

MATERIAŁY CERAMICZNE

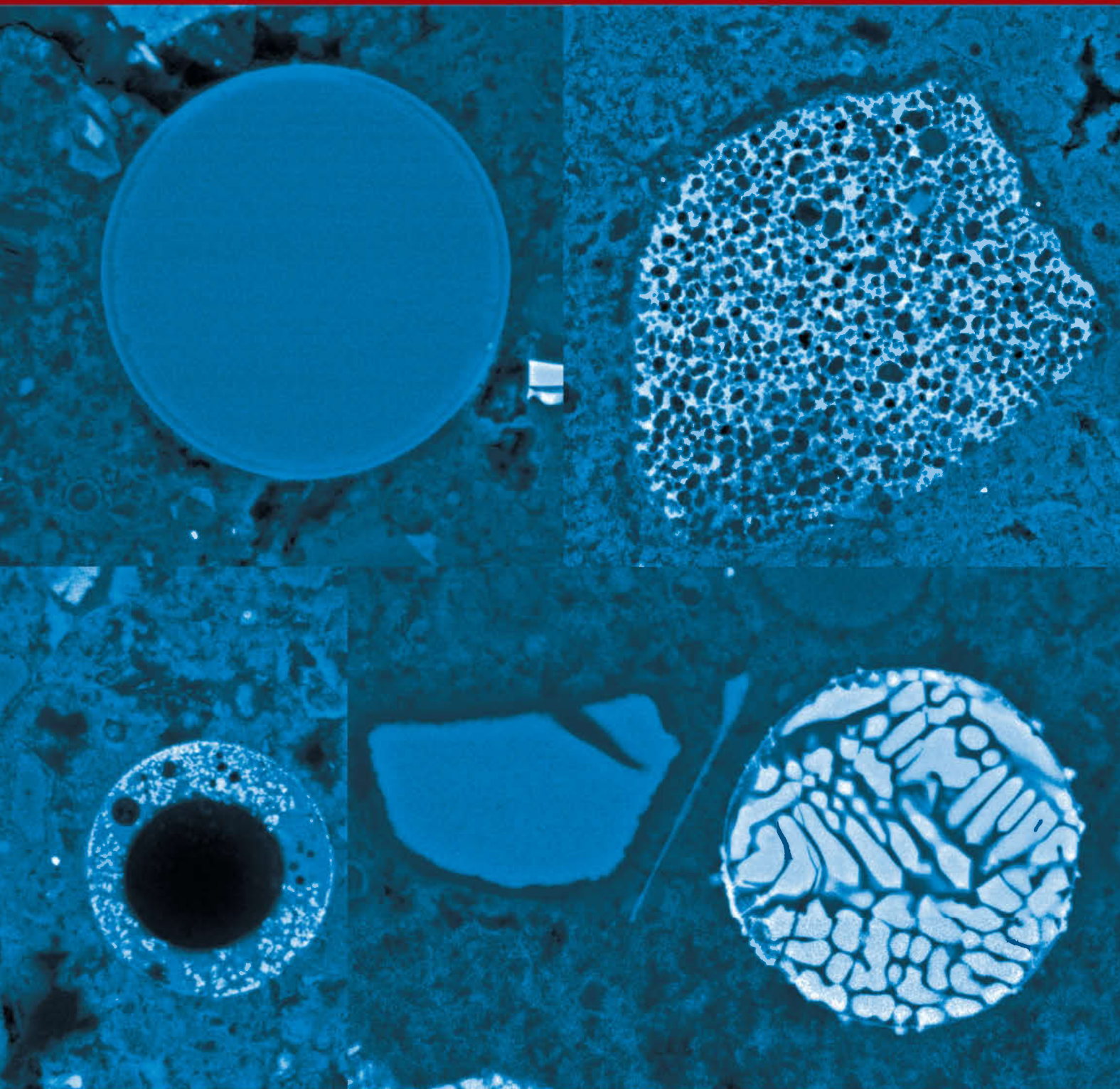
ISSN 1505-1269



CERAMIC MATERIALS

TOM 71 NR 1 ROK 2019

Kwartalnik naukowo-techniczny Polskiego Towarzystwa Ceramicznego / Scientific and Technological Journal of the Polish Ceramic Society



MATERIAŁY CERAMICZNE CERAMIC MATERIALS



kwartalnik naukowo-techniczny Polskiego Towarzystwa Ceramicznego
scientific and technological journal of the Polish Ceramic Society

tom 71, nr 1, rok 2019

ISSN 1505-1269

www.ptcer.pl/mccm

KOMITET REDAKCYJNY EDITORIAL BOARD

W. PYDA, AGH, Poland
Redaktor naczelny / Editor
pyda@agh.edu.pl

Z. PEDZICH, AGH, Poland
Sekretarz redakcji /
Editorial secretary
pedzich@agh.edu.pl

REDAKTORZY DZIAŁÓW DIVISION EDITORS

J. PARTYKA, AGH, Poland
Ceramika tradycyjna /
Traditional Ceramics

M. M. BUĆKO, AGH, Poland
Ceramika zaawansowana /
Advanced Ceramics

W. PICHÓR, AGH, Poland
Materiały budowlane /
Building Materials

Z. PĘDZICH, AGH, Poland
Materiały ogniotrwałe /
Refractories

I. WACŁAWSKA, AGH, Poland
Materiały szkliste /
Glass Materials

P. WYSZOMIRSKI, PWSZ, Poland
Surowce mineralne /
Raw Materials

RADA NAUKOWA SCIENTIFIC COMMITTEE

G. Baldi, Colorobbia, Italy
A. R. Boccaccini,
Imperial College, UK
J. Chevalier, INSA, France
D. Czekaj, PG, Poland
D. Dorosz, AGH, Poland
J. Dusza, IMO SAS, Slovakia

G. Fantozzi, INSA, France
K. Haberk, AGH, Poland
J.-H. Jeon, KIMS, Korea
F. Kern, US, Germany
A. Kielski, AGH, Poland
O. Krause, UK, Germany
J. Lis, AGH, Poland

T. Mantyla, TUT, Finland
L. Montanaro, POLITO, Italy
W. Mozgawa, AGH, Poland
A. Olszyna, PW, Poland
P. Palmero, POLITO, Italy
K. Pietrzak, ITME, Poland
E. Sanchez, ITC, Spain

J. Siwiec, ZM Ropczyce, Poland
M. Szafran, PW, Poland
J. Szépvölgyi, UP, Hungary
A. Volceanov, UPB, Romania
J. Wojsa, IMO Gliwice, Poland
Ch. Zhang, NPU, China

Kwartalnik „Materiały Ceramiczne /Ceramic Materials/” udostępnia swoje łamy do prezentowania wyników oryginalnych badań dotyczących wytwarzania, budowy i właściwości materiałów ceramicznych, kompozytów z fazami ceramicznymi i szkieł. Publikowane są artykuły o charakterze eksperymentalnym i technologicznym, które dotyczą wszystkich zagadnień naukowych i inżynierskich związanych ze wskazaną grupą materiałów. Szczególnie pozytywnie widziane są artykuły pokazujące zastosowanie nauki o materiałach i inżynierii materiałowej w rozwoju zaawansowanej ceramiki i materiałów skojarzonych, prowadzące do poprawy ich jakości, niezawodności i inżynierskiego potencjału. Odpowiednie procedury recenzowania zapewniają utrzymanie wysokiego standardu wartości naukowej prac.

The “Materiały Ceramiczne /Ceramic Materials/” quarterly provides its services to present the results of original research on the manufacturing, structure and properties of ceramic materials, composites with ceramic phases, and glasses. Papers of experimental and technological nature are published, which cover all scientific and engineering issues related to the indicated group of materials. Manuscripts showing the application of materials science and materials engineering in the development of advanced ceramics and associated materials, leading to improvement of their quality, reliability and engineering potential, are particularly positively seen. Appropriate reviewing procedures ensure that the high scientific value of the work is maintained.

Wydawca / Publisher
Polskie Towarzystwo Ceramiczne
al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

Adres redakcji / Editorial Office Address
al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
sekretariat@ptcer.pl tel.: 12 617 46 14

Wydawnictwo Naukowe AKAPIT
ul. Komandosów 11/29, 30-334 Kraków
tel. 608 024 572
wn@akapit.krakow.pl

Redaktor j. pol.: E. Kaletka
Redaktor j. ang.: L. Bluszczyk

© Polskie Towarzystwo Ceramiczne
Prenumerata roczna – 80,00 zł + 5% VAT
Cena jednego egzemplarza – 20 zł + 5% VAT
Nakład 500 egz.

Skład: Studio et cura
pracownia@studioetcura.pl

Artykuły naukowe zamieszczane w „Materiałach Ceramicznych” są recenzowane. Artykułów niezamówionych Redakcja nie zwraca. Redakcja nie odpowiada za treść ogłoszeń reklamowych.

Czasopismo „Materiały Ceramiczne /Ceramic Materials/” jest wydawane z największą starannością. Pomimo tego autorzy, redaktorzy i wydawca nie gwarantują, że informacje w nim zawarte, łącznie z tym zeszytem, są wolne od błędów. Czytelnikom doradza się, aby mieli na uwadze to, że stwierdzenia, wyniki, ilustracje, szczegóły proceduralne lub inne elementy artykułów mogą być nieumyślnie niedokładne. Drukowana wersja czasopisma jest wersją główną. Elektroniczna kopia czasopisma dostępna jest na stronie www.ptcer.pl/mccm/pl/informacje.

Articles published in “Ceramic Materials” are reviewed. Editorial Office won't return unordered articles. Editorial Office isn't responsible for the content of advertisements.

The journal “Materiały Ceramiczne /Ceramic Materials/” is carefully produced. Nevertheless, authors, editors, and publisher do not warrant the information contained in this journal, including this copy, to be free of errors. Readers are advised to keep in mind that statements, data, illustrations, procedural details or other items may inadvertently be inaccurate. An electronic copy of the journal is available at www.ptcer.pl/mccm/pl/informacje.

Spis treści Table of contents

- 3 WIESŁAWA NOCUŃ-WCZELIK, JOANNA WIŚNIEWSKA,
PAWEŁ MURZYN, EWA KAPELUSZNA,
BARBARA TRYBALSKA, GRZEGORZ MALATA
**Mikrostruktura i skład fazowy
starych zaczynów cementowych**
Microstructure and phase composition of old
cement pastes
- 17 IWONA KAROŃ, MARTA RADECKA
**Właściwości strukturalne, optyczne i elektrycz-
ne TiO_2 modyfikowanego Fe_2O_3**
Structural, optical and electrical properties of TiO_2
modified with Fe_2O_3
- 25 MAGDALENA STAN, KAMIL WOJCIECHOWSKI,
RADOSŁAW LACH, JAKUB HABERKO,
MIROSŁAW M. BUĆKO
**Otrzymywanie granatu itrowo-glinowego me-
todą spiekania reakcyjnego z wykorzystaniem
zarodkowania heterogenicznego**
Preparation of yttrium aluminium garnet (YAG) via
reactive sintering using heterogeneous nucleation
- 36 GRZEGORZ WÓJCIK, OSKAR MORACZYŃSKI,
BARBARA KUCHARSKA
**Cechy mikrostruktury i właściwości narzędzi
grawerskich z węgla wolframu**
Features of the microstructure and properties of
tungsten carbide engraving tools
- 45 EWELINA TKACZEWSKA, MARCIN SMARUŃ
**Wpływ temperatury i dodatku popiołu lotnego
krzemionkowego na proces hydratacji i właści-
wości cementu**
Influence of temperature and addition of silica fly
ash on hydration process and cement properties
- 61 WOJCIECH WONS, PAWEŁ MURZYN,
KORNELIA WIŚNIEWSKA
**Badanie wpływu rodzaju, ilości i uziarnienia do-
datków poryzujących na szybkość suszenia mas
ceramicznych z ich udziałem**
Investigation on the influence of the type, quan-
tity and granulation of pore forming additives on
the drying speed of ceramic masses with their
participation
- 71 ANNA PODDĘBNIAK
**Opracowanie nowej gamy płytek o wysokiej
odporności na ścieranie z wykorzystaniem inno-
wacyjnego systemu barwienia masy**
Development of a new series of high abrasion
resistant tiles with the use of an innovative body
colouring system
- 79 MACIEJ PAWLIK
**Opracowanie nowej gamy płytek wielkoforma-
towych z wykorzystaniem walcowego procesu
prasowania**
Development of the new series of the large-
format tiles with the use of the rolling pressing
process



Mikrostruktura i skład fazowy starych zaczynów cementowych

Microstructure and phase composition of old cement pastes

**Wiesława Nocuń-Wczelik, Joanna Wiśniewska, Paweł Murzyn,
Ewa Kapelusznia, Barbara Trybalska, Grzegorz Malata**

AGH University of Science and Technology, Faculty of Materials Science and Ceramics,
al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

*e-mail: wiesia@agh.edu.pl

STRESZCZENIE

Badania zaczynów i zapraw dojrzewających przez wiele lat są istotne z tej przyczyny, że zachodzące w długiej perspektywie czasowej zmiany składu i struktury pod działaniem wielu czynników zewnętrznych i wewnętrznych stanowią potencjalne zagrożenie dla trwałości obiektów budowlanych, których czas życia jest określany na ogół na 50-100 lat.

W pracy porównano skład fazowy i mikrostrukturę zaczynów cementowych i belitowych dojrzewających 13-40 lat. Wykorzystano następujące techniki badawcze: rentgenowską analizę dyfraktometryczną (XRD), termiczną analizę różnicową z termogravimetrią i analizą gazów (DTA, TG, DTG, EGA), elektronową mikroskopię skaningową (SEM), mikroanalizę rentgenowską (EDS), analizę metodą elektronów wstecznie rozproszonych (BSE). Prześlędzono zmiany zawartości wodorotlenku wapnia i stopnia karbonatyzacji w funkcji składu wyjściowych faz bezwodnych. Wskazano na wiele podobieństw łączących zaczyny cementowe („młodsze”) i zaczyn belitowy („starszy”).

SŁOWA KLUCZOWE: stary zaczyn cementowy, karbonatyzacja portlandytu, węglany wapnia, mikrostruktura

ABSTRACT

Investigations of pastes and mortars stored for many years are important due to the fact that long-term changes in composition and structure under the action of many external and internal factors pose a potent threat to the durability of building objects whose life time is usually defined as 50-100 years.

In this work, comparative studies of the phase composition and microstructure of cement and belite pastes maturing for 13 and 40 years respectively were carried out. The following techniques were applied: X-Ray diffraction (XRD), differential thermal analysis with thermogravimetric and evolved gas analyses (DTA, TG, DTG, EGA), scanning electron microscopy (SEM) and backscatter electrons imaging (BSE) with energy dispersive analysis (EDS). Changes of calcium hydroxide content and degree of carbonation were investigated as a function of the initial unhydrous phase composition. Many similarities between the cement pastes (“younger”) and belite paste (“older”) were indicated.

KEYWORDS: Old cement paste, Carbonation of portlandite, Calcium carbonate, Microstructure

1. Wprowadzenie

Badania procesu hydratacji materiałów cementowych przeprowadzane są na ogół po stosunkowo krótkim czasie dojrzewania. W przypadku badań właściwości standardowych jest to okres 28-dniowy; niektóre przepisy dotyczące oceny trwałości obejmują 3-letni czas kondycjonowania próbek. Badania odnoszące się do materiałów dojrzewających przez wiele lat towarzyszą na ogół ekspertyzom związanym z potencjalnym zagro-

1. Introduction

The studies of cementitious materials hydration are usually carried out after a relatively short maturing time. In the case of a standard test time, a period of 28 days is taken into account; some rules relating to the evaluation of durability cover a 3-year curing time. Material research after many years of storage is carried out as part of expert activities related to the potential danger of building disasters; sometimes they have a cognitive

żeniem katastrofami budowlanymi; czasami przeprowadzane są ze względów poznawczych, jeżeli można pozyskać próbki. Badania mogą mieć na celu ocenę stanu konstrukcji oraz wskazanie sposobu ewentualnej konserwacji. Ocena taka jest szczególnie ważna w przypadku betonowych zabezpieczeń składowisk materiałów radioaktywnych.

Chociaż publikacje na ten temat pojawiają się sporadycznie, to wynikające z nich wnioski mogą stanowić cenne wskazówki dla współczesnych technologów, ponieważ czas życia budowli wznoszonych obecnie powinien wynosić kilkadziesiąt lat, a budowle związane z energetyką jądrową powinny być szczególnie trwałe.

Artykuły dotyczące badań starych zaczynów, zapraw i betonów pojawiały się od dawna. W 1996 roku Jarmontowicz oraz Krzywobłocka-Laurow opublikowały pracę na temat składu zapraw w murach obronnych Starego Miasta w Warszawie [1]. Wyniki badań fizykochemicznych posłużyły do odtworzenia technologii zapraw na potrzeby prac konserwatorskich.

W pierwszej dekadzie XXI w. można odnotować kilka prac, które dotyczyły budowli, a także materiałów, które można uznać za prekursory współczesnego cementu, to znaczy wapna hydraulicznego i cementu romańskiego [2-4].

W 2010 roku ukazał się artykuł autorstwa Taylora, Richardsona i Brydsona [5] dotyczący składu i mikrostruktury 20-letnich zaczynów cementowych z dodatkami różnych ilości żużla wielkopiecowego, nawiązujący do pracy wcześniejszej poświęconej tym samym, ale „młodszym” materiałom [6]. W pracach tych wskazano na znaczny postęp przereagowania faz klinkierowych i żużla wraz z upływem czasu; karbonatyzacja badanych zaczynów była słabo zaawansowana. W tym samym roku Józwiak-Niedźwiedzka i Tucholski [7] opisali mikrostrukturę stuletniego betonu z wiaduktu zbudowanego na początku XX wieku.

W 2012 roku opublikowany został artykuł Wanga, Fenga i Yana [8] dotyczący mikrostruktury 4-letniego zaczynu cementowego z dodatkiem popiołu lotnego. Autorzy wskazali na znaczny postęp reakcji pucolanowej, jednakże hydratacja popiołu przebiegała wolno.

W 2014 roku ukazał się artykuł autorstwa Geng, Taylora, Bae i innych [9] dotyczący charakterystyki 50-letniego zaczynu alitowego. Na potrzeby tego artykułu przeprowadzono wiele badań, które wskazywały na prawie całkowite przereagowanie alitu, brak karbonatyzacji jednocześnie ze znaczącym udziałem portlandytu i typową morfologię uwodnionych krzemianów wapnia: włóknistego produktu zewnętrznego oraz gęsto upakowanego, złożonego z drobnych ziarenek produktu wewnętrznego. W tym samym roku ukazał się także artykuł dotyczący badań stuletniego betonowego mostu

character, when material samples are available. The examinations aimed at assessing the condition of the building's structure allow to indicate the way of restoration. The evaluation of the condition of building structure is important particularly in the case of concrete encapsulation of radioactive materials.

Although the published works concerning this problem appear sporadically, the resulting conclusions can constitute a significant base for modern specialists, because the lifetime of structures built up nowadays should be several dozen years, and the structures involved with the nuclear energy production should be particularly durable.

The reports dealing with the testing of old pastes, mortars and concretes have been published for a long time. In 1996 Jarmontowicz and Krzywobłocka-Laurow published a work related to the composition of mortars in the defensive walls of the Old Town in Warsaw [1]. The results of physicochemical tests were used to reconstruct the mortar technology for the needs of restoration works.

During the first decade of the 21st century, a few works could be noted that concerned constructions, as well as materials that can be considered as precursors of contemporary cements, i.e. hydraulic lime and Roman cement [2-4].

In 2010, Taylor, Richardson and Brydson [5] presented the work in which they characterized the composition and microstructure of 20-year-old pastes of cement and blast furnace slag, related to the earlier report devoted to the same but younger materials [6]. In these works, the authors pointed out a substantial increase of cement clinker phases and slag hydration degree with time; the carbonation of the pastes was poorly advanced. In the same year, Józwiak-Niedźwiedzka and Tucholski [7] described the microstructure of 100-year-old concrete from a viaduct built at the beginning of 20th century.

In 2012, Wang, Feng and Yan [8] presented a report regarding the microstructure of 4-year-old hardened cement-fly ash paste. The significant progress of pozzolanic reaction was pointed out, however, fly ash hydration was slow.

In 2014, Geng, Taylor, Bae and others [9] presented the characteristics of 50-year-old alite paste. Many experiments performed in this project revealed almost completed hydration of alite with no carbonation and simultaneous high portlandite content. The morphology of calcium silicate hydrates was typical: a fibrous outer product and a densely packed inner product composed of small grains. In the same year, the results related to the investigations of a 100-year-old concrete bridge in Lublin were reported by Karaś and Klimek

w Lublinie, autorstwa Karasia i Klimek [10], w którym potwierdzono bardzo dobrą kondycję tej budowli oraz praca dotyczący 11-letnich zaczynów wykonanych z białego cementu z różnymi domieszkami autorstwa Qiu i innych [11]. Po upływie 11 lat zaczyny zawierały takie same fazy, tj. portlandyt, uwodnione krzemiany wapnia oraz siarczanoglinian wapnia – ettringit. Zaczyn z domieszką chlorku wapnia zawierał mniej wodorotlenku wapnia, ale dodatkowo występowała w nim sól Friedela.

Podczas konferencji poświęconej drogom betonowych, w referacie dotyczącym 80-letniej autostrady betonowej Kurdowski stwierdził, że mimo upływu czasu nawierzchnia tej drogi nie wykazuje śladów korozji chlorkowej ani rys, otulina zaczynowa charakteryzuje się małym stopniem porowatości, a kruszywo bazaltowe cechuje się dużą wytrzymałością oraz niewielką ścieralnością [12]. Przyczyną utrzymania dużej wytrzymałości oraz trwałości nawierzchni betonowej w trakcie 80-letniej eksploatacji jest, według autora cytowanej pracy, zastosowanie cementu bogatego w belit oraz brownmilleryt.

Podsumowując przedstawione dane można zauważyć, że ocena stanu materiałów cementopochodnych po wielu latach dojrzewania jest na ogół optymistyczna. Różnicowanie danych jest niewątpliwie pochodną różnej natury materiałów wyjściowych i różnych warunków dojrzewania („historia” materiału). Sytuując się w nurcie poruszonych problemów, w prezentowanej pracy zajęto się porównaniem składu fazowego i mikrostruktury zaczynów cementowych i belitowych dojrzewających odpowiednio 13 i 40 lat.

2. Część doświadczalna

2.1. Materiały

Badaniom poddano zaczyny sporządzone z cementu portlandzkiego CEM I 32,5N, cementu portlandzkiego popiołowego CEM II/B-V 32,5N (a więc zawierającego ponad 20% wagowych krzemionkowego popiołu lotnego) i syntetycznego belitu β -Ca₂SiO₄. Syntezę belitu przeprowadzono poprzez wypalanie w temperaturze 1500 °C mieszaniny stechiometrycznej żelu krzemionkowego i węgla wapnia (odczynniki chemicznie czyste). Stabilizację belitu osiągnięto poprzez wprowadzenie 1% K₂CrO₄.

Próbki, przygotowywane w postaci zaczynów o współczynniku wodno/spoiwowym wynoszącym 0,5, zamknięto w próbkach szklanych zamkniętych korkami gumowymi uszczelnionymi stearyną. Próbki przechowywano w laboratorium w temperaturze pokojowej: próbki cementów dojrzewały 13 lat, próbka belitu – 40 lat.

[10], in which the very good condition of this structure was found. A contribution concerning 11-year-old pastes produced from white cement with admixtures was published at the same time by Qiu and others [11]. After 11 years, the same products were found in all the samples: portlandite, calcium silicate hydrates and calcium sulfoaluminate – ettringite were. There was less calcium hydroxide in the paste with an admixture of calcium chloride, but additionally the Friedel's salt appeared in it.

During a conference devoted to concrete roads, in the contribution relating to the 80-year-old concrete highway, Kurdowski stated that despite of many years of exploitation, the pavement of this road showed neither symptoms of chloride corrosion nor scratches; the cement matrix reveals low porosity, and the basalt aggregate is characterized by high compressive strength and low abrasiveness [12]. The reason for maintaining high compressive strength and durability of the concrete pavement during the 80-year operation is, according to the author of the quoted work, the use of cement rich in belite and brownmillerite.

