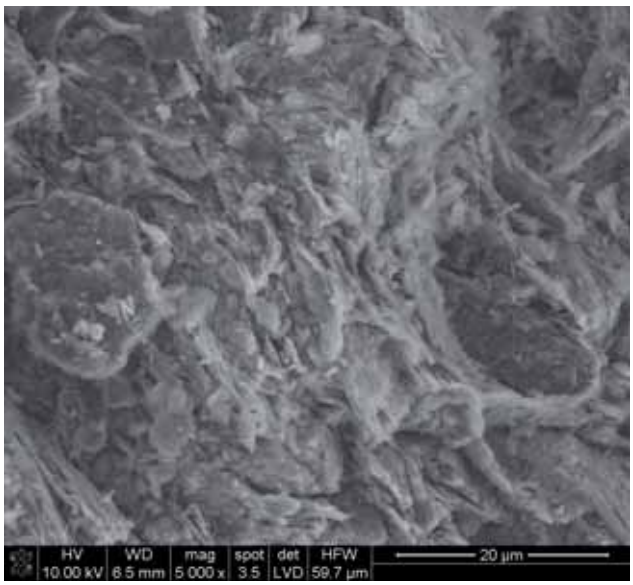


c)

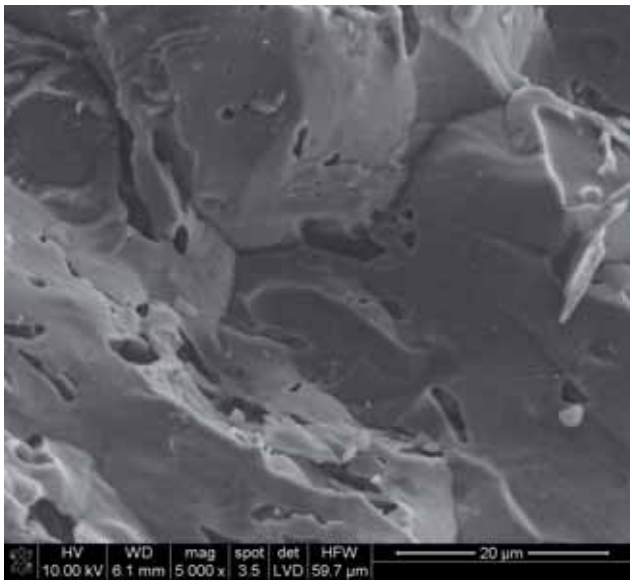
Rys. 8. Mikrostruktura próbek: a) ML, b) MLB i c) MLW.
Fig. 8. Microstructure of the samples: a) ML, b) MLB and c) MLW.



a)



b)



c)

Rys. 9. Mikrostruktura próbek: a) MP, b) MPB i c) MPW.
Fig. 9. Microstructure of the samples: a) MP, b) MPB and c) MPW.

zależą od zastosowanej metody formowania. Objętość, rodzaj i rozkład wielkości porów w wyrobach uformowanych są prekursorami mikrostruktur wyrobów wypalonych „na biskwit" oraz „na ostro".

4. Podsumowanie

Przeprowadzone badania wykazały, że zagęszczenie wyrobów kamionkowych, ich mikrostruktura oraz porowatość są odmienne dla różnych metod formowania. Porowatość wyrobów uformowanych tworzą dwie kategorie porów: mezopory o wymiarach średnic > 0,1 μm oraz makropory o wymiarach < 0,1 μm.

W wyrobie odlewanym w formie gipsowej, stwierdzono większą porowatość całkowitą, mniejszą gęstość względną, a także większą (o ok. 30 %) całkowitą objętość porów. Mezopory stanowią blisko połowę objętości wszystkich porów, a wymiary ich mieszczą się w zakresie średnic od 0,02 do 0,1 μm. Makropory wyróżniają się obecnością dominującej populacji o wymiarach średnic od 0,1 do 1,0 μm. Objętość większych od 1,0 μm makroporów wynosi ok.10 %. Zwraca uwagę warstwowy układ elementów mikrostruktury wyrobu uformowanego tą metodą oraz obecność obszarów różniących się stopniem zagęszczenia. Tworzą ją bardziej zagęszczone, sąsiadujące z sobą aglomeraty, różnej wielkości ziarna oraz obecne między nimi pory.