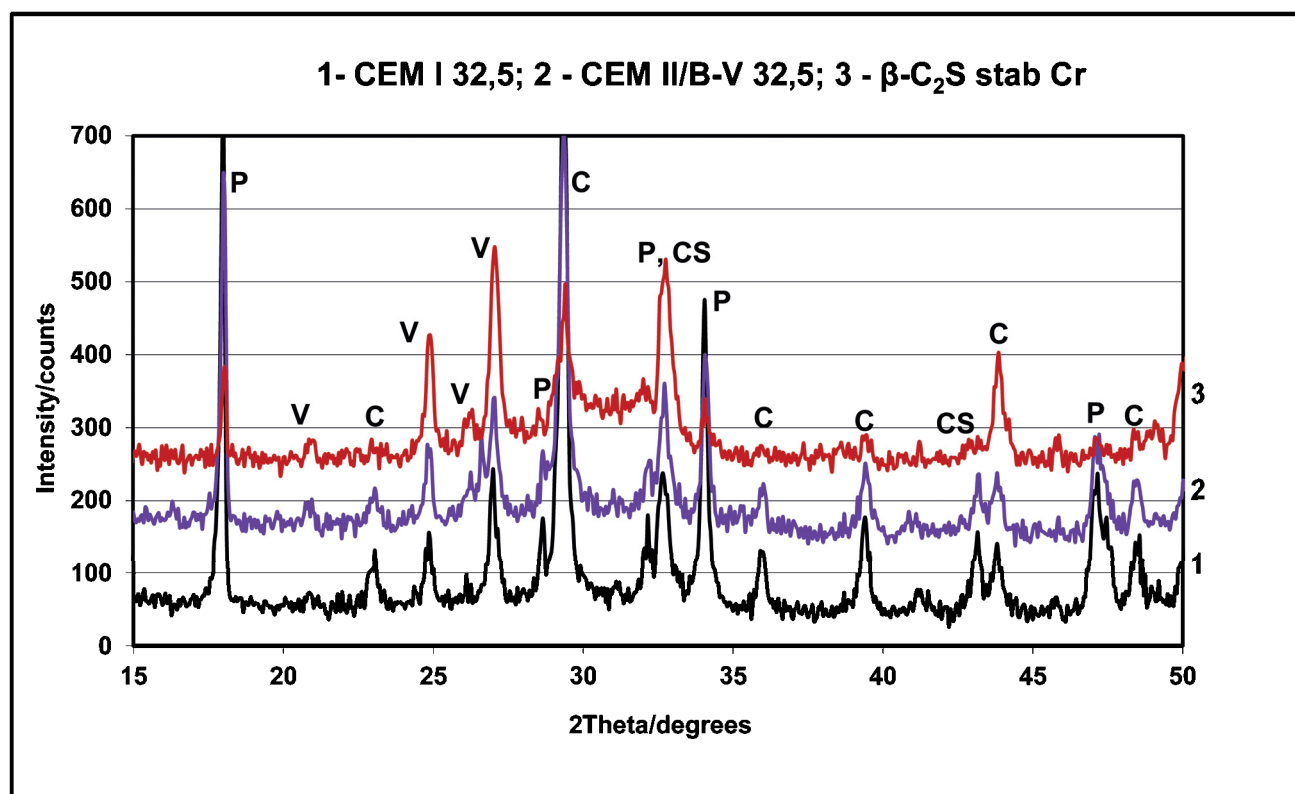
Summarizing the data presented above, it can be noted that the evaluation of the condition of cement-based material after many-year maturing is generally optimistic. The differentiation of the data is undoubtedly a derivative of different nature of initial materials and different curing conditions (“history” of the material). In the context of the discussed problems, the presented work deals with the comparison of the phase composition and microstructure of cement and belite pastes maturing respectively 13 and 40 years.

2. Experimental

2.1. Materials

The pastes were prepared using standard Portland cement CEM I 32,5N, the fly ash portland cement CEM II/B-V 32,5 N (according to the standard containing over 20 wt.% silica fly ash) and synthetic belite β -Ca₂SiO₄. The synthesis of the belite was done by heating a stoichiometric mixture of silica gel and calcium carbonate (chemically pure reagents) at 1500 °C. The stability of the belite was achieved by the addition of 1% K₂CrO₄.

The samples, prepared in the form of pastes with a water/binder coefficient of 0.5, were sealed in glass tubes closed with rubber stoppers sealed with stearin. The samples were stored in the laboratory at room temperature; cement samples matured for 13 years, a sample of belite – 40 years.



Rys. 1. Zestawienie dyfraktogramów próbek zaczynów z cementów i belitu dojrzewających odpowiednio 13 i 40 lat. Oznaczenia: P – portlandyt, C – kalcyt, V – wateryt, CS – pozostałości faz krzemianowych.

Fig. 1. XRD patterns of cement and belite pastes after maturation of 13 and 40 years, respectively. Notation: P – portlandite, C – calcite, V – vaterite, CS – residue of silicate phases.

2.2. Metody badań

Badaniom składu fazowego metodą dyfraktometrii rentgenowskiej i badaniom termoanalitycznym poddano starannie rozdrobione preparaty otrzymane w wyniku długotrwałego rozcierania z dodatkiem acetonu (który kilkakrotnie odparowywano) i suszenia w temperaturze 40 °C. Ta rutynowa preparatyka miała również na celu usunięcie resztkowej wody nie związanej chemicznie.

Okruchy stwardniałych zaczynów pobrane do badań mikroskopowych przygotowywano w sposób właściwy dla metody SEM (naparowanie materiałem przewodzącym) czy BSE (utwardzanie żywicą epoksydową – szlifowanie – polerowanie – naparowanie materiałem przewodzącym). Próbkę zaczynów badano za pomocą elektronowego mikroskopu wyposażonego w mikroanalityzator pozwalający na identyfikację składu chemicznego.

3. Wyniki badań

Wyniki analiz składu fazowego przeprowadzone metodą dyfraktometrii rentgenowskiej zestawiono na Rys. 1. Zaczyny wykazują obecność portlandytu, kalcytu, waterytu oraz szczątkowe ilości faz krzemianowych. Najwięcej waterytu jest w zaczynie belitowym.

2.2. Test methods

The phase composition of the pastes was investigated by X-ray diffraction and thermoanalytical techniques; the samples were prepared by fine grinding of hardened materials with acetone (which was a few times evaporated) and subsequent drying at 40 °C. This routine procedure aimed simultaneously in removal of residual water not chemically bound.

The pieces of hardened pastes were taken to the microscopic observations applying the adequate procedure for SEM (covering with conducting material) or BSE (hardening in epoxy resin with subsequent polishing, and then the covering with conducting material). The observed samples were simultaneously analyzed by means of an EDS microanalyzer allowing identification of the chemical composition.

3. Results

The results of phase composition studies determined by XRD are shown in Fig. 1. The following phases are present in the pastes: portlandite, calcite, vaterite and a small amount of residual calcium silicate. The belite paste reveals the highest vaterite content. In cement

Tabela 1. Zestawienie wyników badań termooanalitycznych.

Table 1. The results of TG measurements.

Wynik oznaczenia lub obliczeń / Effects of measurements or calculations	Materiał wyjściowy poddany hydratacji / Hydrated material		
	CEM I 32,5N R	CEM II/B-V 32,5N	$\beta - \text{Ca}_2\text{SiO}_4$
Dehydratacja C-S-H / Dehydration C-S-H [%]	8.1	9.9	6.7
Dehydratacja $\text{Ca}(\text{OH})_2$ / Dehydration $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [%]	2.8	1.8	2.6
Dekarbonatyzacja / Decarbonation [%]	16.8	12.4	15.2
Strata prażenia – suma / Loss on ignition [%]	27.8	24.1	26.0
Zawartość $\text{Ca}(\text{OH})_2$ / $\text{Ca}(\text{OH})_2$ content [%]	11.4	7.3	10.6
Zawartość CaCO_3 / CaCO_3 content [%]	38.3	28.2	34.5
Calculated carbonated CH / Obliczony skarbonatyzowany CH [%]	28.3	20.9	25.5
Hypothetical total released CH / Całkowity hipotetyczny uwolniony CH [%]	39.7	28.2	36.1
Degree of CH carbonation / Stopień karbonatyzacji CH [%]	71.3	74.1	70.7

W zaczynach cementowych przeważa kalcyt, ale jest też wateryt. Należy nadmienić, że faza ta nie jest na ogół wykrywana w badaniach dotyczących stosunkowo „młodych” zaczynów, chociaż w wielu pracach o charakterze podstawowym jest wymieniana jako tworzący się w pierwszej kolejności produkt karbonatyzacji [13, 14]. Zresztą, z punktu widzenia trwałości otuliny zaczynowej w betonie istotny jest sam fakt karbonatyzacji materiału, z uwagi na potencjalną depasywację stali zbrojenio-wej wskutek zmniejszenia pH resztkowej fazy ciekłej. Największą zawartość wodorotlenku wapnia wykazuje zaczyn sporządzony z cementu portlandzkiego; zaczyn z cementem popiołowym zawiera niewiele portlandytu, co jest skutkiem reakcji pucolanowej [12].

Wyniki badań metodą dyfraktometrii rentgenowskiej pozostają w bardzo dobrej zgodności z wynikami badań metodami termooanalitycznymi. Te ostatnie przedstawiono na Rys. 2-4 oraz w Tabeli 1, która zawiera wyniki obliczeń przeprowadzonych na podstawie oznaczeń ubytków masy w poszczególnych przedziałach temperatury w badaniach metodą termogravimetryczną.

Jak można zauważyć (Rys. 2-4), najbardziej wyraźny zapis zmian zachodzących podczas ogrzewania podają krzywe DTG, TG i EGA. W przypadku wszystkich badanych zaczynów wyróżnić można trzy etapy rozkładu termicznego. W zakresie temperatur do około 250 °C ma miejsce rozkład uwodnionych krzemianów wapnia, określanych jako tzw. fazy C-S-H, stanowiących

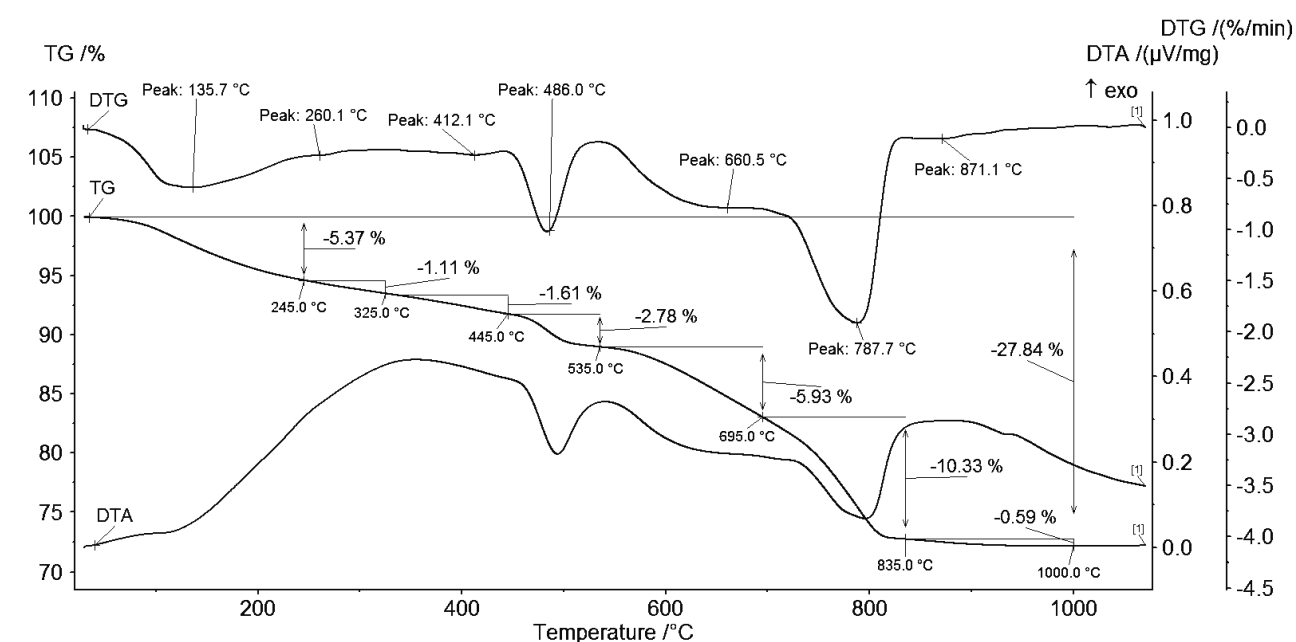
pastes, calcite is the prevailing carbonate component, but vaterite is also present. It should be mentioned that this phase is not generally detected when testing relatively “young” pastes, although in many basic research projects, vaterite is reported as the first product in the carbonation process [13, 14]. Anyway, from the point of view of the durability of the cementitious matrix in the concrete, the effect of carbonation itself is important because of the potential de-passivation of the reinforcing steel as a result of lowering the pH of the residual liquid phase. The highest level of calcium hydroxide is found in the neat paste of Portland cement; in the paste produced from cement with fly ash the content of portlandite is the lowest due to the pozzolanic reaction [12].

The XRD data are in good agreement with the results of thermoanalytic methods. The latter are shown in Figs. 2-4 and in Table 1, which contains the results of calculations made on the basis of mass loss determinations in individual temperature ranges in thermogravimetric studies.

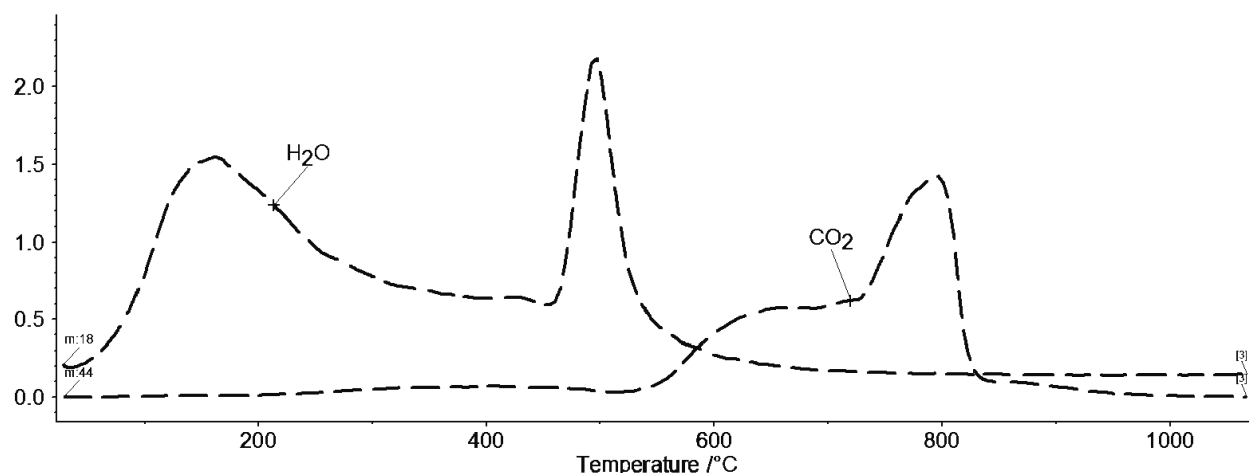
As can be seen (Figs. 2-4), the DTG, TG and EGA curves give the most clear notation of changes occurring during heating. For all samples, three stages of thermal decomposition can be distinguished. In the temperature range up to ca. 250 °C, the dehydration of calcium silicate hydrates, so-called C-S-H phase, being the main hydration product, takes place. In the case of

podstawowy produkt hydratacji faz krzemianowych. W przypadku zaczynów sporządzonych z cementów i zaczynu belitowego kontynuacja wygrzewania przynosi nieznaczne, ciągłe zmiany masy próbek połączone z wydzielaniem pary wodnej aż do zakresu temperatury około 400-500 °C, który odznacza się znacznym ubytkiem masy, spowodowanym dehydratacją wodorotlenku wapnia. Dalsze wygrzewanie prowadzi do dekarbonatyzacji zaczynów, przebiegającej dwuetapowo, co ilustrują krzywe DTG i EGA. Pierwszy etap, związany prawdopodobnie z rozkładem waterytu ma w przypadku cementów przebieg bardziej „łagodny”. Efekt ten jest bardzo wyraźnie wyodrębniony w przypadku starego

either cement or belite paste the continuous heating brings about some continuous weak weight loss, accompanied by the water vapour release until the temperature range 400-500 °C, in which the rapid weight loss attributed to the calcium hydroxide decomposition occurs. Further heating leads to the decarbonation of pastes in two steps, as it is illustrated on DTG and EGA curves. The first one, which is attributed to the decomposition of vaterite, has a more moderate occurrence in the case of cement pastes. On the other hand, this effect is clearly separated and sharp for the belite paste, where the peak attributed to calcite is significantly weaker. This second “calcite” step occurs



a)

QMID *10⁻⁹ /A

b)

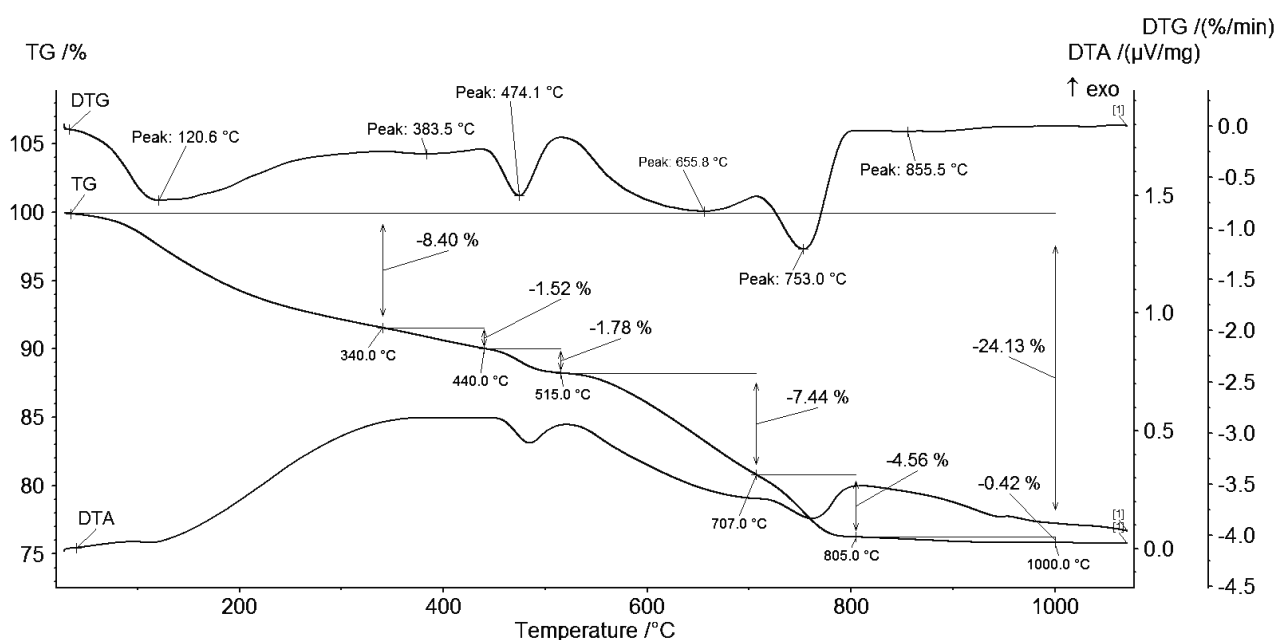
Rys. 2. Zestawienie krzywych: a) DTA, TG i DTG, b) EGA dla zaczynu z cementu portlandzkiego CEM I 32,5N po 13 latach dojrzewania.
Fig. 2. DTA, TG, DTG (a), and EGA (b) curves for the Portland cement CEM I 32,5N paste after 13-year maturing.

zaczynu belitowego, w którym udział kalcytu jest znacznie mniejszy. Drugi etap, związany z rozkładem kalcytu, obrazowany jest poprzez ostry pik w zakresie temperatur około 750-790 °C. Nie stwierdza się opisywanego w literaturze [14, 15] przejścia wateryt-kalcyt.

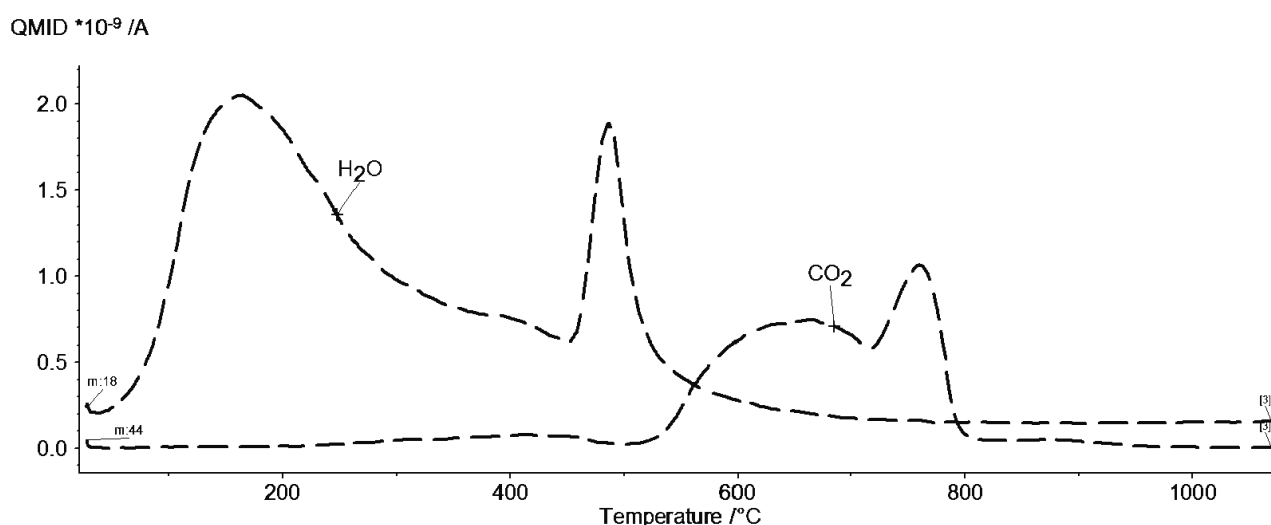
Na podstawie oznaczonych w poszczególnych przedziałach ubytków masy dokonano oszacowania ilości wodorotlenku wapnia pozostałego w zaczynach i węglanu wapnia (Tabela 1). Wynik określający zawartość węglanu wapnia posłużył do oceny hipotetycznej ilości wodorotlenku wapnia uwolnionego z wyjściowego materiału wskutek hydratacji, a następnie skarbonatyzowanego. Biorąc pod uwagę hipotetyczną, sumaryczną

as sharp peak in the temperature range 750-790 °C. The transformation vaterite-calcite described in some reports [14, 15] was not observed.

The amount of calcium hydroxide residue in the pastes, as well as the amount of calcium carbonate was evaluated basing upon the weight loss within the particular temperature ranges (Table 1). From the calculated calcium carbonate content, hypothetical calcium hydroxide was calculated, which is released from the initial material as a result of hydration and subsequently carbonated. Considering the hypothetical, total hydroxide content, the degree of carbonation of pastes was estimated.



a)



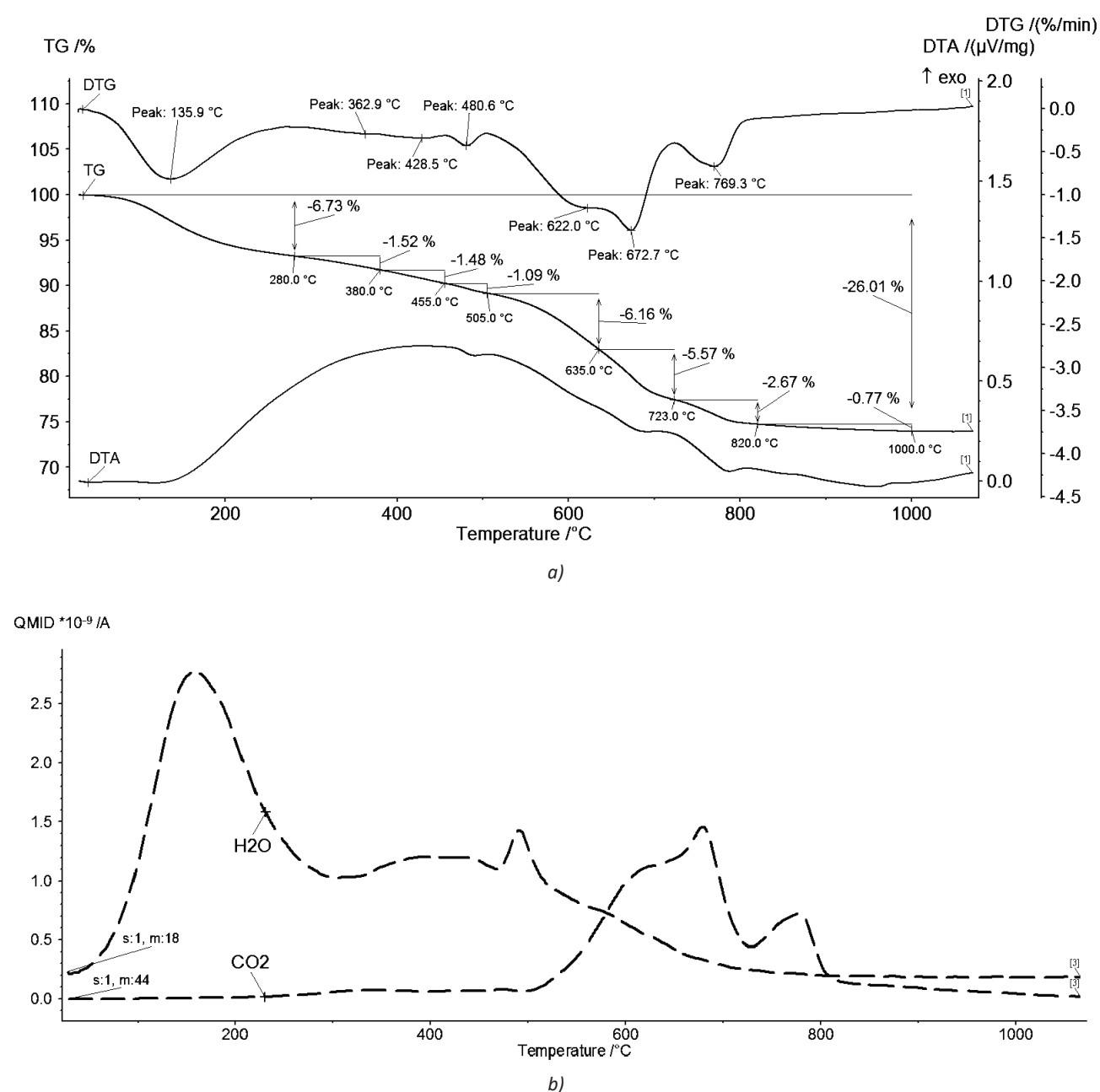
b)

Rys. 3. Zestawienie krzywych: a) DTA, TG i DTG, b) EGA dla zaczynu z cementu portlandzkiego CEM II/B-V 32,5N po 13 latach dojrzewania.
Fig. 3. DTA, TG, DTG (a), and EGA (b) curves for the Portland cement CEM II/B-V 32,5N paste after 13-year maturing.

zawartość wodorotlenku oszacowano stopień karbonatyzacji zaczynów.

Różnice zawartości poszczególnych składników badanych zaczynów nie wydają się znaczne. Można stwierdzić, że zaczyny cementowe po kilkunastu latach dojrzewania osiągają pewien poziom zawartości wody związanej chemicznie i węglanów, który prawdopodobnie niewiele zmieni się z upływem czasu (warto przypomnieć, że niegdyś tzw. „strata prażenia” służyła, z braku innych narzędzi badawczych, jako miara oceny postępu hydratacji). Przypuszczenie to opiera się na podobieństwie danych termooanalitycznych badanych zaczynów cementowych po 13 latach dojrzewania i zaczynu belitowego po 40 latach dojrzewania. Zaczyn z popiołem

Differences in the content of particular components of the tested pastes do not seem to be significant. It can be stated that after a dozen or so years of maturation, the cement pastes attain some content of chemically bound water and carbonates, which presumably will not be altered with time (it is worth recalling that a time ago because of the shortage of other research tools available, the so-called “loss on ignition” served as a measure of hydration progress). This assumption is the consequence of the similarity of thermoanalytical data referring to the Portland cement paste after 13-year maturing and belite paste after 40-year maturing. The paste with fly ash reveals the lowest calcium hydroxide residue, as well as the hypothetical level of released



Rys. 4. Zestawienie krzywych: a) DTA, TG i DTG, b) EGA dla zaczynu belitowego po 40 latach dojrzewania.

Fig. 4. DTA, TG, DTG (a), and EGA (b) curves for the belite paste after 40-year maturing.

lotnym wykazuje najmniejszą zawartość pozostałości wodorotlenku wapnia, jak również zawartość hipotetyczną uwolnionego wodorotlenku, co jest zrozumiałe, z uwagi na reakcję pucolanową popiołu. Jednocześnie stopień karbonatyzacji tego zaczynu jest największy.

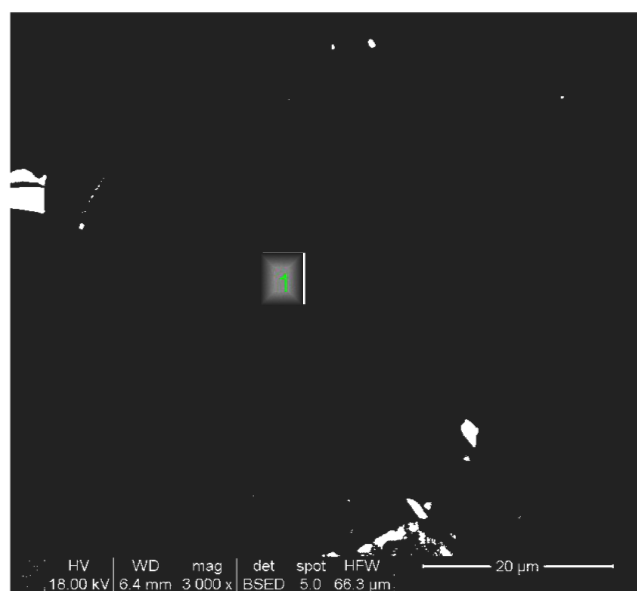
Badania mikrostruktury metodami SEM – BSE – EDS uzupełniają informacje dotyczące składników obecnych w hydratyzowanych zaczynach. Wyniki przedstawiono na Rys. 5-11.

Mikrostruktura zaczynów cementowych jest zdominowana przez skupienia bardzo drobnych cząstek fazy C-S-H w postaci grudek (Rys. 5-10) i spłśnionych włókienek (Rys. 11). W zaczynie sporządzonym z cementu popiołowego widoczne są pozostałości ziaren popiołu o różnym stopniu przereagowania z pozostałymi składnikami. Niektóre ziarna wtopione są w matrycę materiału – można zauważyć zarys owalnej granicy; ziarna bogate w minerały Fe są wyraźnie wyodrębnione. Zaczyny belitowe zawierają skupienia wodorotlenku wapnia, ale też pozostałości ziaren belitu stanowiące niewielki ułamek powierzchni zgładów (Rys. 9). W mikrostrukturze można zauważyć również niewielkie pory oraz spękania wskutek krystalizacji produktów ekspansywnych, takich jak ettringit (Rys. 7) i portlandyt (Rys. 10-11).

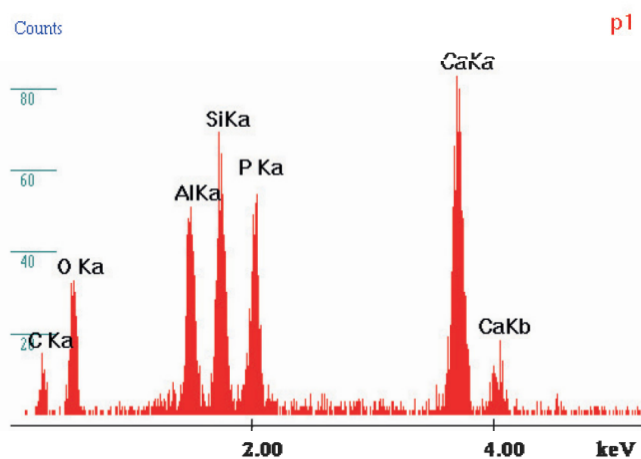
calcium hydroxide. This is clear because the pozzolanic reaction of fly ash was involved in the hydration process. Simultaneously the carbonation degree of this paste is the highest.

The studies of microstructure with help of SEM – BSE – EDS methods supply the additional information concerning the components occurring in the hydrated pastes. The results are shown in Figs. 5-11.

The microstructure of cement pastes is dominated by aggregates of very fine C-S-H particles in the form of lumps (Figs. 5-10) and felting fibres (Fig. 11). In the paste containing fly ash, the residual fly ash particles are visible, showing a different degree of reaction with other components. Some of them are well incorporated into the matrix – one can see the outline of the oval border. The grains rich initially in Fe-bearing minerals are clearly distinguished. The belite pastes contain the aggregates of calcium hydroxide; the residual belite grains constitute a small part of the surface of polished sections (Fig. 9). The microstructure also shows small pores and cracks resulting from the crystallization of expansive products such as ettringite (Fig. 7) and portlandite (Figs. 10-11).



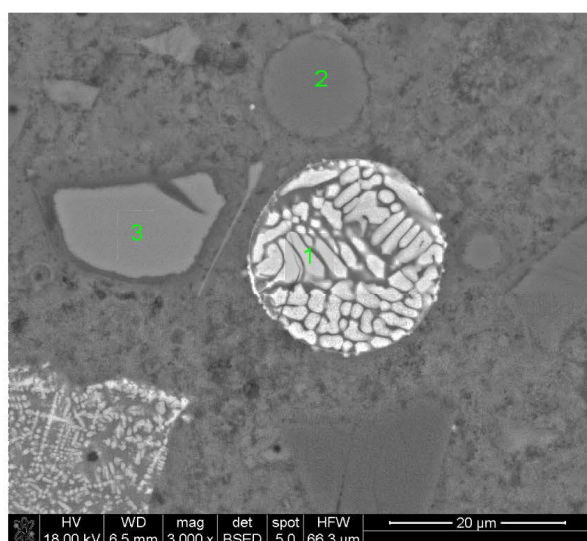
a)



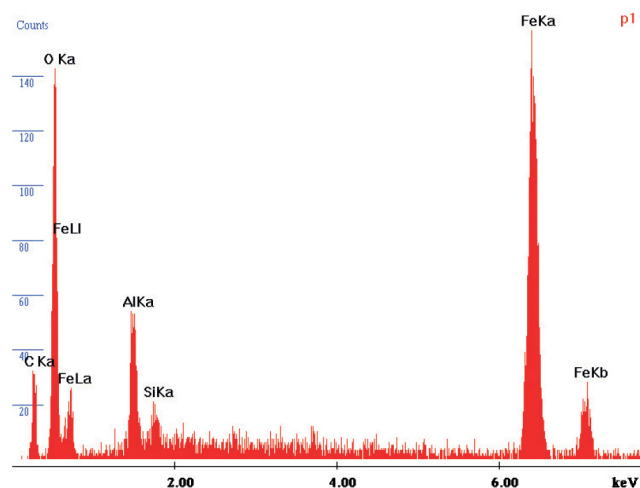
b)

Rys. 5. Mikrostruktura próbki zaczynu popiołowego (zgład, technika BSE) z ziarnem popiołu (a) po 13 latach dojrzewania. Skład chemiczny w punkcie 1 przedstawia wykres EDS (b).

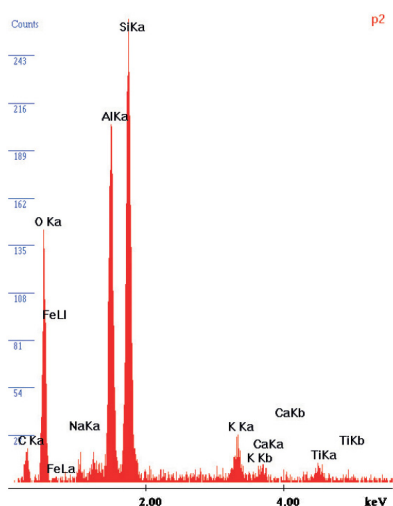
Fig. 5. Microstructure of cement – fly ash paste (polished section, BSE) with the fly ash grain (a) after maturation for 13 years. Chemical composition in point 1 given as EDS plot (b).



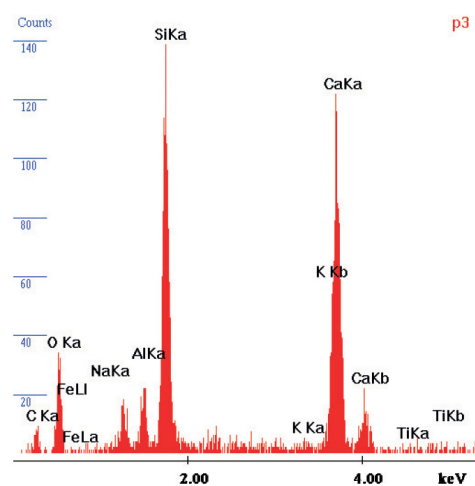
a)



b)

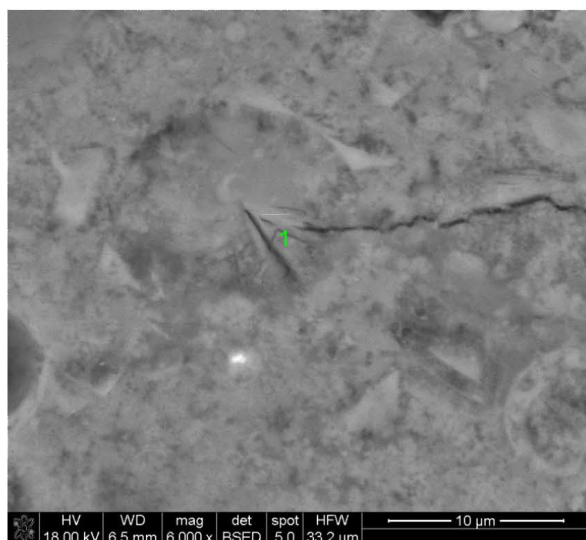


c)

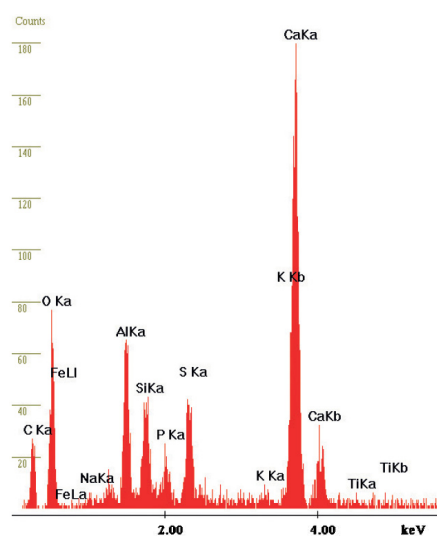


d)

Rys. 6. a) – mikrostruktura próbki 13-letniego zaczynu popiołowego (zgrád, technika BSE) z pozostałościami różnych ziaren popiołu (1, 2), z których jedno zawiera minerały Fe (1); widoczna pozostałość ziarna cementu (3); b), c) i d) – widma EDS w punktach odpowiednio 1, 2 i 3.
Fig. 6. a) – microstructure of 13-year-old cement – fly ash paste (polished section, BSE) with different fly ash grains residue (1, 2), one of which contains Fe minerals(1); visible residue of cement grain (3); b), c) and d) – EDS spectra in points 1, 2 and 3, respectively.



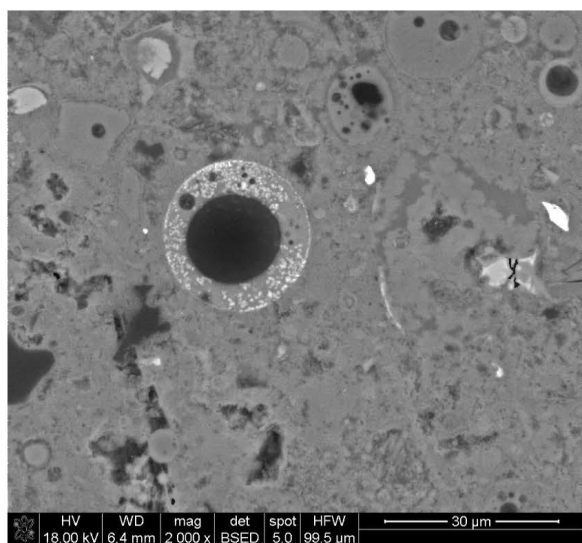
a)



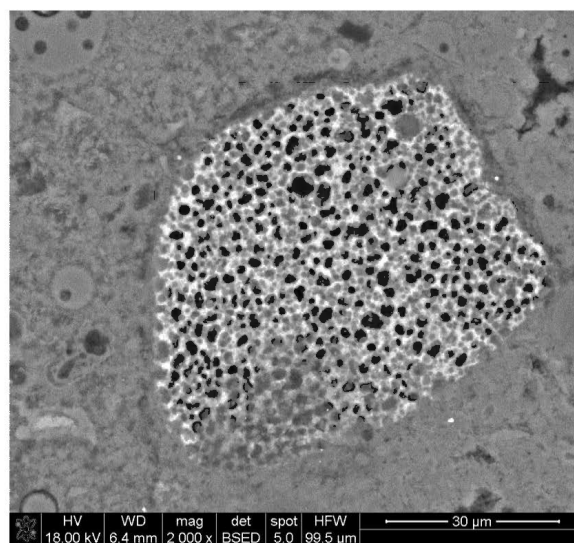
b)

Rys. 7. Obraz SEM-BSE (zgląd) mikrostruktury 13-letniego zaczynu z cementu popiołowego z ziarnem popiołu (kształt owalny), które przereagowało z utworzeniem produktów hydratacji. Analiza EDS w punkcie 1 (b) wskazuje na pozostałość – pseudomorfozę po ettringicie, czego dowodzi dodatkowo spękanie wskutek ekspansji.

Fig. 7. SEM-BSE image (polished section) of the microstructure of 13-year-old cement – fly ash paste with ash grain (oval shape), which has reacted with the creation of hydration products. EDS analysis at point 1 (b) indicates the residue – a pseudomorph after ettringite, which is additionally proved by cracking due to expansion.



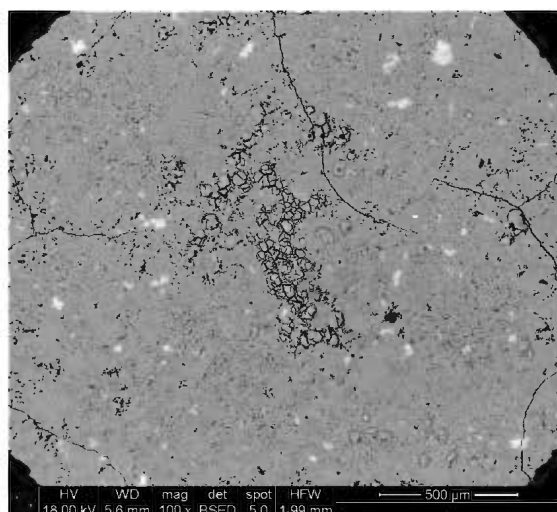
a)



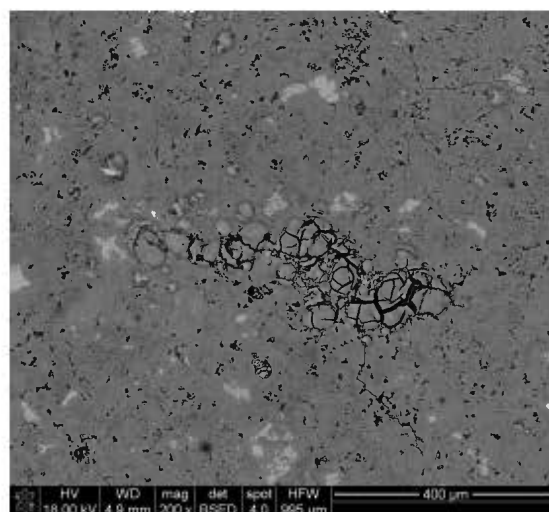
b)

Rys. 8. Zgłady 13-letniego zaczynu cementowego z popiołem. Widoczne różne ziarna popiołu, porowate i nieporowate; białe miejsca na zgładach oznaczają obecność związków żelaza.

Fig. 8. Polished sections of 13-year-old cement paste with fly ash. Visible different fly ash grains, porous and with no pores; white spots indicate the presence of iron compounds.

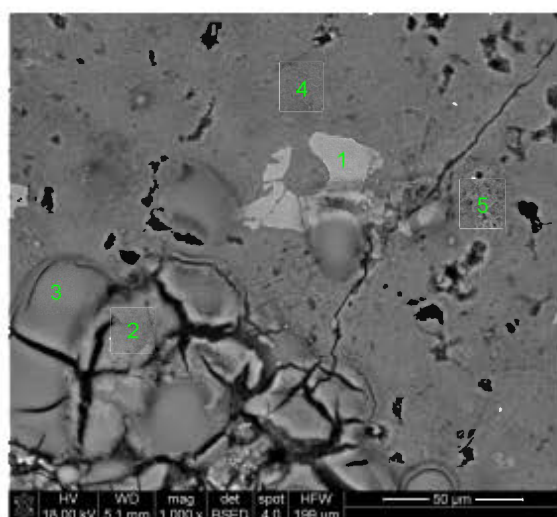


a)

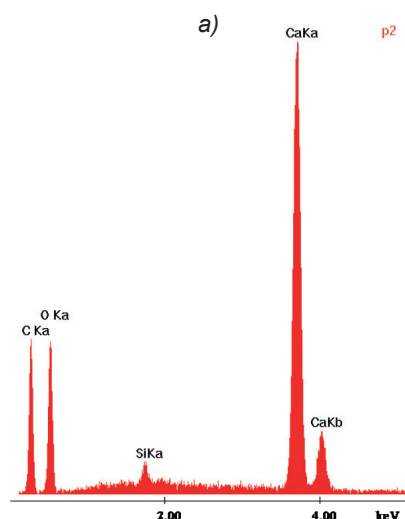
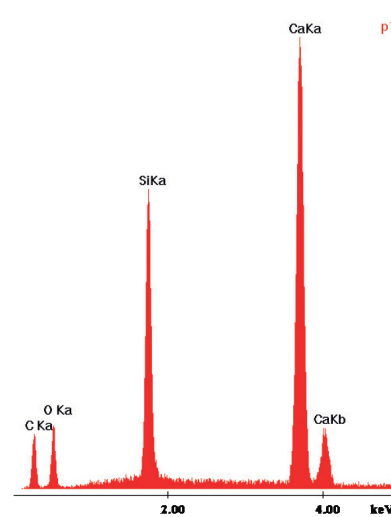


b)

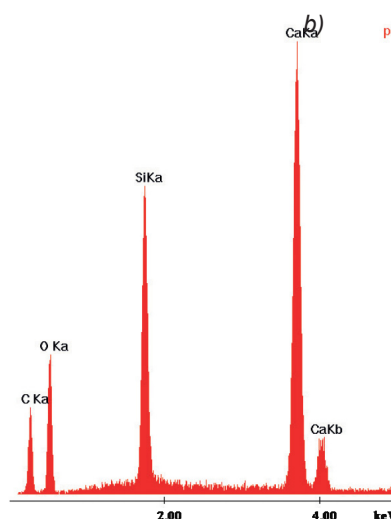
Rys. 9. Obrazy SEM-BSE mikrostruktury 40-letniego zaczynu belitowego. Widoczne skupienie ziaren wodorotlenku wapnia.
Fig. 9. SEM-BSE images of the microstructure of 40-year-old belite paste. Visible aggregates of calcium hydroxide grains.



a)

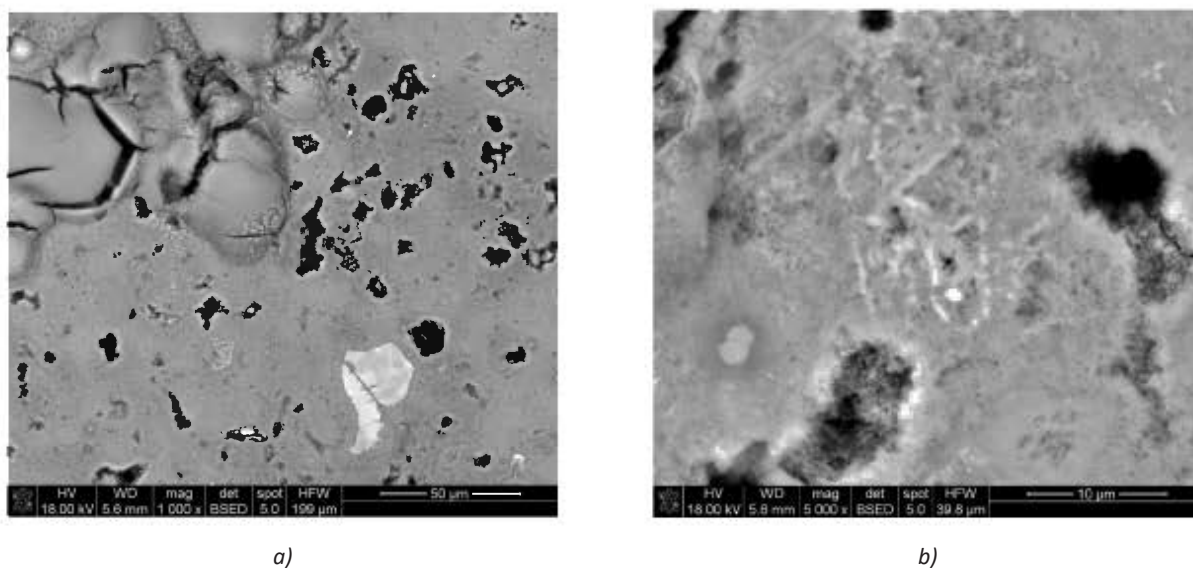


c)



d)

Rys. 10. Obraz SEM-BSE mikrostruktury 40-letniego zaczynu belitowego z agregatem wodorotlenku wapnia (a) i widma EDS w wybranych miejscach zglądu: b) punkt 1, c) punkt 2 i d) punkt 4.
Fig. 10. SEM-BSE images of the microstructure of 40-year-old belite paste with the aggregate of calcium hydroxide (a) and EDS spectra in selected – BSE studies of polished sections.