Natomiast wyrób uformowany na toczku z masy plastycznej charakteryzuje się odmienną mikrostrukturą, odznaczającą się bardziej równomiernym zagęszczeniem. Objętość makroporów jest ok. 2-krotnie mniejsza, a różniczkowa krzywa ich rozkładu wykazuje łagodny, dwumodalny przebieg i wskazuje na bardziej równomierny rozkład porów w mikrostrukturze.

Niezależnie od metody formowania, w półfabrykatach wypalonych „na biskwit", stwierdzono wzrost porowatości i całkowitej objętości porów. W kategorii mezoporów nastąpiło zmniejszenie ich objętości, natomiast objętości makroporów wzrosły i powiększyły się również ich wymiary. Zmiany powyższe należy wiązać z przemianami zachodzącymi w surowcach ilastych podczas ogrzewania, powstawaniem nowych faz oraz zjawiskiem koalescencji porów.

W wypalonych „na ostro" wyrobach w temperaturze 1250°C stwierdzono wzrost stopnia zagęszczenia na podstawie znaczącego wzrostu gęstości względnej i pozornej, gwałtownego spadku powierzchni właściwej i objętości makroporów, oraz niemal całkowitej eliminacji mezoporów. W zależności od metody formowania wyrobów widoczne są istotne różnice mikrostruktur w zakresie makroporów.

W mikrostrukturze wyrobu uformowanego metodą odlewania, objętość makroporów jest 2-krotnie większa, a ich wymiary zwiększają się i wynoszą od 0,5 do 2 μm. Natomiast w przypadku wyrobu uformowanego na toczku z masy plastycznej, stwierdzono zarówno zmniejszenie się ich objętości, jak również zmniejszenie ich wymiarów, które wynoszą od 0,1 do 0,8 μm. Zmiany w mikrostrukturze wypalonych wyrobów związane są z przebiegiem procesów spiekania przy udziale fazy ciekłej. Zwraca uwagę obecność porowatości zamkniętej w spieczonych wyrobach.

Zatem, jak wykazano mikrostruktury wyrobów, zarówno uformowanych jak i półfabrykatów wypalonych w temperaturach 820°C oraz 1250°C, zależą od zastosowanej metody formowania. Objętości, rodzaj i rozkłady wielkości porów w wyrobach uformowanych są prekursorami mikrostruktur wyrobów wypalonych „na biskwit" oraz „na ostro".

Literatura

[1] Pampuch R., Haberko K., Kordek M.: Nauka o procesach ceramicznych, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, (1992).
[2] Lis J., Pampuch R.: Spiekanie, Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków, (2000).
[3] Nadachowski F. Jonas S., Wodnicka K.: Zarys ceramografii, Ceramika, 82, (2003).
[4] Bolewski A., Budkiewicz M., Wyszomirski P.: Surowce ceramiczne, Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa, (1991).
[5] Oczoś K.: Kształtowanie ceramicznych materiałów technicznych, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów, (1996).
[6] Wodnicka K.: Przemiany termiczne mas porcelanowych i fajansowych, Praca doktorska, Kraków, (1996).
[7] Wodnicka K., Gacki J.: „Tekstura i mikrostruktura ceramicznych płytek porowatych i spieczonych", Materiały Ceramiczne/Ceramic Materials, 1, (2009), 46-50.
[8] Zych Ł.: Formowanie i spiekanie nanometrycznego proszku tlenku cyrkonu, Praca doktorska, Kraków, (2006).
[9] Klinik J.: Tekstura porowatych ciał stałych, Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Ośrodek Edukacji Niestacjonarnej, Kraków, (2000).

♦

Received 21 June 2010; accepted 6 July 2010