Rys. 11 Obrazy SEM-BSE szczegółów mikrostrukturalnych 40-letniego zaczynu belitowego w sąsiedztwie skupiska ziaren wodorotlenku wapnia (a) i w miejscu 5 na Rys. 10 (b).

Fig. 11. SEM-BSE images of the microstructural details of 40-year-old belite paste in the vicinity of calcium hydroxide aggregate and at location 5 in Fig. 10 (b).

4. Wnioski

Głównymi produktami hydratacji zaczynów cementowych dojrzewających przez 13 lat i zaczynu belitowego dojrzewającego przez 40 lat są uwodnione krzemiany wapnia, portlandyt i węglan wapnia. Analiza zgładów wskazuje na wysoki, podobny stopień przereagowania materiału wyjściowego.

Zaczyn cementowy z cementu portlandzkiego typu CEM I dojrzewającego przez 13 lat wykazuje bardzo podobną zawartość wodorotlenku wapnia i węglanu wapnia jak zaczyn belitowy dojrzewający przez 40 lat. Zaczyn z popiołem wykazuje zmniejszenie zawartości tych składników wskutek reakcji pucolanowej popiołu.

Badane zaczyny cechuje zaawansowana karbonatyzacja (oszacowany stopień karbonatyzacji powyżej 70%). Zaczyny cementowe zawierają głównie kalcyt jako fazę węglanową, zaczyn belitowy bogaty jest w vateryt. Nie stwierdza się przejścia vateryt – kalcyt.

W mikrostrukturze zaczynów dominują obszary bardzo drobnych cząstek fazy C-S-H. W zaczynie z cementu portlandzkiego popiołowego zauważyć można pozostałości ziaren popiołu.

Podziękowania

The financial support from the Faculty of Material Science and Ceramics AGH (tutorial activity – grant no. 11.11.160.557) is acknowledged.

4. Conclusions

The main products of hydration present in cement pastes matured for 13 years and in belite paste matured for 40 years are: calcium silicate hydrates, portlandite and calcium carbonates. The analysis of polished sections indicates a high, similar degree of hydration.

The cement paste made of Portland cement CEM I type matured for 13 years and the belite paste matured for 40 years reveal a similar content of calcium hydroxide, as well as the amount of calcium carbonate. The paste with fly ash shows the lower percentage of these components because of the pozzolanic reaction of fly ash.

The carbonization process in the old pastes is significantly advanced (estimated carbonation degree is higher than 70%). In cement pastes, calcite dominates as the carbonate phase; the belite paste is rich in vaterite. The transition vaterite-calcite is not observed.

The microstructure of cement and belite pastes is dominated by the aggregates of very fine C-S-H particles. In the paste containing fly ash, residual grains of fly ash are visible.

Acknowledgement

The financial support from the Faculty of Material Science and Ceramics, AGH (tutorial activity – grant no. 11.11.160.557) is acknowledged.

Bibliografia / References

- [1] Jarmontowicz, A., Krzywobłocka-Laurow, R.: Skład zapraw w murach obronnych Starego Miasta w Warszawie, *Ochrona Zabytków*, 49, (1996), 359-364.
- [2] Gleize, P. J. P., Motta, E. V., Silva, D. A., Roman, H. R.: Characterization of historical mortars from Santa Catarina (Brazil), *Cem. Concr. Comp.*, 31, (2009), 342-346.
- [3] Gosselin, C., Vergès-Belmin, V., Royer, A., Martinet, G.: Natural cement and monumental restoration, *Mater. Struct.*, 42, 2009, 749-763.
- [4] Pavia, S., Caro, S.: An investigation of Roman mortar technology through the petrographic analysis of archaeological material, *Con. Build. Mat.*, 22, (2008), 1807-1811.
- [5] Taylor, R., Richardson, I. G., Brydson, R. M. D.: Composition and microstructure of 20-year-old ordinary Portland cement-ground granulated blast-furnace slag blends containing 0 to 100% slag, *Cem. Concr. Res.*, 40, (2010), 971-983.
- [6] Richardson, I. G., Groves, G. W.: The microstructure and microanalysis of hardened cement pastes involving ground granulated blast-furnace slag, *J. Mater. Sci.*, 27, (1992), 294-301.
- [7] Jóźwiak-Niedźwiedzka, D., Tucholski, Z.: Wiadukt żelbetowy z początków XX wieku – analiza mikrostruktury stuletniego betonu, *Drogi i Mosty (Roads and Bridges)*, 3, (2010), 23-37.
- [8] Wang, Q., Feng, J., Yan, P.: The microstructure of 4-year-old hardened cement-fly ash paste, *Con. Build. Mat.*, 29, (2012), 114-119.
- [9] Geng, G., Taylor, R., Bae, S., Hernandez-Cruz, D., Kilcoyne, D. A., Emwas, A.-H., Monteiro, P. J. M.: Atomic and nano-scale characterization of a 50-year-old hydrated C3S paste, *Cem. Concr. Res.*, 77, (2015), 36-46.
- [10] Karaś, S., Klimek, B.: Badania stuletniego betonu z mostu na ul. Zamojskiej w Lublinie, *Beton i Architektura*, 13, (2014) 109-118.
- [11] Qiu, Li: Chemical composition and microstructure of hydration products of hardened white portland cement pastes containing admixtures, *Jour Wuhan University of Technology – Mater. Sci.*, 30, (2015), 758-767.
- [12] Kurdowski, W.: Nawierzchnia betonowej autostrady sprzed 80 lat, *Seminarium: Drogi betonowe – mądre budowanie na lata*, (2016), Kielce.
- [13] Kurdowski, W.: *Chemia cementu i betonu*, Wyd. Polski Cement, Kraków 2010.
- [14] Stępkowska, E., T.: Simultaneous IR/TG study of calcium carbonate in two aged cement pastes, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 84, (2006), 175-180.
- [15] Stępkowska, E. T., Aviles, M. A., Blanes, J. M., Perez-Rodriguez, J. L.: Gradual transformation of Ca(OH)₂ into CaCO₃ on cement hydration. XRD study, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 87, (2007), 189-198.

Otrzymano 3 grudnia 2018, zaakceptowano 20 grudnia 2018.
Received on December 3, 2018, accepted on December 20, 2018.

Właściwości strukturalne, optyczne i elektryczne TiO_2 modyfikowanego Fe_2O_3

Structural, optical and electrical properties of TiO_2 modified with Fe_2O_3

Iwona Karoń^{1*}, Marta Radecka²

1 Państwowa Wyższa Szkoła Zawodowa w Tarnowie, Zakład Chemii,
ul. Mickiewicza 8, 33-100 Tarnów,

2 AGH Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki,
al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

*e-mail: i_karon@pwszta.edu.pl

STRESZCZENIE

Celem pracy było określenie własności strukturalnych, elektrycznych i optycznych TiO_2 modyfikowanego Fe_2O_3 . Materiały TiO_2 - Fe_2O_3 syntezowano metodą zol-żel w zakresie (0-2)% mol. Fe_2O_3 . Badania dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego XRD wskazują, że niedomieszkowany TiO_2 oraz materiały o zawartości do 0,25% mol. Fe_2O_3 krystalizują w strukturze rutylu. Przewodnictwo elektryczne mierzono w funkcji składu oraz temperatury (425-700 °C). Położenie i kształt krawędzi absorpcji podstawowej zależy od koncentracji domieszki. Właściwości strukturalne i elektryczne materiałów potwierdzają zakres tworzenia roztworów stałych.

Słowa kluczowe: TiO_2 , Fe_2O_3 , roztwór stały, pasmo wzbronione, przewodnictwo elektryczne

ABSTRACT

The aim of this work was to determine the structural, electrical and optical properties of the TiO_2 modified with Fe_2O_3 . Fe_2O_3 - TiO_2 materials were synthesized by the sol-gel method in the range 0-2 mol% Fe_2O_3 . XRD X-ray diffraction studies indicate that undoped TiO_2 and materials with a content of up to 0.25 mol% Fe_2O_3 crystallize in the rutile structure. Electrical conductivity was measured as a function of composition and temperature (425-700 °C). The location and shape of the primary absorption edge depends on the concentration of the admixture. Structural and electrical properties of materials confirm the range of solid solution formation.

Keywords: TiO_2 , Fe_2O_3 , Solid solution, Band gap, Electrical conductivity

1. Wprowadzenie

Tlenki Fe_2O_3 i TiO_2 , a także ich połączenia, należą do grupy materiałów funkcjonalnych o szerokim spektrum zastosowań [1-6]. Tlenek tytanu(IV) występuje w trzech odmianach polimorficznych: tetragonalny rutyl i anataz oraz rombowy brukit. Metastabilny anataz i brukit przechodzą w temperaturach 700-1000 °C w stabilny rutyl, który jest najtrwalszą odmianą dwutlenku tytanu. Wpływ na temperaturę przejścia ma wielkość i kształt kryształitów, rozkład ich wielkości, zawartość zanieczyszczeń (domieszek) w ich sieci krystalicznej i skład

1. Introduction

Fe_2O_3 and TiO_2 oxides, as well as their combinations, belong to the group of functional materials with a wide spectrum of applications [1-6]. Titanium(IV) oxide occurs in three polymorphic forms: tetragonal rutile and anatase, and rhombic brookite. Metastable anatase and brookite transform into a stable rutile at 700-1000 °C, which is the most durable variant of titanium dioxide. The transition temperature is affected by the size and shape of the crystallites, their size distribution, content of impurities (admixtures) in their crystal lattice and

atmosfery [7]. Stechiometryczny (niedomieszkowany) dwutlenek tytanu w temperaturze pokojowej jest izolatorem (E_g : 3-3,2 eV). Właściwości półprzewodnikowe TiO_2 uzyskuje się poprzez wygrzewanie w atmosferze redukującej. Tlenek żelaza(III) jest półprzewodnikiem typu n (E_g : 2-2,2 eV) [8-15].

W układzie Fe_2O_3 - TiO_2 występują związki o ogólnym wzorze: $\text{Fe}_2\text{Ti}_{(n-2)}\text{O}_{(2n-1)}$, gdzie n przyjmuje wartości 3, 4 lub 5. Termodynamicznie trwałą fazą powyżej 600 °C jest tylko pseudobrukite – Fe_2TiO_5 ($n = 3$). Jest to jedyna faza, którą można otrzymać poprzez wygrzewanie mieszaniny Fe_2O_3 - TiO_2 . Pozostałe związki $\text{Fe}_2\text{Ti}_{(n-2)}\text{O}_{(2n-1)}$ nie są możliwe do uzyskania na drodze reakcji pomiędzy tlenkami żelaza i tytanu [16-19].

Jak wynika z diagramu fazowego dla układu Fe_2O_3 - TiO_2 [20] w temperaturze poniżej 1400 °C zaobserwować można występowanie następujących faz: hematyt α - Fe_2O_3 , pseudobrukite Fe_2TiO_5 , TiO_2 rutil oraz mieszaniny: hematytu i pseudobrukitu oraz pseudobrukitu i rutylu. W tym zakresie temperatur wprowadzenie tytanu do struktury Fe_2O_3 w ilości do 10% wag. TiO_2 nie powoduje powstawania obcej fazy, natomiast wprowadzenie jonów Fe^{3+} do struktury rutylu silnie zależy od temperatury. W temperaturze 1400 °C granica rozpuszczalności Fe_2O_3 w TiO_2 wynosi około 5% wagowych i ulega dwukrotnemu zmniejszeniu w temperaturze 1300 °C. Dalsze obniżenie temperatury powoduje znaczne ograniczenie zakresu tworzenia roztworów stałych.

W niniejszej pracy zaprezentowano wyniki badań strukturalnych, elektrycznych oraz optycznych dla dwutlenku tytanu domieszkowanego Fe_2O_3 w zakresie (0-2)% mol.

2. Metodyka badań

Proszki TiO_2 - Fe_2O_3 , o założonym stosunku molowym Ti:Fe (Tabela 1), uzyskano metodą zol-żel, modyfikując procedurę syntezy zastosowaną przez Kundu *et al.* [21].

Jako materiał wyjściowy do otrzymania żelu zastosowano ortotytanian tetraizopropylowy ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$, Fluka) w roztworze kwasu octowego i alkoholu etylowego (w stosunku objętościowym 1:3). Całość mieszano przez 60 min w temperaturze pokojowej. Następnie do roztworu wprowadzono roztwór azotanu(V) żelaza(III) ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Fluka) w wodzie (1:9) i kontynuowano mieszanie przez 60 min. Uzyskany zol pozostawiono na okres 72 godzin w temperaturze pokojowej do żelowania. Żel suszono w temperaturze 100 °C przez 7 dni. Schemat preparatyki przedstawia Rys. 1.

Otrzymane proszki TiO_2 - Fe_2O_3 kalcynowano w temperaturze 450 °C w atmosferze powietrza. Warunki kalcynacji dobrano w oparciu o wyniki badań termogravimetrycznych. Następnie z badanych proszków

atmosphere composition [7]. The stoichiometric (undoped) titanium dioxide is an insulator (E_g : 3-3.2 eV) at room temperature. The TiO_2 semiconductor properties are obtained by heating in a reducing atmosphere. Iron(III) oxide is an n -type semiconductor (E_g : 2-2.2 eV) [8-15].

In the Fe_2O_3 - TiO_2 system, there are compounds with the general formula: $\text{Fe}_2\text{Ti}_{(n-2)}\text{O}_{(2n-1)}$, where n is 3, 4 or 5. Pseudobrookite – Fe_2TiO_5 ($n = 3$) is the only thermodynamically stable phase above 600 °C. This is the only phase that can be obtained by heating the Fe_2O_3 - TiO_2 mixture. Other compounds $\text{Fe}_2\text{Ti}_{(n-2)}\text{O}_{(2n-1)}$ are not obtainable by reaction between iron and titanium oxides [16-19].

As can be seen from the phase diagram for the Fe_2O_3 - TiO_2 system [20] at temperatures below 1400 °C, the following phases can be observed: α - Fe_2O_3 haematite, Fe_2TiO_5 pseudobrookite, TiO_2 rutile and mixtures of haematite and pseudobrookite as well as pseudobrookite and rutile. In this temperature range, the introduction of titanium into the Fe_2O_3 structure in an amount of up to 10 wt% TiO_2 does not cause a foreign phase, while the introduction of Fe^{3+} ions into the rutile structure strongly depends on the temperature. At 1400 °C, the solubility limit of Fe_2O_3 in TiO_2 is about 5 wt% and is reduced by a factor of 2 at 1300 °C. Further lowering the temperature significantly reduces the extent of solid solution formation.

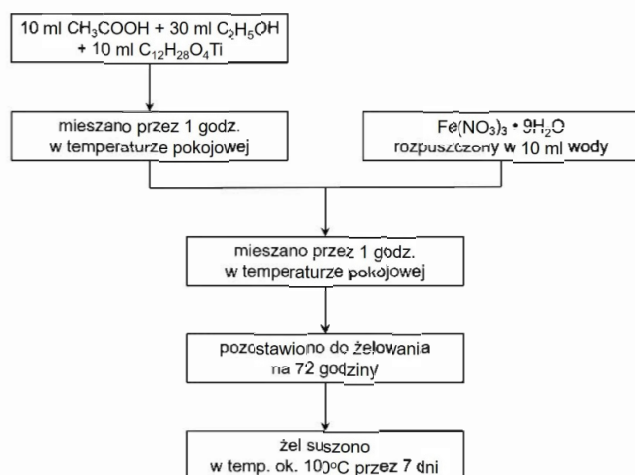
This paper presents the results of structural, electrical and optical tests for Fe_2O_3 doped titanium dioxide in the range 0-2 mol%.

2. Research methodology

Fe_2O_3 - TiO_2 powders with assumed Ti: Fe molar ratio (Table 1) were obtained by the sol-gel method, modifying the synthesis procedure used by Kundu *et al.* [21].

As starting material to obtain the gel, titanium isopropoxide ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$, Fluka) was used in a solution of acetic acid and ethyl alcohol (in a volume ratio of 1:3). The mixture was stirred for 60 min at room temperature. Then, an aqueous solution (1/9) of iron(III) nitrate ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Fluka) was introduced into the solution and stirring was continued for 60 min. The obtained sol was allowed to gel for 72 hours at room temperature. The gel was dried at 100 °C for 7 days. The preparation diagram is presented in Fig. 1.

The Fe_2O_3 - TiO_2 powders obtained were calcined at 450 °C in an atmosphere of air. Calcination conditions were selected based on the results of thermogravimetric tests. Next, pellets were prepared from the tested powders, using ethylene glycol as a binder. The powders were pressed using an oil press at a pressure of 25 MPa



Rys. 1. Schemat otrzymywania proszków $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$.
Fig. 1. Synthesis route of obtaining $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ powders.

Tabela 1. Skład badanych materiałów $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$.
Table 1. Composition of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ materials studied.

Próbka / Sample	% mol. TiO_2 : % mol. Fe_2O_3
1	99,99 : 0,01
2	99,95 : 0,05
3	99,9 : 0,1
4	99,75 : 0,25
5	99,0 : 1,0
6	98,0 : 2,0

przygotowywano pastylki, wykorzystując glikol etylenowy jako lepiszcze. Proszki prasowano w prasie olejowej pod ciśnieniem 25 MPa w matrycy o średnicy 13 mm. Uzyskane pastylki wygrzewano w temperaturze 450 °C przez dwie godziny w celu pozbycia się użytego wcześniej glikolu etylenowego. Następnie pastylki spiekano w temperaturach z przedziału 900-1100 °C przez ok. 2 godziny w atmosferze powietrza.

Strukturę krystalograficzną materiałów w formie polikrystalicznych spieków badano metodą dyfrakcji promieni X za pomocą dyfraktometru Philips X'Pert Pro MD, działającego w konfiguracji Bragg-Brentano w zakresie kąta 2θ od 20 ° do 90 °, z krokiem 0,008 °.

Właściwości optyczne określono na podstawie spektralnej zależności współczynnika odbicia światła przy użyciu dwuwiązkowego spektrofotometru UV-vis firmy Jasco, model V-670 ze sferą całkującą o średnicy 150 mm. Pomiar $R_{diff} = f(\lambda)$ wykonano w zakresie długości fali 200-2200 nm. Jako wzorzec bieli stosowany był siarczan(VI) baru. Badania elektryczne mające na celu określenie wartości przewodnictwa elektrycznego przeprowadzono w zakresie temperatur 400-700 °C w atmosferze powietrza.

3. Wyniki i dyskusja

Badania XRD miały na celu określenie struktury krystalograficznej oraz składu fazowego tlenku tytanu(IV) modyfikowanego jonami żelaza Fe^{3+} w zakresie (0-2)% mol. Fe_2O_3 . Wyniki badań materiałów spiekanych w temperaturach 900 °C i 1100 °C przedstawiono na Rys. 2 i 3.

Materiały spiekane w temperaturze 900 °C są mieszaniną dwóch odmian polimorficznych TiO_2 : anatazu i rutylu. Intensywność refleksów pochodzących od anatazu maleje wraz ze wzrostem koncentracji jonów

in a matrix with a diameter of 13 mm. The resulting pellets were heat treated at 450 °C for two hours to get rid of the ethylene glycol used previously. Then the pellets were sintered at temperatures in the range of 900-1100 °C for about 2 hours in an atmosphere of air.

The crystallographic structure of materials in the form of polycrystalline sinters was examined by X-ray diffraction using a Philips X'Pert Pro MD diffractometer, operating in the Bragg-Brentano configuration in the 2θ angle range from 20 ° to 90 ° in 0.008 ° steps.

Optical properties were determined on the basis of the spectral dependence of the light reflection coefficient using a Jasco UV-vis two-beam spectrophotometer, model V-670 with an integrating sphere with a diameter of 150 mm. $R_{diff} = f(\lambda)$ was measured in the 200-2200 nm wavelength range. Barium sulfate was used as the white standard. Electrical tests to determine the value of electrical conductivity were carried out in the temperature range of 400-700 °C in an air atmosphere.

3. Results and discussion

XRD studies were aimed at determining the crystallographic structure and phase composition of titanium(IV) oxide modified with Fe^{3+} iron ions in the range 0-2 mol% Fe_2O_3 . The results of testing sintered materials at temperatures of 900 °C and 1100 °C are presented in Figs. 2 and 3.

Sintered materials at 900 °C are a mixture of two polymorphs of TiO_2 : anatase and rutile. The intensity of reflections from anatase decreases with increasing concentration of iron ions in TiO_2 . The content of anatase relative to rutile expressed as a weight fraction of anatase f_A was calculated based on the expression [22]:

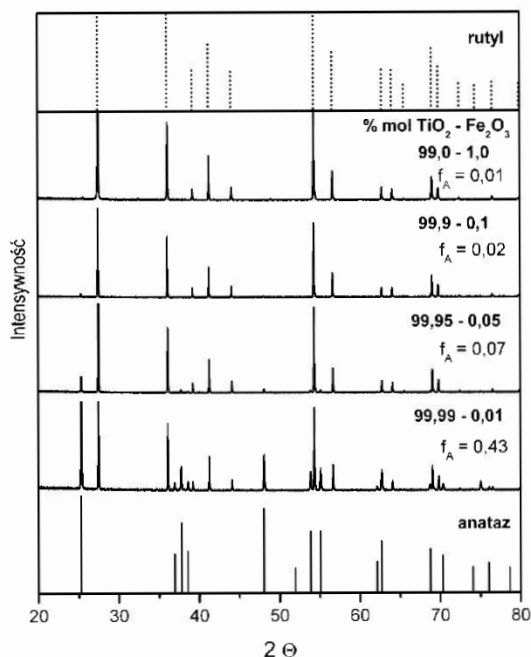
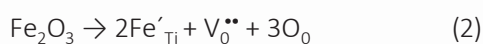
żelaza w TiO_2 . Zawartość anatazu w stosunku do rutylu wyrażona jako ułamek wagowy anatazu f_A została obliczona w oparciu o wyrażenie [22]:

$$f_A = \frac{1}{1 + 1,265 \frac{I_R}{I_A}} \quad (1)$$

gdzie I_R oznacza intensywność najsilniejszego refleksu (110) rutylu, a I_A – intensywność najsilniejszego refleksu (101) anatazu.

Największa zawartość anatazu $f_A = 0,43$ występuje w przypadku próbki o najmniejszej ilości tlenku żelaza(III), tj. 0,01% mol., i systematycznie ulega zmniejszeniu wraz ze wzrostem zawartości Fe_2O_3 , osiągając najniższy ułamek wagowy wynoszący 0,01% dla próbki domieszkowanej 1% mol. Fe_2O_3 .

Szybkość przemiany anatazu w rutyl zależy m.in. od koncentracji wakancji tlenowych w strukturze TiO_2 , co związane jest bezpośrednio ze wzrostem ruchliwości jonów sieci, wymaganej przy transformacji anataz-rutyl [7]. Domieszki o charakterze akceptorowym, powodują wzrost koncentracji wakancji tlenowych zgodnie z poniższą reakcją wbudowywania jonów żelaza do podsiatki kationowej TiO_2 :



Rys. 2. Dyfraktogramy XRD materiałów TiO_2 o wskazanej zawartości tlenku żelaza(III) spiekanych w temperaturze 900 °C.

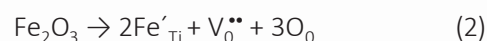
Fig. 2. X-ray diffraction patterns of Fe_2O_3 - TiO_2 powders of the indicated iron oxide content sintered at 900 °C.

$$f_A = \frac{1}{1 + 1,265 \frac{I_R}{I_A}} \quad (1)$$

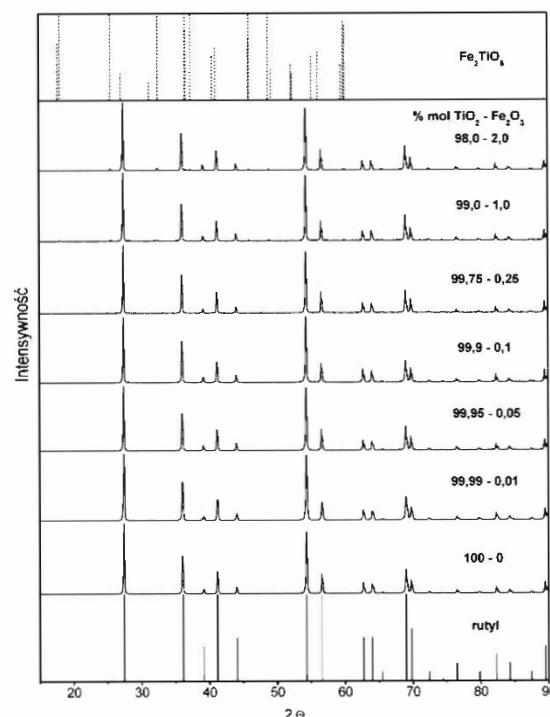
where I_R is the intensity of the strongest (110) rutile reflex, and I_A means the intensity of the strongest (101) rutile reflex.

The highest content of anatase $f_A = 0.43$ is found in the case of the sample with the least amount of iron(III) oxide, i.e. 0.01 mol%, and it systematically decreases with increasing Fe_2O_3 content, reaching the lowest weight fraction of 0.01% for sample doped with 1 mol% Fe_2O_3 .

The rate of conversion of anatase to rutile depends, among others from the concentration of oxygen vacancies in the TiO_2 structure, which is directly related to the increase in the mobility of lattice ions required for the anatase-rutile transformation [7]. Admixtures of an acceptor nature cause an increase in the concentration of oxygen vacancies in accordance with the following reaction of incorporation of iron ions into the TiO_2 cationic sublattice:



In order to obtain materials based on titanium(IV) oxide with rutile structure, tests were undertaken to select the appropriate sintering temperature. TiO_2 with



Rys. 3. Dyfraktogramy XRD materiałów TiO_2 o wskazanej zawartości tlenku żelaza(III) spiekanych w temperaturze 1100 °C.

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of Fe_2O_3 - TiO_2 powders of the indicated iron oxide content sintered at 1100 °C.

W celu otrzymania materiałów na bazie tlenku tytanu(IV) o strukturze rutylu podjęto badania pozwalające dobrać odpowiednią temperaturę spiekania. TiO_2 o najmniejszej zawartości tlenku żelaza(III), a równocześnie największym udziale fazy anatazu, spiekano dodatkowo w temperaturach 1050 °C i 1100 °C. Zawartość fazy anatazu malała wraz ze wzrostem temperatury spiekania i dla temperatury 1100 °C nie zaobserwowano refleksów pochodzących od fazy anatazu na dyfraktogramach. Dla całej serii badanych materiałów wybrano więc 1100 °C jako temperaturę spiekania, a wyniki XRD zaprezentowano na Rys. 3.

Analiza dyfraktogramów wskazała, że wszystkie materiały zawierają TiO_2 w formie rutylu. Zauważono jednak pojawienie się refleksów, pochodzących od innej fazy, która została zidentyfikowana jako pseudobrukite (Fe_2TiO_5). W przypadku próbki o składzie 99,75% mol. TiO_2 – 0,25% mol. Fe_2O_3 jedyną fazą jest rutyl, dla wyższych ilości domieszki występują refleksy od pseudobrukitu. Refleksy o największej intensywności charakterystyczne dla Fe_2TiO_5 występują w przypadku próbki o zawartości tlenku żelaza(III) wynoszącej 2% mol. Oznacza to, że tlenek tytanu(IV) o zawartości Fe_2O_3 do 0,25% mol. tworzy roztwory stałe TiO_2 - Fe_2O_3 . Uzyskane wyniki badań pozostają w zgodności z zaproponowanym w pracy MacChesney i Muan diagramem fazowym układu TiO_2 - Fe_2O_3 [20].

Spektralną zależność współczynnika odbicia dyfuzyjnego otrzymanych materiałów przedstawiono na Rys. 4. Widmo odbicia R_{diff} dla czystego TiO_2 oraz modyfikowanego niewielką ilością Fe_2O_3 (0,01% mol. i 0,05% mol) charakteryzuje się wąskim obszarem spektralnym, w którym następuje gwałtowny, liniowy wzrost współczynnika odbicia. Dalszy wzrost ilości Fe_2O_3 powoduje zmianę nachylenia wykresu zależności $R_{\text{diff}}(\lambda)$ w zakresie absorpcji podstawowej, jak również pojawienie się dodatkowej absorpcji w zakresie światła widzialnego. W przypadku najwyższych zawartości tlenku żelaza(III) w zakresie energii odpowiadającej wartości pasma wzbronionego TiO_2 współczynnik odbicia R_{diff} ulega znacznemu obniżeniu, co wpływa na wartość wyznaczonej energii E_g .

Wartość energii pasma wzbronionego E_g i energii jonizacji domieszki E_d wyznaczono na podstawie widm różniczkowych jako ekstremum funkcji $D=dR_{\text{diff}}/d\lambda$. Rys.5 przedstawia sposób wyznaczania E_g i E_d , a uzyskane wartości zebrano w Tabeli 2.

Jony Fe^{3+} są domieszką o charakterze akceptorowym i tworzą stany dozwolone w pasmie wzbronionym TiO_2 . Stany te są położone około 2,16-2,30 eV od dolnej krawędzi pasma przewodnictwa, co w przypadku dwutlenku tytanu oznacza, że poziom Fe^{3+} jest usytuowany około 0,7-0,8 eV powyżej wierzchołka pasma walencyjnego.

the lowest content of iron(III) oxide, and simultaneously the largest content of anatase phase, was additionally sintered at temperatures of 1050 °C and 1100 °C. The content of the anatase phase decreased with increasing sintering temperature and at 1100 °C no reflections from the anatase phase were observed on the diffractograms. 1100 °C was chosen as the sintering temperature for the whole series of tested materials, and the XRD results are presented in Fig. 3.

Analysis of the diffraction patterns indicated that all materials contain TiO_2 in rutile form. However, the appearance of reflections from another phase was observed, which was identified as pseudobrookite (Fe_2TiO_5). Rutile is the only phase in the case of a sample with a composition of 99.75 mol% TiO_2 – 0.25 mol% Fe_2O_3 , for higher amounts of admixture there are reflections from pseudobrookite. The highest intensity reflections characteristic of Fe_2TiO_5 occur in the case of a sample with an iron(III) oxide content of 2 mol%. This means that titanium(IV) oxide with Fe_2O_3 content up to 0.25 mol% forms solid solutions Fe_2O_3 - TiO_2 . The obtained test results are in accordance with the phase diagram of the Fe_2O_3 - TiO_2 system proposed by MacChesney and Muan [20].

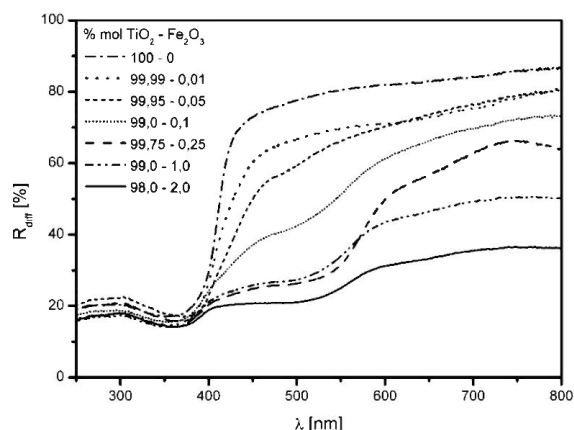
The spectral dependence of the diffusion reflection coefficient of the obtained materials is shown in Fig. 4. The reflection spectrum of R_{diff} for pure TiO_2 and modified with a small amount of Fe_2O_3 (0.01 mol% and 0.05 mol%) is characterized by a narrow spectral region in which there is a rapid, linear increase in reflection coefficient. A further increase in the amount of Fe_2O_3 causes a change in the slope of the $R_{\text{diff}}(\lambda)$ relationship graph in the basic absorption range, as well as the appearance of additional absorption in the visible light range. In the case of the highest iron(III) oxide content in the energy range corresponding to the band gap TiO_2 value, the reflection coefficient R_{diff} is significantly reduced, which affects the value of the determined energy E_g .

The band gap energy E_g and ion addition energy E_d were determined on the basis of differential spectra as the extremum of the function $D=dR_{\text{diff}}/d\lambda$. Fig. 5 shows the method of determining E_g and E_d , and the obtained values are summarized in Table 2.

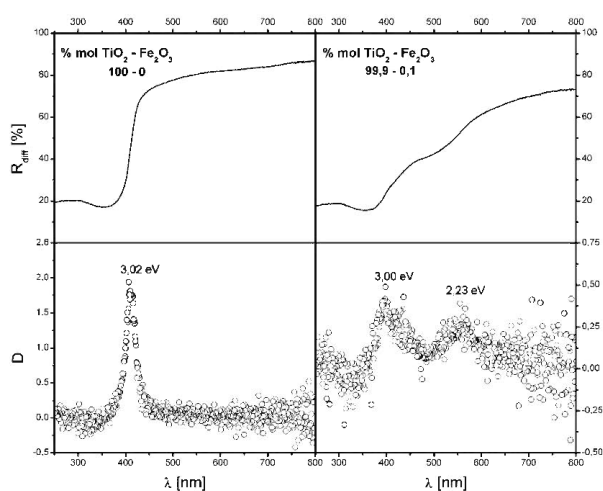
Fe^{3+} ions are an admixture of an acceptor character and form allowed states in the TiO_2 band gap. These states are located about 2.16-2.30 eV from the lower edge of the conductivity band, which in the case of titanium dioxide means that the level of Fe^{3+} is located about 0.7-0.8 eV above the top of the valence band.

The influence of Fe_2O_3 - TiO_2 material composition on the value of electrical conductivity σ in the temperature range of 425-700 °C is shown in Fig. 6. Regardless of the material composition, an increase in temperature cau-

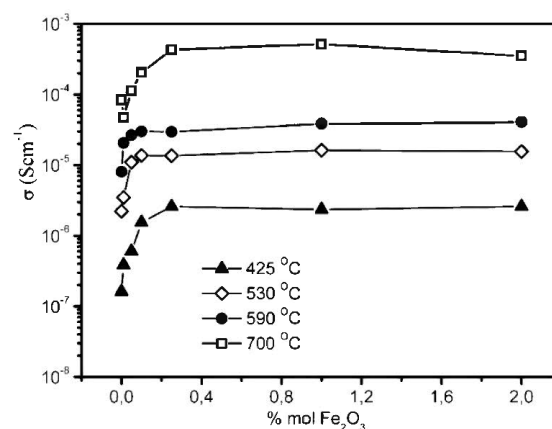
Wpływ składu materiałów $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ na wartość przewodnictwa elektrycznego σ w zakresie temperatur 425-700 °C pokazuje Rys. 6. Niezależnie od składu materiału wzrost temperatury powoduje wzrost przewodnictwa o ponad dwa rzędy wielkości. W stałej temperaturze początkowo ze wzrostem ilości domieszki do (0,1-0,25)% mol. tlenku żelaza(III) następuje wzrost σ , a następnie przewodnictwo osiąga stałe wartości. Taki charakter zmian przewodnictwa σ w funkcji składu może świadczyć o wbudowywaniu się jonów żelaza Fe^{3+} do podsieci kationowej TiO_2 w zakresie do 0,25% mol. Fe_2O_3 .



Rys. 4. Spektralna zależność odbicia $R_{diff}(\lambda)$ dla $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$.
Fig. 4. Spectral dependence of the reflectance $R_{diff}(\lambda)$ for $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$.



Rys. 5. Spektralna zależność odbicia $R_{diff}(\lambda)$ i pierwszej pochodnej D dla TiO_2 i TiO_2 modyfikowanego 0,1% mol. Fe_2O_3 .
Fig. 5. Spectral dependence of the reflectance $R_{diff}(\lambda)$ and the first-derivative spectra D for TiO_2 and TiO_2 modified with 0.1 mol% Fe_2O_3 .



Rys. 6. Przewodnictwo elektryczne σ w funkcji udziału molowego Fe_2O_3 .
Fig. 6. Electrical conductivity σ as a function of Fe_2O_3 molar content.

Tabela 2. Wartości energii pasma wzbronionego E_g i energii jonizacji domieszki E_d dla materiałów $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$.
Table 2. The values of the band gap E_g and dopant ionization E_d energies for $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ materials.

% mol. TiO_2 : % mol. Fe_2O_3	$E_g \pm 0,05$ [eV]	$E_d \pm 0,05$ [eV]
100:0	3,02	-
99,99 : 0,01	3,00	-
99,95 : 0,05	3,02	2,30
99,9 : 0,1	3,00	2,23
99,75 : 0,25	3,10	2,16
99,0 : 1,0	3,08	2,19
98,0 : 2,0	3,07	2,17

4. Podsumowanie

Celem pracy było określenie właściwości strukturalnych, elektrycznych i optycznych materiałów z układu TiO_2 - Fe_2O_3 . Polikrystaliczne spieki w zakresie składów (0-2)% mol. Fe_2O_3 otrzymano metodą zol-żel. Materiały spiekane w temperaturze 900 °C są dwufazowe. Wyniki badań XRD wskazują na występowanie fazy anatazu i rutylu. Udział wagowy anatazu zmniejsza się systematycznie wraz ze wzrostem ilości jonów Fe^{3+} . Dla temperatury spiekania 1100 °C nie stwierdzono występowania fazy anatazu obok rutylu. Tlenek tytanu(IV) domieszkowany tlenkiem żelaza(III) do udziału 0,25% mol. krystalizuje w strukturze rutylu. Wzrost ilości domieszki tlenku żelaza(III) powoduje pojawienie się fazy pseudobrukitu Fe_2TiO_5 , przy jednak przeważającym udziale fazy rutylu. Ze wzrostem ilości tlenku żelaza(III) dla materiałów o strukturze rutylu ((0-0,25)% mol. Fe_2O_3) obserwuje się wzrost przewodnictwa elektrycznego. Wyniki badań strukturalnych i elektrycznych wskazują na to, że w zakresie składów (0-0,25)% mol. Fe_2O_3 tlenki tytanu(IV) i żelaza(III) tworzą roztwory stałe. Na podstawie analizy pomiarów optycznych $R_{\text{diff}}(\lambda)$ stwierdzono, że wraz ze wzrostem ilości Fe_2O_3 występuje przesunięcie krawędzi absorpcji podstawowej w kierunku zakresu widzialnego.

Podziękowania

Praca została wykonana w ramach działalności statutowej AGH, umowa nr 11.11.160.438.

ses an increase in conductivity by more than two orders of magnitude. At a constant temperature, initially with an increase in the amount of dopant to 0.1-0.25 mol% of iron(III) oxide, σ increases, and then the conductivity reaches constant values. This nature of conductivity changes as a function of composition may indicate the incorporation of Fe^{3+} iron ions into the TiO_2 cationic sublattice in the range up to 0.25 mol% Fe_2O_3 .

4. Summary

The purpose of the work was to determine the structural, electrical and optical properties of materials from the Fe_2O_3 - TiO_2 system. Polycrystalline sinters in the range of compositions 0-2 mol% Fe_2O_3 was obtained by the sol-gel method. Sintered materials at 900 °C are two-phase. The results of the XRD studies indicate the presence of anatase and rutile phases. The weight content of anatase decreases systematically as the amount of Fe^{3+} ions increases. At sintering temperature of 1100 °C, no anatase phase was found next to rutile. Titanium(IV) oxide doped with iron(III) oxide to 0.25 mol% crystallizes in the rutile structure. The increase in the amount of iron(III) oxide admixture causes the appearance of the Fe_2TiO_5 pseudobrookite phase, however, with the predominant content of rutile phase. With an increase in the amount of iron(III) oxide for materials with a rutile structure (0-0.25 mol% Fe_2O_3), an increase in electrical conductivity is observed. The results of structural and electrical tests indicate that oxides of titanium(IV) and iron(III) form solid solutions in the range of compositions 0-0.25 mol% Fe_2O_3 . Based on the analysis of optical measurements $R_{\text{diff}}(\lambda)$, it was found that along with the increase in the amount of Fe_2O_3 there is a shift in the base absorption edge towards the visible range.

Acknowledgement

The work was carried out as part of the AGH UST statutory activity, contract No. 11.11.160.438.

Bibliografia / References

- [1] Verma, A., Kar, M., Singh, D. P.: Aging effect of diethanolamine derived precursor sol on TiO_2 films deposited at different annealing temperatures, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 54, (2010), 129-138.
- [2] Gharagozlou, M., Bayati, R.: Photocatalytic characteristics of single phase Fe-doped anatase TiO_2 nanoparticles sensitized with vitamin B12, *Mater. Res. Bull.*, 61, (2015), 340-347.
- [3] Abazović, N. D., Mirengi, L., Janković, I. A., Bibić, N., Sojić, D. V., Abramović, B. F., Comor, M. I.: Synthesis and characterization of Rutile TiO_2 nanopowders doped with iron ions, *Nanoscale Res. Lett.*, 4, (2009), 518-525.
- [4] Golubović, A., Šćepanović, M., Kremenović, A., Aškrić, S., Berce, V., Dohčević-Mitrović, Z., Popović, Z. V.: Raman study of the variation in anatase structure of TiO_2 nanopowders due to the changes of sol-gel synthesis conditions, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 49, (2009), 311-319.
- [5] Eshaghi, A., Pakshir, M., Mozaffarinia, R.: Preparation and characterization of TiO_2 sol-gel modi-

- fied nanocomposite films, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 55, (2010), 278-284.
- [6] Mirzaei, A., Hashemi, B., Janghorban, K.: α -Fe₂O₃ based nanomaterials as gas sensors, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 27, (2016), 3109-3144.
- [7] Hanaor, D. A. H., Sorrell, C. C.: Review of the anatase to rutile phase transformation, *J. Mat. Sci.*, 46, 4, (2011), 855-874.
- [8] Akhavan, O.: Thickness dependent activity of nanostructured TiO₂/ α -Fe₂O₃ photocatalyst thin films, *Appl. Surf. Sci.*, 257, (2010), 1724-1728.
- [9] Boudjemaa, A., Boumaza, S., Trari, M.: Physical and photo-electrochemical characterizations of α -Fe₂O₃. Application for hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy*, 34, (2009), 4268-4274.
- [10] Ranjit, K. T., Viswanathan, B.: Synthesis, characterization and photocatalytic properties of iron-doped TiO₂ catalysts, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 108, (1997), 79-84.
- [11] Hreniak, A., Gryzłó, K., Boharewicz, B., Sikora, A., Chmielowiec, J., Iwan, A.: Preparation and optical properties of iron-modified titanium dioxide obtained by sol-gel method, *Optical Materials*, 46, (2015), 45-51.
- [12] Banisharif, A., Khodadadi, A. A., Mortazavi, Y., Firooz, A. A., Beheshtian, J., Agah, S., Menbari, S.: Highly active Fe₂O₃-doped TiO₂ photocatalyst for degradation of trichloroethylene in air under UV and visible light irradiation: Experimental and computational studies, *Appl. Catal. B: Environmental*, 165, (2015), 209-221.
- [13] Mishra, M., Chun, D.-O.: α -Fe₂O₃ as photocatalytic material: A review, *Appl. Catal. A: General*, 498, (2015), 126-141.
- [14] Fang, W., Xing, M., Zhang, J.: Modifications on reduced titanium dioxide photocatalysts: A review, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochemistry Reviews*, 32, (2017), 21-39.
- [15] Kusior, A., Michalec, K., Jelen, P., Radecka, M.: Shaped Fe₂O₃ nanoparticles – Synthesis and enhanced photocatalytic degradation towards RhB, *Applied Surface Science*, 476, (2019), 342-352.
- [16] Gennari, F. C., Andrade Gamboa, J. J., Pasquievich, D. M.: Formation of pseudobrookite through gaseous chlorides and by solid state reaction, *J. Mater. Sci.*, 33, (1998), 1563-1569.
- [17] Guo, W. Q., Malus, S., Ryan, D. H., Altounian, Z.: Crystal structure and cation distributions in the FeTi₂O₅-Fe₂TiO₅ solid solution series, *J. Phys.: Condens. Matter*, 11, (1999), 6337-6346.
- [18] Osada, M., Nishio, K., Hwang, H. Y., Hikita, Y.: Synthesis and electronic properties of Fe₂TiO₅ epitaxial thin films, *APL Materials*, 6, (2018), 056101.
- [19] Khaleel, A., Al-Zuhair, S., Al-Mamary, S., Parvin, M., Khan, A. H.: Structural, Textural, and Catalytic Properties of Ti(IV)-Fe(III) Mixed Oxides Prepared by a Modified Sol-Gel Route, *Chem. Select.*, 2, (2017), 791-799.
- [20] Woermann, E., Brežny, B., Muan, A.: Phase equilibria in the system MgO-iron oxide-TiO₂ in air, *Am. Jour. Sci.*, 267-A, (1969), 463-479.
- [21] Kundu, T. K., Mukherjee, M., Chakravorty, D., Sinha, T. P.: Growth of nano- α -Fe₂O₃ in a titania matrix by the sol-gel route, *J. Mater. Sci.*, 33, (1998), 1759-1763.
- [22] Spurr, R. A., Myers, H.: Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures with an X-Ray Diffractometer, *Anal. Chem.*, 29, 5, (1957), 760-762.

Otrzymano 21 stycznia 2019, zaakceptowano 28 stycznia 2019.

Received on January 21, 2019, accepted on January 28, 2019.

Otrzymywanie granatu itrowo-glinowego metodą spiekania reakcyjnego z wykorzystaniem zarodkowania heterogenicznego

Preparation of yttrium aluminium garnet (YAG) via reactive sintering using heterogeneous nucleation

Magdalena Stan¹, Kamil Wojciechowski¹, Radosław Lach¹, Jakub Haberko², Mirosław M. Bućko^{1*}

¹ AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki,

al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

² AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej,

al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

*e-mail: bucko@agh.edu.pl

STRESZCZENIE

W niniejszym artykule przedstawiono nową metodę otrzymywania granatu itrowo-glinowego, wykorzystującą spiekanie reakcyjne z zarodkowaniem fazy granatu heterogenicznymi nanometrycznymi cząstkami $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Pierwszym krokiem było otrzymanie prekursorów tlenku glinu i tlenku itru poprzez ich wytrącenie z roztworów azotanów (odpowiednio glinu i itru) za pomocą węglanu amonu, a następnie wyprażenie prekursora tlenku itru w temperaturze 700 °C, natomiast prekursor tlenku glinu poddano obróbce hydrotermalnej w 130 °C przez 2 h. Dwie stechiometryczne względem $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ mieszaniny otrzymanych proszków były homogenizowane przez 30 minut w środowisku o pH = 12, następnie zostały wysuszone. W jednej mieszance 10% obj. hydrotermalnie otrzymanego składnika glinowego zastąpiono nanoproshkiem $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ w celu wywołania efektu zarodkowania. Homogeniczne mieszaniny proszkowe zostały zaprasowane pod ciśnieniem 300 MPa i spieczone w cyklu obejmującym spiekanie swobodne w temperaturach 1130-1675 °C, a w przypadku próbek spiekanych w najwyższej temperaturze dodatkowe zagęszczanie HIP w 1600 °C. Skład fazowy wytworzonych proszków i spieków został określony za pomocą analizy XRD, natomiast mikrostruktura tych ostatnich została przedstawiona na obrazach SEM. Dodatkowo wykonano analizę DSC-TG otrzymanych proszków prekursorów. Reakcja w stanie stałym pomiędzy prekursorami tlenku itru i tlenku glinu prowadziła do otrzymania granatu itrowo-glinowego. Wykorzystanie zarodkowania heterogenicznego pozwoliło na uzyskanie wyższego zagęszczenia otrzymywanych materiałów niż w przypadku próbek niezarodkowanych, zarówno podczas spiekania swobodnego, jak i po doprasowaniu izostatycznym na gorąco i wytworzenie w pełni zagęszczonego materiału.

Słowa kluczowe: granat itrowo-glinowy, YAG, spiekanie reakcyjne, zarodkowanie.

ABSTRACT

This article presents a new method of obtaining yttrium-aluminium garnet, which uses reaction sintering with nucleation using heterogeneous nanometric $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ particles. The first step was to obtain alumina and yttria precursors by precipitating them from nitrate solutions (aluminium and yttrium, respectively) with ammonium carbonate followed by calcination of the yttrium oxide precursor at 700 °C, while the aluminium oxide precursor was hydrothermally treated at 130 °C for 2 h. Two stoichiometric mixtures with respect to $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ of the obtained powders were homogenized for 30 minutes in an environment of pH = 12, then they were dried. In one mixture, 10 vol.% of the hydrothermal aluminium component was replaced by $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanopowder to induce nucleation. Homogeneous powder mixtures were pressed at a pressure of 300 MPa and sintered in a cycle consisting of natural sintering at temperatures of 1130-1675 °C and additional HIP densification at 1600 °C in the case of samples sintered at the highest temperature. The phase composition of the produced powders and sinters was determined by XRD analysis, while the microstructure of the latter was shown in SEM images. In addition, DSC-TG analysis of the obtained precursor powders was performed. The solid state reaction between the yttrium oxide and alumina precursors led to the yttrium-aluminium garnet. The use of heterogeneous nucleation allowed for a higher density of obtained materials than for non-nucleated samples, both during free sintering and after hot isostatic pressing, and production of fully dense material.

Keywords: YAG, Garnet, Reactive sintering, Seeding

1. Wstęp

W układzie $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ można wyróżnić trzy termodynamicznie trwałe fazy: $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) o regularnej strukturze typu granatu, $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (YAM) o symetrii jednoskośnej i YAlO_3 (YAP) o rombowej strukturze typu perowskitu oraz jedną fazę nietrwałą – YAlO_3 (YAH) o symetrii heksagonalnej [1].

Pomijając niewielkie zainteresowanie roztworami stałymi na bazie fazy typu perowskitu jako pigmentami wysokotemperaturowymi [2], jedynie tworzywa na bazie granatu itrowo-glinowego znajdują zastosowanie – zazwyczaj w postaci elementów układu laserowego. W tego typu aplikacjach wykorzystywane są zarówno monokryształy, jak i gęste polikrystaliczne spieki. Zarówno mono – jak i polikryształy YAG’u domieszkowane pierwiastkami ziemi rzadkich, najczęściej jest to neodym, wykorzystywane są jako ośrodek czynny, zaś tworzywa z niedomieszkowanego granatu stosuje się jako elementy układów optycznych [3]. W przypadku materiałów polikrystalicznych o ich użyteczności w aplikacjach laserowych decyduje możliwość osiągnięcia pełnego zagęszczenia, co w istotny sposób wpływa na konieczność stosowania proszków, których morfologia gwarantuje dobrą spiekalność.

Synteza jednofazowych proszków YAG na drodze reakcji w ciele stałym z mieszaniny tlenków glinu i itru wymaga wysokiej temperatury – zazwyczaj powyżej 1600°C [4]. W metodzie tej wyjściowe proszki poddaje się z reguły długotrwałemu mieleniu, które może prowadzić do ich zanieczyszczenia, a następnie długotrwałej obróbce cieplnej w wysokiej temperaturze, czego wynikiem jest wzrost wielkości ziaren oraz ich silna agregacja [5]. Proszki granatu itrowo-glinowego o kontrolowanej morfologii mogą być otrzymywane na wiele sposobów takich jak: zol-żel [6], metoda cytrynianowa [7], obróbka mikrofalowa [8], synteza solwotermalna [9], synteza w warunkach superkrytycznych [10], rozkład termiczny aerozoli [11] czy też spalanie prekursorów [12]. Gęste, polikrystaliczne tworzywa YAG można otrzymać poprzez spiekanie proszków, zarówno swobodne jak i prasowane na gorąco, a także poprzez spiekanie reakcyjne, gdzie punktem wyjścia jest jednorodna mieszanina proszków obydwu tlenków [13].

Specyficzną modyfikacją spiekania reakcyjnego może być wykorzystanie zjawiska zarodkowania jednej z faz powstających w trakcie wzrostu temperatury. W zakresie materiałów ceramicznych pierwszymi doniesieniami na ten temat były prace grupy G. L. Messinga, w których opisano korzystny wpływ niewielkiego dodatku nanometrycznych ziaren $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ na spiekanie tworzyw korundowych z wykorzystaniem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ jako prekursora [14-16]. Dodatek korundu obniża temperaturę przemia-

1. Introduction

In $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ system, three thermodynamically stable phases can be distinguished: $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) with a regular pomegranate structure, $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (YAM) with monoclinic symmetry and YAlO_3 (YAP) with a rhombic perovskite type structure and one unstable phase YAlO_3 (YAH) with hexagonal symmetry [1].

Apart from the slight interest in solid solutions based on the perovskite phase as high-temperature pigments [2], only materials based on yttrium-aluminium garnet are used, usually in the form of laser system components. Both single crystals and dense polycrystalline sinters are used in this type of application. Both mono- and polycrystals of YAG doped with rare earth elements, it is most often neodymium, are used as the active medium, while materials of undoped YAG are used as elements of optical systems [3]. In the case of polycrystalline materials, their usefulness in laser applications is determined by the possibility of achieving full densification, which significantly affects the need for powders whose morphology guarantees good sinterability.

The synthesis of YAG single-phase powders by reaction in a solid from a mixture of aluminium and yttrium oxides requires a high temperature, usually above 1600°C [4]. In this method, the initial powders are usually subjected to long-term milling, which may lead to their contamination, followed by long-term heat treatment at high temperature, which results in an increase in grain size and their strong aggregation [5]. Yttrium-aluminium garnet powders with controlled morphology can be obtained in many ways, such as: sol-gel [6], citrate method [7], microwave processing [8], solvothermal synthesis [9], synthesis under supercritical conditions [10], thermal decomposition of aerosols [11] or combustion of precursors [12]. Dense, polycrystalline YAG materials can be obtained by sintering powders, both natural and hot pressing, as well as by reaction sintering, where the starting point is a homogeneous powder mixture of both oxides [13].

The use of the nucleation phenomenon of one of the phases arising during the temperature increase can be a specific modification of the reaction sintering. Publications of G. L. Messing’s group, which described the beneficial effect of a small addition of nanometric $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ grains on sintering of corundum materials using $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ as a precursor, were the first reports on this subject in the field of ceramic materials [14-16]. The addition of corundum lowers the transformation temperature of the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ polymorph into $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and has a positive effect on the microstructure of sintered materials (reduces the formation of vermicular microstructure) and allows for high density at a lower temperature. In

ny odmiany γ - Al_2O_3 w α - Al_2O_3 oraz wpływa korzystnie na mikrostrukturę otrzymanych spieków (ogranicza tworzenie się mikrostruktury robaczkowej) i pozwala na otrzymanie wysokiego zagęszczenia w niższej temperaturze. W podobny sposób możliwe jest także uzyskanie kompozytów na osnowie tlenku glinu z wtrąceniami dwutlenku cyrkonu, gdzie prekursorem fazy korundowej był bemit [17]. W innej pracy, zbadano wpływ dodatku α - Al_2O_3 na przebieg przemian fazowych i syntezy YAG'u podczas otrzymywania kompozytu Al_2O_3 -20% YAG. Badania te pokazały korzystny wpływ dodatku na proces spiekania oraz na kształtowanie się odpowiedniej mikrostruktury, a w konsekwencji na poprawę właściwości mechanicznych otrzymanych tworzyw [18].

Celem niniejszej pracy jest zbadanie możliwości zastosowania efektu zarodkowania drobnymi cząstkami α - Al_2O_3 w procesie spiekania reakcyjnego, którego produktami są gęste, jednofazowe spieki granatu itrowo-glinowego.

2. Eksperyment

Punktem startowym preparatyki były proszki α - Al_2O_3 (TM-DAR, Taimei Chemicals Co., Ltd.) i Y_2O_3 (Sigma Aldrich) o czystości 99,9% oraz 9-wodny azotan(V) glinu o czystości c.z.d.a (POCH). Roztworzenie tlenku itru w kwasie azotowym(V) pozwoliło na otrzymanie roztworu azotanu(V) itru, natomiast roztwór azotanu(V) glinu otrzymano w wyniku rozpuszczenia w wodzie destylowanej wymienionej soli. Prekursory tlenku glinu oraz tlenku itru strącono osobno, wprowadzając niewielkimi porcjami odpowiednie roztwory azotanów do intensywnie mieszanego nasyconego roztworu węglanu amonu. W trakcie procesu strącania, jak i po jego zakończeniu, pH zawiesin było kontrolowane i korygowane odpowiednimi dodatkami wodnego roztworu amoniaku na poziomie równym 9, co zapewniło ilościowe wytrącenie prekursorów. Prekursor tlenku itru został odsączony i jednokrotnie przemyty alkoholem propylowym, wysuszony w temperaturze 105 °C przez 24 godziny, a następnie wyprażony w 700 °C przez 1 h. Osad prekursora tlenku glinu został przemyty wodą destylowaną aż do całkowitego usunięcia jonów azotanowych, odsączony, a powstały żel poddano obróbce hydrotermalnej w 130 °C przez 2 h. Otrzymany żel został dwukrotnie przemyty alkoholem izopropylowym i wysuszony w temperaturze 105 °C przez 24 godziny.

Otrzymane prekursory zostały odważone w ilościach odpowiadających stechiometrii $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ z uwzględnieniem wyznaczonych uprzednio strat prażenia. Przygotowano dwie mieszaniny prekursorów itrowego i glinowego: pierwsza z nich zawierała 10% obj. dodatku nanoproszku α - Al_2O_3 , do której domierzono odpowied-

a similar way it is also possible to obtain composites based on alumina with inclusions of zirconia, where the precursor of the corundum phase was boehmite [17]. In another work, the influence of α - Al_2O_3 addition on the phase transformation and YAG synthesis during the preparation of Al_2O_3 -20% YAG composite was investigated. These studies have shown the beneficial effect of the additive on the sintering process and on the formation of an appropriate microstructure, and, consequently, on the improvement of the mechanical properties of the obtained materials [18].

The purpose of this work is to investigate the possibility of applying the effect of nucleation using fine particles of α - Al_2O_3 in the reaction sintering process, the product of which is dense, single-phase sinters of yttrium-aluminium garnet.

2. Experiment

α - Al_2O_3 (TM-DAR, Taimei Chemicals Co., Ltd.) and Y_2O_3 (Sigma Aldrich) powders with a purity of 99.9% and aluminium nitrate nonahydrate with p.a. purity (POCH) were the starting point of preparation. The solution of yttrium oxide in nitric acid allowed to obtain a solution of yttrium nitrate, while the solution of aluminium nitrate was obtained by dissolving the said salt in the distilled water. Alumina and yttrium oxide precursors were precipitated separately by introducing small portions of the appropriate nitrate solutions into an intensively mixed saturated ammonium carbonate solution. During and after the precipitation process, the pH of the suspensions was controlled and corrected with appropriate additions of aqueous ammonia at a level of 9, which provided quantitative precipitation of precursors. The yttrium oxide precursor was filtered off and washed once with *n*-propyl alcohol, dried at 105 °C for 24 hours, and then calcined at 700 °C for 1 h. The alumina precursor precipitate was washed with distilled water until complete removal of nitrate ions, filtered, and the resulting gel was hydrothermally treated at 130 °C for 2 h. The obtained gel was washed twice with isopropyl alcohol and dried at 105 °C for 24 hours.

The precursors obtained were weighed in amounts corresponding to the $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ stoichiometry, taking into account the previously determined loss of ignition. Two precursor mixtures were prepared: the first contained 10 vol.% of the addition of α - Al_2O_3 nanopowder, to which the appropriate weight of the alumina precursor was measured, the second mixture did not contain the addition of corundum. Due to the small difference in pH values at which the isoelectric points of both precursors occur, it was impossible to provide heteroflocculation conditions. For this reason, pH = 12 was maintained

nią naważkę prekursora tlenku glinu, druga mieszanina nie zawierała dodatku korundu. Ze względu na małą różnicę wartości pH, przy których występują punkty izoelektryczne obydwu prekursorów, niemożliwe było zapewnienie warunków heterokoagulacji. Z tego względu w trakcie homogenizacji utrzymywano $\text{pH} = 12$, stosując wodny roztwór amoniaku, w wyniku czego wszystkie cząstki w układzie posiadały ładunek ujemny. Mieszaninę proszków homogenizowano w młynie mieszadłowym przez 30 min. Stosowano mielniki z tlenku cyrkonu(IV) o średnicy 2 mm firmy Tosoch. Stosunek masowy mielników do proszku wynosił 20:1.

Z uzyskanych proszków zaprasowano jednoosiowo pod ciśnieniem 50 MPa cylindryczne próbki o średnicy 20 mm i wysokości ok. 3 mm, a następnie doprasowano je izostatycznie pod ciśnieniem 300 MPa. Otrzymane wypraski spiekano swobodnie w atmosferze powietrza w temperaturze 1130-1675 °C przez 2 h, a prędkość wzrostu temperatury wynosiła 10 °C/min. Dodatkowo spieki z temperatury 1675 °C poddano procesowi izostatycznego prasowania na gorąco w atmosferze argonu przez 1 h w temperaturze 1600 °C i pod ciśnieniem 250 MPa.

Pomiary DSC zostały wykonane za pomocą analizatora termicznego Netzsch STA 449 F3 Jupiter. Pomiary zostały wykonane w atmosferze powietrza, szybkość ogrzewania wynosiła 20 °C/min. Przy pomocy spektrometru masowego QMD 300 ThermoStar wyznaczono krzywe emisji gazów podczas rozkładu prekursora tlenku itru wraz ze wzrastającą temperaturą, szybkość ogrzewania wynosiła 10 °C/min. Składy fazowe próbek zostały określone za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego Empyrean firmy PANalytical. Pomiary wykonywano, wykorzystując monochromatyczne promieniowanie lampy miedzianej $\text{CuK}\alpha 1$. Analiza jakościowa składu fazowego została wykonana za pomocą programu HighScore z wykorzystaniem bazy danych ICDD. Przy pomocy dylatometru DIL 402 C firmy Netzsch wyznaczono krzywe skurczu liniowego próbek w trakcie ogrzewania. Mikrofotografie SEM otrzymanych spieków wykonano za pomocą mikroskopu Nova NanoSEM230 firmy FEI Europe Company. Spieki do badań zostały wypolerowane; otrzymane zgłady zostały wytrawione termicznie, a następnie pokryte warstwą węgla.

3. Wyniki i dyskusja

Rys. 1a i 1b przedstawiają wyniki pomiarów DSC/TG oraz analizę gazów, emitowanych w trakcie termicznej obróbki prekursora tlenku itru jednokrotnie przemytego alkoholem izopropylowym. Endotermiczny efekt w temperaturze 143,6 °C jest spowodowany odparowaniem wody oraz rozkładem części związków powstających

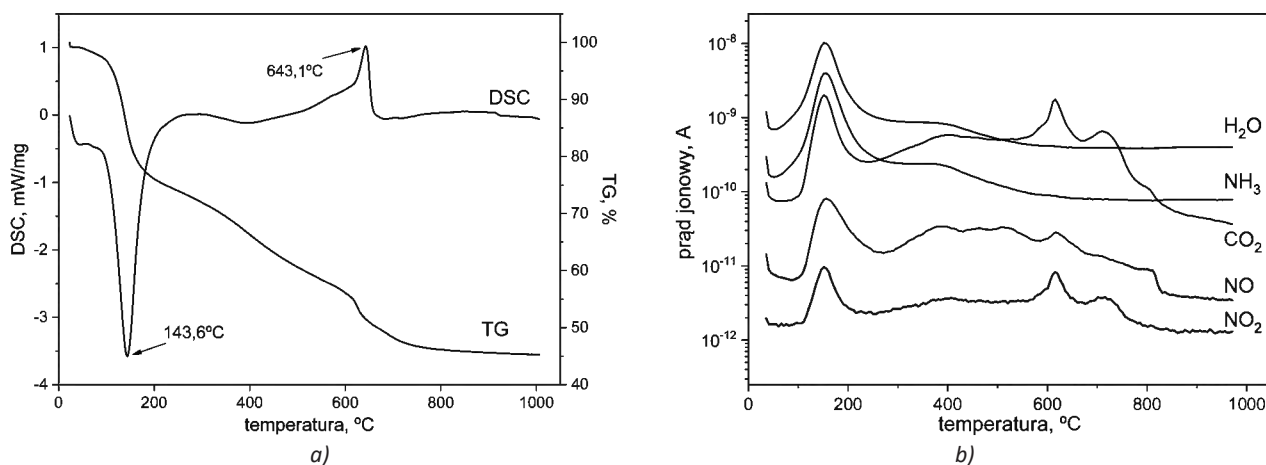
during homogenization using an aqueous ammonia solution, as a result of which all particles in the system had a negative charge. The powder mixture was homogenized in a stir mill for 30 min. Zirconium oxide grinders with a diameter of 2 mm from Tosoch were used. The mass ratio of grinders to powder was 20:1.

Cylindrical samples with a diameter of 20 mm and a height of about 3 mm were pressed uniaxially at a pressure of 50 MPa from the obtained powders, and then they were pressed isostatically at a pressure of 300 MPa. The obtained compacts were pressureless sintered in air at a temperature of 1130-1675 °C for 2 h and the temperature increase rate was 10 °C/min. In addition, sinters from 1675 °C were subjected to an isostatic hot pressing process in an argon atmosphere for 1 h at a temperature of 1600 °C and a pressure of 250 MPa.

DSC measurements were made using a Netzsch STA 449 F3 Jupiter thermal analyzer. Measurements were made in an air atmosphere, the heating rate was 20 °C/min. Using the QMD 300 ThermoStar mass spectrometer, gas emission curves were determined during decomposition of the yttrium oxide precursor with increasing temperature, the heating rate was 10 °C/min. Phase compositions of the samples were determined using an Empyrean X-ray diffractometer from PANalytical. Measurements were made using the monochrome radiation of the $\text{CuK}\alpha 1$ copper lamp. Qualitative analysis of the phase composition was performed using the HighScore program using the ICDD database. The curves of linear shrinkage of the samples during heating were determined using a DIL 402 C dilatometer from Netzsch. SEM micrographs of the sinters obtained were made using a Nova NanoSEM230 microscope from the FEI Europe Company. Test sinters have been polished; the received specimens were thermally etched and then covered with a layer of carbon.

3. Results and discussion

Figs. 1a and 1b show the results of DSC/TG measurements and analysis of gases emitted during thermal processing of the yttrium oxide precursor once washed with isopropyl alcohol. The endothermic effect at 143.6 °C is caused by the evaporation of water and the decomposition of some of the compounds formed in the precipitation process, most likely excess ammonium carbonate and the resulting ammonium nitrate. The decomposition of nitrate and carbonate compounds formed during precipitation is most likely responsible for the exothermic effect at 643.1 °C. The validity of this statement is confirmed by the analysis of evolving gases (Fig. 1b). During the heat treatment of the yttrium oxide precursor, there



Rys. 1. Krzywe termicznej kalorymetrii skaningowej (DSC) oraz termograwimetryczna (TG) rozkładu prekursora tlenku itru (a) i krzywe emisji wskazanych gazów (b).

Fig. 1. Differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric (TG) curves of thermal decomposition of the yttrium oxide precursor (a) and gas emission curves (b).

w procesie strącania, najprawdopodobniej nadmiarowego węglanu amonu i powstałego azotanu amonu. Za egzotermiczny efekt w temperaturze 643,1 °C odpowiada najprawdopodobniej rozkład związków azotanowych i węglanowych powstałych w trakcie strącania. Słuszność tego stwierdzenia potwierdza analiza wydzielających się gazów (Rys. 1b). W trakcie obróbki cieplnej prekursora tlenku itru następuje kolejno rozkład węglanu hydroksyitru ($\text{Y}(\text{OH})\text{CO}_3$) oraz tlenoazotanu(V) itru (YONO_3), co odpowiada emisji pary wodnej, tlenku węgla(IV), tlenku azotu(II) oraz tlenku azotu(IV) [19-20].

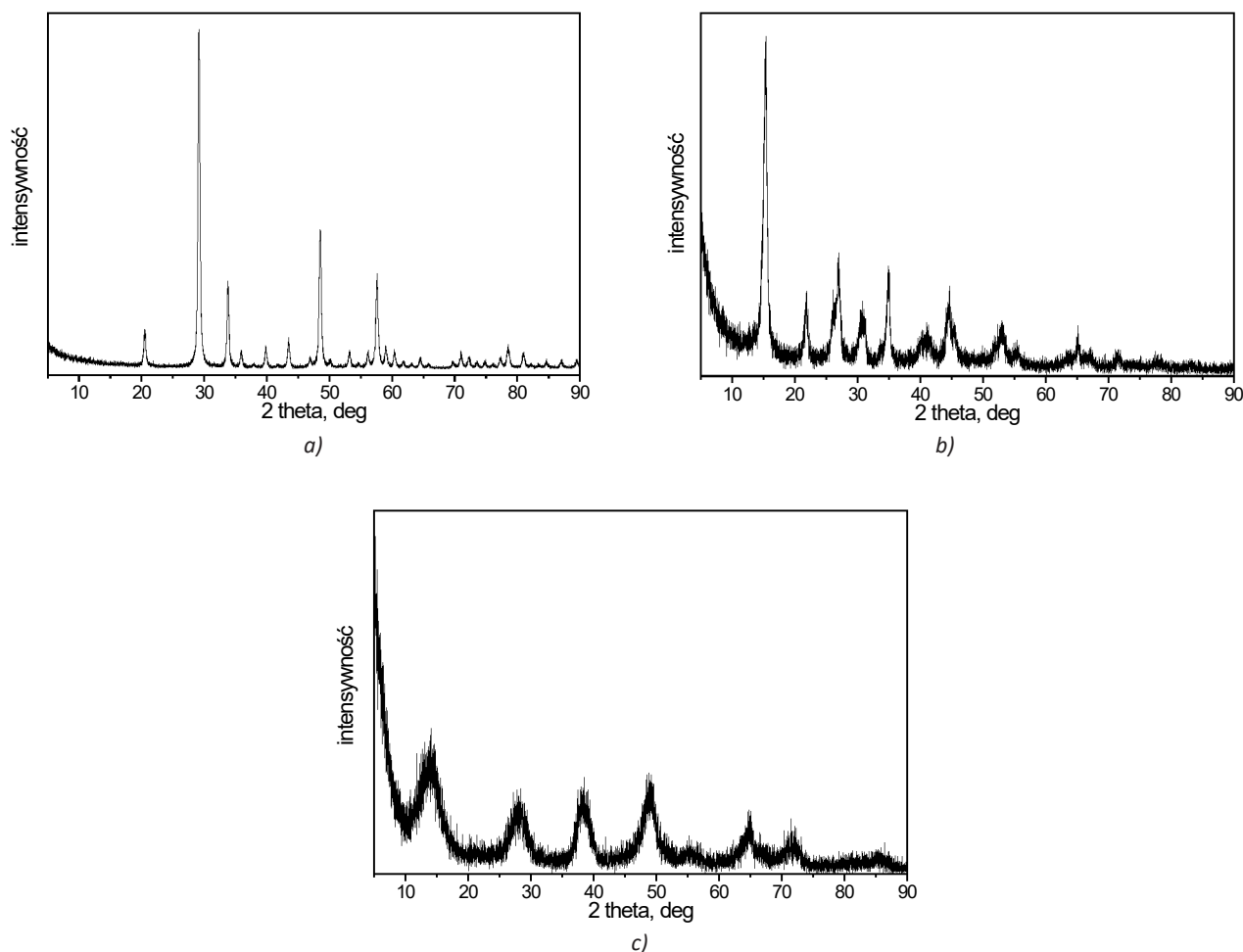
Wyniki uzyskane w trakcie analizy termicznej pozwoliły na ustalenie temperatury prażenia prekursora tlenku itru na 700 °C. Powyżej tej temperatury nie obserwuje się strat masy, a produktem prażenia jest jednofazowy proszek tlenku itru, którego kryształity osiągają wielkość ok. 50 nm, określoną na podstawie poszerzenia połowkowego refleksu (100) (Rys. 2a). W przypadku prekursora tlenku glinu otrzymane rentgenogramy (Rys. 2b i 2c) pozwalają stwierdzić, że w wyniku reakcji strącania powstaje węglan dihydroksy amonowo-glinowy ($\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ – dawsonit, który w trakcie obróbki hydrotermalnej rozkłada się z utworzeniem bemitu, $\text{AlO}(\text{OH})$). Wielkości kryształitów tych faz wynoszą odpowiednio ok. 30 nm i 10 nm.

Rys. 3 przedstawia krzywe DSC/TG wykonane dla dwóch mieszanin prekursorów: jednej z dodatkiem zarodków $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, zaś drugiej bez tego dodatku. Porównanie obu par krzywych wskazuje na podobny charakter przebiegających procesów. W przypadku krzywej TG mniejsza strata masy w przypadku mieszaniny zawierającej zarodki nanoproszku korundu związana jest z mniejszą masą bemitu. Endotermiczne efekty cieplne 1 i 1', występujące w temperaturze ok. 260 °C, odpowiadają rozkładowi bemitu. W celu identyfikacji efektów 2 i 2'

is successively the decomposition of hydroxy carbonate ($\text{Y}(\text{OH})\text{CO}_3$) and yttrium oxynitrate (YONO_3), which corresponds to the emission of water vapour, carbon monoxide, nitrogen monoxide and nitrogen dioxide [19-20].

The results obtained during the thermal analysis allowed to set the calcination temperature of the yttrium oxide precursor at 700 °C. No weight loss is observed above this temperature, and the roasting product is a single-phase yttrium oxide powder whose crystallites reach a size of about 50 nm, determined on the basis of the half-width broadening of reflex (100) (Fig. 2a). In the case of the alumina precursor, the obtained X-ray patterns (Figs. 2b and 2c) allow to state that ion dihydroxyammonium aluminium carbonate ($\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ (dawsonite) is formed as a result of the precipitation reaction, which during hydrothermal treatment decomposes to form boehmite, $\text{AlO}(\text{OH})$. The crystallite sizes of these phases are about 30 nm and 10 nm, respectively.

Fig. 3 shows DSC/TG curves made for two mixtures of precursors: one with the addition of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ nuclei and the other without this addition. A comparison of both pairs of curves indicates a similar nature of ongoing processes. In the case of the TG curve, the smaller mass loss in the case of a mixture containing nuclei of corundum nanopowder is associated with a lower mass of the boehmite. Endothermic thermal effects 1 and 1', occurring at a temperature of about 260 °C, correspond to the distribution of boiling water. In order to identify effects 2 and 2', phase composition tests of powders heated at 800 °C and 1000 °C were performed. The obtained data (Table 1) shows that the observed effects correspond to the reaction resulting in the yttrium aluminate phase with a monoclinic structure ($\text{Y}_2\text{Al}_2\text{O}_7$). In a similar way, exothermic effects of the 3 and 3' reaction of the formation of yttrium-aluminium garnet phase can be attributed.



Rys. 2. Dyfraktogramy rentgenowskie tlenku itru wyprążonego w 700 °C (a), prekursora tlenku glinu przed (b) oraz po (c) procesie hydrotermalnym.

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of yttrium oxide calcined at 700 °C (a), the aluminium oxide precursor before (b) and after (c) hydrothermal treatment.

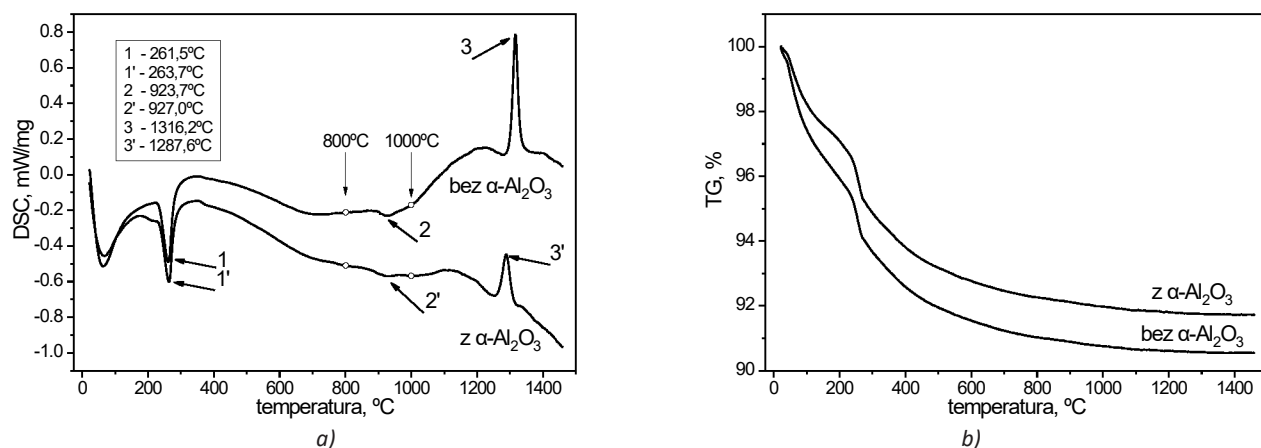
wykonano badania składu fazowego proszków wygrzanych w 800 °C i 1000 °C. Z uzyskanych danych (Tabela 1) wynika, że obserwowane efekty odpowiadają reakcji, w wyniku której powstaje faza glinianu itru o strukturze jednoskośnej ($Y_4Al_2O_9$). W podobny sposób można przypisać egzotermiczne efekty 3 i 3' reakcji tworzenia się fazy granatu itrowo-glinowego.

Wykresy na Rys. 4, krzywe dylatometryczne ($\Delta L/L_0$) oraz ich pochodne (dL/dT) będące miarą szybkości spiekania, ilustrują zmiany wymiarów liniowych wyprasek otrzymanych z obu mieszanin proszków w trakcie wzrostu temperatury. Z porównania charakteru tych krzywych z odpowiednimi krzywymi DSC/TG można założyć, że efekt obserwowany na krzywej dylatometrycznej w temperaturze ok 270 °C spowodowany jest rozkładem bemitu. W obydwu przypadkach widoczne jest niewielkie zmniejszenie objętości próbek. Podobnie proces spiekania i związany z nim intensywny skurcz materiału rozpoczyna się powyżej 1100 °C.

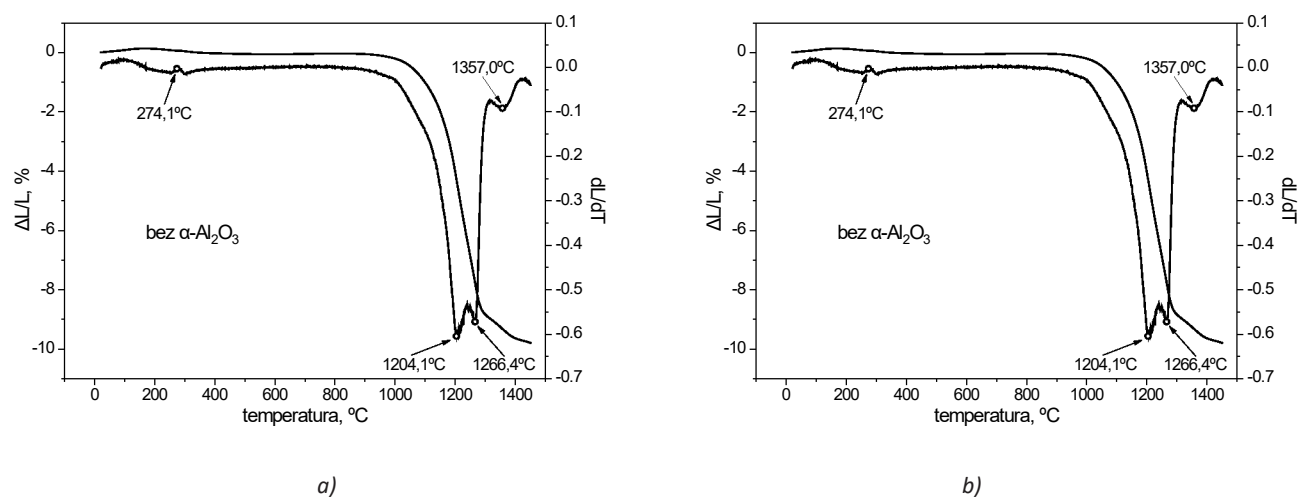
W przypadku proszku bez dodatku zarodków korundowych (Rys. 4a) widoczne jest niewielkie spowolnienie

Dilatometric curves ($\Delta L/L_0$) and their derivatives (dL/dT), which are a measure of sintering speed, are shown in Fig. 4. The graphs illustrate changes in linear dimensions of compacts obtained from both powder mixtures during the temperature increase. Comparing the nature of these curves with the corresponding DSC/TG curves, it can be assumed that the effect observed on the dilatometric curve at a temperature of about 270 °C is caused by the decomposition of bohemite. In both cases, a slight decrease in sample volume is visible. Similarly, the sintering process and the associated intense shrinkage of the material begin above 1100 °C.

In the case of powder without the addition of corundum nuclei (Fig. 4a), a slight slowing of the sintering process between 1204.1 °C and 1266.4 °C is visible, which is probably caused by chemical reactions whose products are the YAM and YAP phases, identified during phase analysis (Table 2). Sintering slowdown, occurring above a temperature of approx. 1300 °C, in addition to microstructural changes resulting from the very nature



Rys. 3. Krzywe DSC (a) oraz TG (b) mieszanin proszków bemitu i tlenku itru z dodatkiem zarodków $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ oraz bez tego dodatku.
Fig. 3.. DSC (a) and (b) curves for boehmite and yttrium oxide powder mixture with and without $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ addition.



Rys. 4. Krzywe dylatometryczne proszków bez (a) i z (b) 10-procentowym obj. dodatkiem $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.
Fig. 4. Dilatometric curves of the powders without (a) and with (b) 10% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ addition by volume.

procesu spiekania pomiędzy temperaturą 1204,1 °C a 1266,4 °C, za co odpowiedzialne są prawdopodobnie reakcje chemiczne, których produktami są fazy YAM oraz YAP, identyfikowane w trakcie analizy fazowej (Tabela 2). Spowolnienie spiekania, występujące powyżej temperatury ok. 1300 °C, oprócz zmian mikrostrukturalnych, wynikających z samej istoty tego procesu, może być także spowodowane intensyfikacją reakcji powstawania YAlO_3 , a także kolejną reakcją prowadzącą do powstania fazy o strukturze granatu. Widoczne jest również niewielkie przyspieszenie procesu spiekania, czy raczej zahamowanie spadku prędkości tego zjawiska, z maksimum w temperaturze ok. 1357 °C. Efekt ten może być związany z postępującą syntezą fazy YAG i związanym z tym spiekaniem reakcyjnym. Ponadto w przypadku próbki nie zawierającej dodatku $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ widać wyraźnie, że faza korundowa pojawia się dopiero w 1400 °C (Tabela 2).

of this process, may also be caused by the intensification of YAlO_3 formation reaction, as well as another reaction leading to the formation of the garnet phase. There is also a slight acceleration of the sintering process, or rather inhibition of the decrease in the speed of this phenomenon, with a maximum at a temperature of about 1357 °C. This effect may be associated with the progressive synthesis of the YAG phase and the associated reaction sintering. In addition, in the case of a sample without the addition of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, it is clear that the corundum phase does not appear until 1400 °C (Table 2).

Pressureless sintering for 2 h at 1650 °C resulted in single-phase sintered yttrium-aluminium garnet regardless of whether corundum nuclei were present in the powder mixture. However, the sinters of both series differed in density and microstructure. Fig. 5 shows the temperature dependence of the sinters' relative density of both series, which clearly shows the beneficial

Tabela 1. Skład fazowy proszków wyprażonych w 800 °C lub w 1000 °C.

Table 1. Phase composition of powders calcined at 800 °C or 1000 °C.

Proszek / Powder	Temperatura / Temperature [°C]	Udział wagowy faz / Weight fraction of phases [%]			
		Y ₂ O ₃	η-Al ₂ O ₃	YAM	α-Al ₂ O ₃
bez dodatku korundu / without corundum addition	800	71,8	28,2	-	-
	1000	60,1	25,9	14,0	-
z dodatkiem korundu / with corundum addition	800	64,7	19,6	-	15,7
	1000	35,3	17,7	39,0	8,0

Tabela 2. Zmiany składu fazowego próbek w trakcie spiekania swobodnego.

Table 2. Phase changes of the samples during the natural sintering process.

Proszek / Powder	Temperatura / Temperature [°C]	Udział wagowy faz / Weight fraction of phases [%]					
		Y ₂ O ₃	η-Al ₂ O ₃	YAM	α-Al ₂ O ₃	YAP	YAG
bez dodatku korundu / without corundum addition	1130	41,1	29,2	29,7	-	-	-
	1200	37,6	20,7	39,1	-	2,5	-
	1270	24,9	12,5	37,6	-	21,6	3,4
	1450	2,3	-	2,8	16,0	54,6	24,3
z dodatkiem korundu / with corundum addition	1130	41,7	15,9	24,0	18,4	-	-
	1250	26,2	-	42,8	17,0	14,0	5,4
	1450	8,2	-	7,8	22,0	55,3	6,8

Spiekanie swobodne w 1650 °C przez 2 h prowadziło do uzyskania jednofazowych spieków granatu itrowo-glinowego bez względu na to czy w mieszaninie proszków były obecne zarodki korundowe czy nie. Tym niemniej spieki obu serii różniły się gęstością oraz mikrostrukturą. Na Rys. 5 przedstawiono temperaturową zależność gęstości względnej spieków obu serii, z której jednoznacznie wynika korzystny wpływ dodatku zarodków α-Al₂O₃ na osiągnięte gęstości; te uzyskiwane przez materiały otrzymywane z mieszaniny proszków zawierających zarodki korundowe osiągają wyższe wartości w całym zakresie temperatury.

Pozytywny wpływ zarodków korundowych na proces spiekania widoczny jest także na obrazach SEM mikrostruktur materiałów obu serii spiekanych w opisanych uprzednio warunkach (Rys. 6). Przedstawione mikrofotografie pokazują, że tworzywo spiekane bez

effect of the addition of α-Al₂O₃ nuclei on the achieved densities; those obtained by the materials obtained from the powder mixture containing corundum nuclei reach higher values over the entire temperature range.

The positive effect of corundum nuclei on the sintering process is also visible in the SEM images of the microstructures of materials of both sintered batches under the conditions described previously (Fig. 6). The presented micrographs show that sintered material without the addition of corundum nuclei has a higher porosity and lower relative density (93.5%) than the sintered material with the addition of nuclei (97.4%). A slightly smaller grain size is also visible – from 2 μm to 6 μm – in the material without corundum nuclei than in nucleated material – from 2 μm to 9 μm. Less intense grain growth is caused by both delaying the sintering process and more pores blocking the movement of

dotatku zarodków korundowych cechuje się wyższą porowatością i niższą gęstością względną (93,5%) niż materiał spiekany z dodatkiem zarodków (97,4%). Widoczny jest także nieco mniejszy rozmiar ziaren – od 2 μm do 6 μm – w spieku otrzymanym bez dodatku zarodków korundowych niż w materiale zarodkowanym – od 2 μm do 9 μm . Mniej intensywny rozrost ziaren spowodowany jest zarówno opóźnieniem procesu spiekania, jak i większą ilością porów blokujących ruch granic międzyziarnowych.

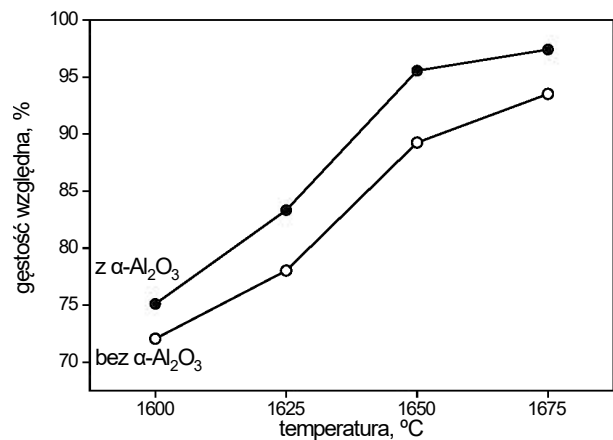
Obserwowane zmiany w mikrostrukturze obu spieków są na tyle istotne, że proces izostaticznego prasowania na gorąco prowadzi w obu przypadkach do różnych skutków. W Tabeli 3 przedstawiono gęstości względne próbek przed i po procesie izostaticznego prasowania na gorąco.

W przypadku próbki otrzymanej z proszku zawierającego zarodki korundu proces doprasowania izostaticznego na gorąco prowadzi do wzrostu gęstości z 97,41% do 99,99% gęstości teoretycznej. Dla próbki niezarodkowanej proces ten praktycznie nie wpływa na jej dalsze zagęszczenie. Efekt ten widoczny jest również na obrazach SEM ilustrujących mikrostruktury obu spieków (Rys. 7).

grain boundaries.

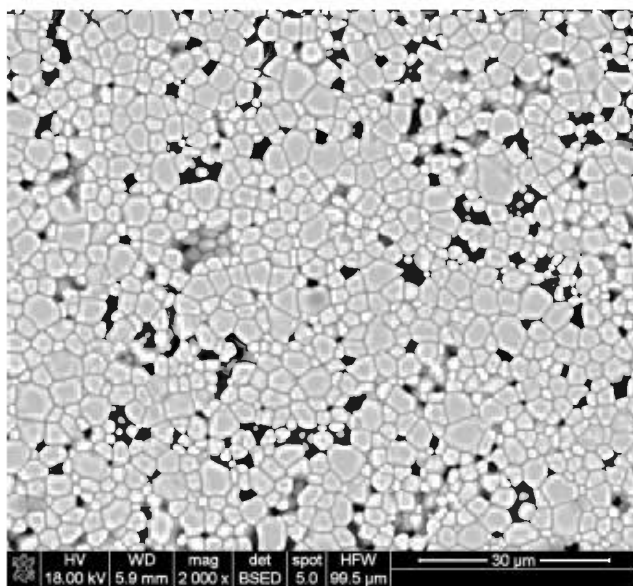
The observed changes in the microstructure of both sinters are so important that the hot isostatic pressing process leads to different effects in both cases. Table 3 shows the relative densities of samples before and after the hot isostatic pressing process.

For a sample obtained from a powder containing corundum nuclei, the hot isostatic pressing process leads to an increase in density from 97.41% to 99.99% of theoretical density. For a non-nucleated sample, this process practically does not affect its further densification. This effect is also visible in SEM images illustrating the microstructures of both sinters (Fig. 7).

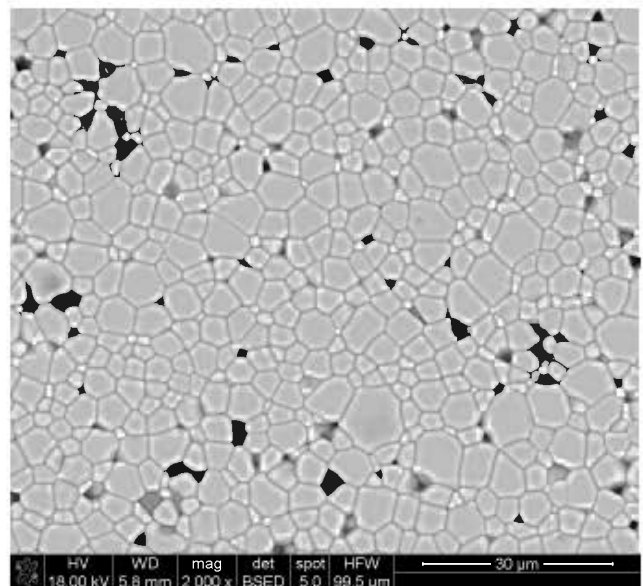


Rys. 5. Zależność gęstości względnej materiałów obu serii od temperatury spiekania swobodnego.

Fig. 5. Dependence of the relative density of the materials of both series on the natural sintering temperature.



a)



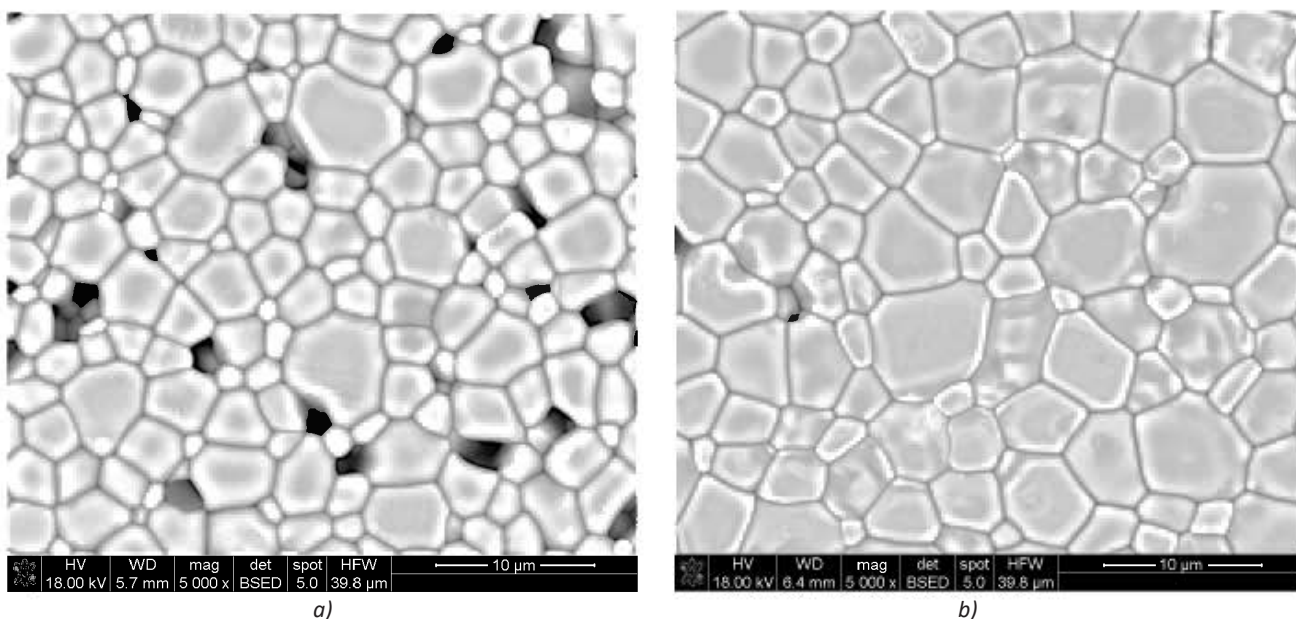
b)

Rys. 6. Mikrostruktury materiałów spiekanych swobodnie w 1675 °C przez 2 h z proszków bez (a) i z (b) 10-procentowym obj. dodatkiem korundu.

Fig. 6. Microstructures of the materials pressureless sintered at 1675 °C for 2 h without (a) and with (b) 10% corundum addition by volume.

Tabela 3. Gęstości względne materiałów spiekanych swobodnie w 1675 °C oraz doprasowywanych izostatycznie na gorąco w 1600 °C.
Table 3. The relative densities of the materials pressureless sintered at 1675 °C and post-sintering HIP-ed at 1600 °C.

Materiał spiekany / Sintered material	Gęstość względna / Relative density[%]	
	po spiekaniu swobodnym / after pressureless sintering	po doprasowaniu izostatycznym na gorąco / after additional HIP-ing
bez dodatku korundu / without corundum addition	93,52 ± 0,02	93,68 ± 0,01
z dodatkiem korundu / with corundum addition	97,41 ± 0,05	99,99 ± 0,01



Rys. 7. Mikrostruktury materiałów spiekanych swobodnie w 1675 °C przez 2 h oraz izostatycznie prasowanych na gorąco 1600 °C przez 1 h pod ciśnieniem 250 MPa z proszków bez (a) oraz z (b) 10-procentowym obj. dodatkiem korundu.

Fig. 7. Microstructures of the materials pressureless sintered at 1675 °C for 2 h and then hot-isostatically pressed at 1600 °C for 1 h under 250 MPa using the powders without (a) and with (b) 10% corundum addition by volume.

4. Podsumowanie

W pracy przedstawiono nową, nieopisaną do tej pory metodę otrzymywania gęstych spieków granatu itrowo-glinowego, wykorzystującą spiekanie reakcyjne z zarodkowaniem heterogenicznymi nanometrycznymi cząstkami $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Synteza fazy granatu itrowo-glinowego w wyniku reakcji w fazie stałej pomiędzy prekursorami tlenków glinu i itru w przypadku próbek z dodatkiem 10% obj. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ przebiega w znacznie niższej temperaturze niż w przypadku próbek niezarodkowanych.

Korzystny wpływ 10% obj. dodatku $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ na kilkustopniowy wzrost gęstości względnej jest widoczny w zakresie temperatury spiekania od 1600 °C do 1675 °C.

Zastosowanie izostatycznego prasowania na gorąco, w przypadku materiału otrzymanego z mieszaniny proszków zawierającej 10% obj. nanocząstek $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, pozwoliło na uzyskanie całkowicie zagęszczonego tworzywa.

4. Summary

The paper presents a new method of obtaining dense sintered yttrium-aluminium garnet, which has not been described so far, which uses reaction sintering with nucleation using heterogeneous nanometric $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ particles.

Synthesis of yttrium-aluminium garnet phase as a result of the solid-phase reaction between precursors of aluminium and yttrium oxides in the case of samples with the addition of 10 vol.% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ runs at a much lower temperature than non-nucleated samples.

Positive impact of 10 vol.% of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ addition to a relative increase of several dozen percent is visible in the sintering temperature range from 1600 °C to 1675 °C.

Use of hot isostatic pressing in the case of a material that was obtained from a powder mixture containing 10 vol.% of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanoparticles allowed to obtain a completely dense material.

Podziękowanie

Praca została wykonana w ramach Programu Operacyjnego Wiedza Edukacja Rozwój, nr projektu POWR.03.02.00-00-I004/16, współfinansowanego ze środków Unii Europejskiej.

Acknowledgment

The work was carried out under the Operational Program Knowledge Education Development, project number POWR.03.02.00-00-I004 / 16, co-financed by the European Union.

Bibliografia / References

- [1] Cockayne, B.: The uses and enigmas of the Al_2O_3 - Y_2O_3 phase system, *J. Less-Com. Met.*, 114, (1985), 199-206.
- [2] Stobierska, E., Lis, J., Bućko, M. M., Gubernat, A.: Ceramic pigments with perovskite structure, *Adv. Sci. Tech.*, 45, (2006), 276-280.
- [3] Lu, J., Prabhu, M., Song, J., Li, C., Xu, J., Ueda, K., Kaminski, A. A., Yagi, H., Yanagitani, T.: Optical properties and highly efficient laser oscillation of Nd:YAG ceramics, *Appl. Phys.*, B 71, (2000), 469-473.
- [4] Ikesue, A., Furusato, I.: Fabrication of polycrystalline, transparent YAG ceramics by a solid-state reaction method, *J. Am. Ceram. Soc.*, 78, (1995), 225-228.
- [5] Tsai, M. S., Fu, W. C., Wu, W. C.: Effect of the aluminum source on the formation of yttrium aluminum garnet (YAG) powder via solid state reaction, *J. Alloys Compd.*, 455, (2008), 461-464.
- [6] Ramanujam, P., Vaidhyanathan, B., Binner, J., Anshuman, A., Spacie, C.: A comparative study of the synthesis of nanocrystalline yttrium aluminium garnet using sol-gel and co-precipitation methods, *Ceram. Int.*, 40, (2014), 4179-4186.
- [7] Zarzecka, M., Bućko, M. M., Brzezinska-Miecznik, J., Haberk, K.: YAG powder synthesis by the modified citrate process, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27, (2007), 593-597.
- [8] Saladino, M. L., Nasillo, G., Martino, D. C., Caponetti, E.: Synthesis of Nd: YAG nanopowder using the citrate method with microwave irradiation, *J. Alloys Compd.*, 491, (2010), 737-741.
- [9] Wu, Z., Zhang, X., He, W., Du, Y., Jia, N., Liu, P., Bu, F.: Solvothermal synthesis of spherical YAG powders via different precipitants, *J. Alloys Compd.*, 472, (2009), 576-580.
- [10] In, J.-H., Lee, H.-C., Yoon, M.-J., Lee, K.-K., Lee, J.-W.: Lee, C.-H.: Synthesis of nanosized YAG: Eu^{3+} phosphor in continuous supercritical water system, *J. Supercrit. Fluids*, 40, (2007) 389-396.
- [11] Nyman, M., Caruso, J., Hampden-Smith, M. J., Kodas, T. T.: Comparison of solid-state and spray-pyrolysis synthesis of yttrium aluminate powders, *J. Am. Ceram. Soc.*, 80, (1997), 1231-1238.
- [12] Pillai, K., Kamat, R., Vaidya, V., Sood, D.: Synthesis of yttrium aluminium garnet by the glycerol route, *Mater. Chem. Phys.*, 44, (1996), 255-260.
- [13] Lee, S.-H., Kochawattana, S., Messing, G. L., Dumm, J. Q., Quarles, G., Castillo, V.: Solid-state reactive sintering of transparent polycrystalline Nd:YAG ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 89, (2006), 1945-1950.
- [14] Kumagai, M., Messing, G. L.: Enhanced densification of boehmite sol-gels by α -alumina seeding, *J. Am. Ceram. Soc.*, 67, (1984), C-230-C-231.
- [15] Kumagai, M., Messing, G. L.: Controlled transformation and sintering of boehmite sol-gel by α -alumina seeding, *J. Am. Ceram. Soc.*, 68, (1985), 500-505.
- [16] Nordahl, C. S., Messing, G. L.: Sintering of α - Al_2O_3 -seeded nanocrystalline γ - Al_2O_3 powders, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 22, (2002), 415-422.
- [17] Bućko, M. M., Haberk, K.: Mechanical anisotropy in the zirconia toughened alumina, *J. Mat. Sci.*, 34, (1999), 6157-6163.
- [18] Lach, R., Haberk, K., Bućko, M. M., Grabowski, G.: Alumina/YAG 20 vol% composites prepared by the dawsonite thermal decomposition, *Ceram. Int.*, 41, (2015), 10488-10493.
- [19] Lach, R., Haberk, K., Bućko, M. M., Szumera, M., Grabowski, G.: Ceramic matrix composites in the alumina/5–30 vol.% YAG system, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 31, (2011), 1889-1895.
- [20] Fedorov, P. P., Ilin, N. V.: Yttrium carbonate thermolysis, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 57, (2012), 237-241.

Otrzymano 7 stycznia 2019, zaakceptowano 21 stycznia 2019.

Received on January 7, 2019, accepted on January 21, 2019.

Cechy mikrostruktury i właściwości narzędzi grawerskich z węgla wolframu

Features of the microstructure and properties of tungsten carbide engraving tools

Grzegorz Wójcik*, Oskar Moraczyński, Barbara Kucharska
Politechnika Częstochowska, Instytut Inżynierii Materiałowej,
ul. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa

*e-mail: grzegorzwojcik@wip.pcz.pl

STRESZCZENIE

W pracy badano narzędzia grawerskie w kształcie ściętych stożków o kątach wierzchołkowych 10°, 15°, 20° i 30°, wykonane z węgla wolframu w osnowie kobaltu. Badane narzędzia tzw. rylce, produkowane są z przeznaczeniem do obróbki materiałów takich jak: drewno, wosk, szkło akrylowe, PVC, MDF, miękkie metale, kompozyty wzmocnione włóknem szklanym, itp. Narzędzia poddano badaniom stanu powierzchni i krawędzi w obszarze około wierzchołkowym z użyciem skaningowej mikroskopii elektronowej. Dodatkowo, określono wymiary wierzchołków narzędzi. Mikrostrukturę narzędzi zobrazowano metodą mikroskopii świetlnej, a występujące w niej fazy zidentyfikowano metodą dyfraktometrii rentgenowskiej. Właściwości mechaniczne narzędzi scharakteryzowano w pomiarach twardości oraz statycznej próbie ściskania z przeciwpróbką z zahartowanej stali C20. W badaniach wykazano silnie porowatą mikrostrukturę narzędzi, charakterystyczną dla materiałów spiekanych z proszków.

SŁOWA KLUCZOWE: metalurgia proszków, węgliki spiekane, węgiel wolframu, narzędzia grawerskie

ABSTRACT

In the work, engraving tools in the shape of truncated cones with apex angles 10°, 15°, 20° and 30° made of tungsten carbide in the cobalt matrix were studied. Test tools called cutters are produced for the purpose of machining materials such as: wood, wax, acrylic glass, PVC, MDF, soft metals, glass fiber reinforced composites, etc. The tools were subjected to surface and edge condition testing in the apical area using scanning electron microscopy. In addition, the dimensions of tool tips have been specified. The microstructure of tools was visualized by means of light microscopy, and the phases present in it were identified by X-ray diffractometry. The mechanical properties of tools were characterized in the measurement of hardness and static compression test with counter-sample made of hardened C20 steel. The research showed a highly porous microstructure of tools, characteristic of materials sintered from powders.

KEYWORDS: Powder metallurgy, Sintered carbides, Tungsten carbide, Engraving tools

1. Wprowadzenie

Metalurgia proszków to technologia, która swoje narodziny miała w czasach starożytnych, ale jej globalne znaczenie wystąpiło w XX wieku. Technologia ta polega na prasowaniu, a następnie spiekaniu materiałów proszkowych. Przełomem było wykorzystanie w żarówkach drutu węgla wolfrامowego, molibdenowego lub tantalowego. Od tego czasu produkty wytworzone metodą metalurgii proszków znalazły zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu [1].

1. Introduction

Powder metallurgy is a technology that had its birth in ancient times, but its global significance occurred in the 20th century. This technology involves pressing and then sintering powder materials. A breakthrough was the use of tungsten, molybdenum or tantalum carbide wires in light bulbs. Since then, products manufactured using the powder metallurgy method have been used in many industries [1].

Przy zastosowaniu metalurgii proszków możliwe jest wytwarzanie wyrobów z materiałów, których nie można wytworzyć i obrabiać za pomocą metod konwencjonalnych. Do takich trudnoobrabialnych materiałów należą węgliki. Węgliki spiekane są to materiały składające się z węglików wolframu, tytanu, tantal, niobu, których udział objętościowy wynosi około (65-95)% oraz spoiwa czyli metalu wiążącego, którym jest zwykle kobalt, ale również nikiel, molibden, żelazo lub ich stopy z kobaltem [2-4]. Charakterystycznymi właściwościami węgliku wolframu są wysoka temperatura topnienia (3070-3760 K), duża twardość, dobre przewodnictwo cieplne i elektryczne, a ponadto stabilność chemiczna w podwyższonych temperaturach [5].

Obecnie najczęstszymi wyrobami wytwarzanymi metodami metalurgii proszków są oprzyrządowanie i narzędzia skrawające, ale produkuje się także klocki hamulcowe, łożyska samosmarujące, pierścienie tłoczne, koła zębate, filtry spiekane, prowadnice, dźwignie, elementy turbin gazowych, tuleje i rolki [6-7]. Twardość węgliku wolframu wynosi około 1900-2500 HV. Dla porównania twardość diamentu wynosi 7000 HV, a innych węglików: 2600-3300 HV – węgiel krzemu, 2600-3900 HV – węgiel boru i ok. 4700 HV – azotek boru. Z tych materiałów wytwarzane są głównie narzędzia do obróbki ceramiki w postaci tarcz szlifierskich – ściernic [8-10].

W zależności od kształtu cząstek węglików oraz parametrów zabiegu spiekania gotowe wyroby mogą mieć różną mikrostrukturę (Rys. 1), złożoną z następujących faz:

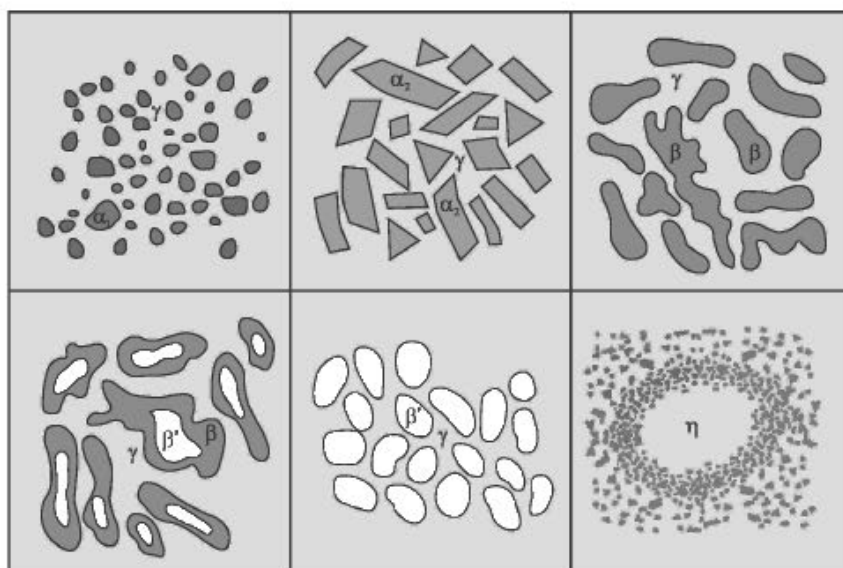
- α_1 – roztwór stały wtórny kobaltu w węgliku wolframu WC, nieprzekrystalizowanym w czasie spiekania, występujący w postaci drobnych zaokrąglonych ziarn;
- α_2 – roztwór stały wtórny kobaltu w węgliku wol-

Using powder metallurgy, it is possible to manufacture products from materials that cannot be manufactured and processed by conventional methods. Carbides are such difficult-to-cut materials. Cemented carbides are materials consisting of tungsten, titanium, tantalum, niobium carbides, whose volume content is about (65-95)% and the binder or binding metal, which is usually cobalt, but also nickel, molybdenum, iron or their alloys cobalt [2-4]. The characteristic properties of tungsten carbide are high melting point (3070-3760 K), high hardness, good thermal and electrical conductivity, and also chemical stability at elevated temperatures [5].

Currently, the most common products manufactured by powder metallurgy methods are tooling and cutting tools, but brake pads, self-lubricating bearings, pressure rings, gears, sintered filters, guides, levers, gas turbine components, sleeves and rollers are also produced [6-7]. Tungsten carbide hardness is around 1900-2500 HV. For comparison, the hardness of a diamond is 7000 HV, and other carbides: 2600-3300 HV – silicon carbide, 2600-3900 HV – boron carbide and approx. 4700 HV – boron nitride. Tools for machining ceramic products in the form of grinding wheels are mainly made of these materials [8-10].

Depending on the shape of the carbide particles and the parameters of the sintering, the finished products may have a different microstructure (Fig. 1), consisting of the following phases:

- α_1 – a secondary solid solution of cobalt in tungsten carbide WC, not recrystallized during sintering, present in the form of small rounded grains;
- α_2 – a solid secondary solution of cobalt in tungsten carbide WC, formed as a result of recrystallization



Rys. 1. Morfologia poszczególnych faz w mikrostrukturze węglików spiekanych; opis faz zamieszczono w tekście [2].

Fig. 1. The morphology of different phases in the microstructure of sintered carbides; description of the phases is included in the text [2].

ramu WC, utworzony w wyniku przekształcenia w czasie spiekania, występującego w postaci dużych ziarn o regularnych kształtach;

- γ – roztwór stały wolframu, tantalum i węgla w kobaltu;
- β – węgliki (Ti,W)C, (Ta,W)C, lub (Ti,Ta,W)C w postaci łańcuchów lub ziarn kulistych;
- β' – faza β zubożona w wolfram o zwiększonym stężeniu tytanu lub tantalum.

W wyniku niedomiaru węgla mogą powstać również: faza η o strukturze złożonej $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$, faza Θ o strukturze złożonej $\text{Co}_3\text{W}_6\text{C}_2$, faza χ o strukturze złożonej $\text{Co}_3\text{W}_{10}\text{C}_4$ lub/i faza δ typu Co_3W [2].

Cechą produktów wykonanych technologią metalurgii proszków jest ich porowatość, która w wielu przypadkach nie ogranicza inżynierskich zastosowań tych produktów i znalazła nawet zastosowanie w łożyskach samosmarujących [1-5]. Do innych zalet wyrobów produkowanych technologią metalurgii proszków należą:

- możliwość wytworzenia wyrobów o niemal dowolnym składzie chemicznym,
- możliwość łączenia ze sobą materiałów o całkowitym braku wzajemnej rozpuszczalności oraz brak znaczenia tego czy składniki wykazują rozpuszczalność w stanie stałym czy ciekłym,
- uzyskanie jednorodności materiału w całej objętości,
- w porównaniu do innych metod bardzo małe ubytki masowe ($\leq (7-10)\%$),
- możliwość uzyskania dokładnego kształtu [3, 6, 7].

Możliwości technologiczne metalurgii proszków pozwalają na wytwarzanie wyrobów o złożonych i nietypowych kształtach takich jak np. płytki wieloostrzowe lub narzędzia grawerskie. Narzędzia takie muszą posiadać ostre krawędzie, a w przypadku szpilek ostry wierzchołek, co wymaga znacznego zaawansowania technologicznego, szczególnie jeśli materiał narzędzia nie pozwala na dalszą obróbkę mechaniczną. Zaostrzenie krawędzi i wierzchołków ostrzy musi być zatem osiągnięte już w procesie prasowania proszków.

W pracy podjęto się zbadania stanu jakościowego narzędzi grawerskich, ostrzowych, które w ofercie rynkowej są przedstawiane jako wykonane technologią metalurgii proszków.

2. Materiał i metodyka badań

Materiałem badawczym były narzędzia grawerskie oferowane komercyjnie przez producenta z Tajlandii. Narzędzia miały kształt ostrzy stożkowych na bazie walca o średnicy 3,125 mm, jednostronnie spłaszczonych osiowo (Rys. 2). Ostrza różniły się kątem wierzchołkowych, który wynosił 10° , 15° , 20° , 30° , 60° i 90° . Według ofer-

during sintering, occurring in the form of large grains of regular shapes;

- γ – solid solution of tungsten, tantalum and carbon in cobalt;
- β – carbides (Ti, W) C, (Ta, W) C, or (Ti, Ta, W) C in the form of spherical chains or grains;
- β' – β phase depleted in tungsten with increased concentration of titanium or tantalum.

As a result of carbon shortage, the following phases may also occur: η phase with the $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ complex structure, Θ phase with the $\text{Co}_3\text{W}_6\text{C}_2$ complex structure, χ phase with the $\text{Co}_3\text{W}_{10}\text{C}_4$ complex structure or/and the δ phase of the Co_3W type [2].

Porosity is a feature of products made by powder metallurgy technology, which in many cases does not limit the engineering applications of these products and has even found application in self-lubricating bearings [1-5]. Other advantages of products manufactured using powder metallurgy technology include:

- the ability to manufacture products with almost any chemical composition,
- the possibility of joining together materials with a total lack of mutual solubility and no matter whether the ingredients show solubility in solid or liquid state,
- obtaining material homogeneity in the entire volume,
- very small mass losses ($\leq (7-10)\%$) compared to other methods,
- possibility of obtaining an exact shape [3, 6, 7].

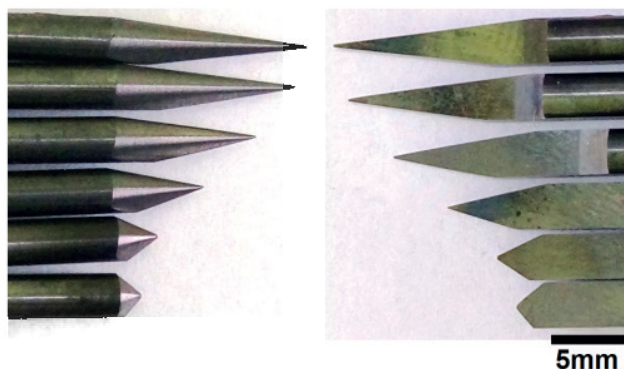
The technological capabilities of powder metallurgy allow the production of products with complex and unusual shapes such as e.g. indexable inserts or engraving tools. Such tools must have sharp edges, and in the case of skewers a sharp tip, which requires considerable technological advancement, especially if the tool material does not allow further machining. The sharpening of the edges and tips of the blades must therefore already be achieved in the powder pressing process.

The study attempts to examine the quality of engraving and cutting tools, which in the market offer are presented as made by powder metallurgy technology.

2. Research material and methodology

The research material was engraving tools commercially offered by a Thai manufacturer. The tools had the shape of tapered blades with a cylindrical diameter of 3.125 mm, axially flattened on one side (Fig. 2). The blades differed in apex angles, which were 10° , 15° , 20° , 30° , 60° and 90° . According to the manufacturer's offer, the tools were made by tungsten carbide powder metallurgy in a cobalt matrix.

The tests of the blades were aimed at determin-



Rys. 2. Widok ogólny badanych narzędzi grawerskich
Fig. 2. General view of the investigated engraving tools

ty producenta narzędzia wykonano metodą metalurgii proszków z węgliku wolframu w osnowie kobaltu.

Badania ostrzy miały na celu określenie cech użytego na ostrza materiału oraz ich właściwości mechanicznych (twardości i odporności na ściskanie), a także czy występuje korelacja pomiędzy nimi a kątem wierzchołkowym ostrzy.

Skład chemiczny badanych narzędzi określono metodą mikroanalizy rentgenowskiej EDX z użyciem skaningowego mikroskopu elektronowego JEOL JSM-6610LV. Analizę wykonano na płaskiej powierzchni stożka w pobliżu jego wierzchołka. Obszar analizy oraz zarejestrowane widmo EDX przedstawiono na Rys. 3. Skład chemiczny przedstawiono w Tabeli 1.

Również z użyciem skaningowego mikroskopu elektronowego JEOL JSM-6610LV dokonano oceny stanu wierzchołków ostrzy, ich zaostrenia oraz ewentualnego występowania defektów, np. wykruszeń.

W celu określenia budowy fazowej i mikrostruktury narzędzi grawerskich wykonano badania z użyciem dyfrakcji rentgenowskiej (dyfraktometr proszkowy Seifert 3003TT, promieniowanie CoK_α) i obserwacje mikroskopowe (mikroskop świetlny Axiovert 25); te ostatnie umożliwiły określenie porowatości ostrzy. Właściwości mechaniczne ostrzy określono w pomiarach twardości metodą Vickersa (mikrotwardościomierz Shimadzu, obciążenie 2,94 N) oraz w statycznej próbie ściskania (maszyna wytrzymałościowa Zwick Z100, prędkość obciążania 0,02 mm/s). Próba ściskania, wykonana według własnego projektu polegała na osiowym wciskaniu ostrzy w przeciwpróbkę z zahartowanej stali, aż do pierwszego zaobserwowanego wykruszenia.

3. Wyniki badań

3.1. Struktura i mikrostruktura ostrzy

W badaniach rentgenowskich zarejestrowano głównie refleksy pochodzące od węgliku wolframu (Rys. 4), co potwierdziło wnioski z analizy EDX, w której domino-

Tabela 1. Skład chemiczny analizowanych narzędzi (EDX).
Table 1. Chemical composition of the analyzed tools (EDX).

Pierwiastek / Element	W	C	Co	O
Udział masowy / Weight content [%]	84,75	7,62	6,25	1,39
Udział atomowy / Atomic content [%]	37,17	45,45	7,49	9,61

ing the characteristics of the material used for the blades and their mechanical properties (hardness and compressive strength), as well as whether there is a correlation between them and the apex angle of the blades.

The chemical composition of the tested tools was determined by energy dispersive X-ray microanalysis EDX using a JEOL JSM-6610LV scanning electron microscope. The analysis was performed on a flat surface of the cone near its apex. The analysis area and the recorded EDX spectrum are shown in Fig. 3. The chemical composition is shown in Table 1.

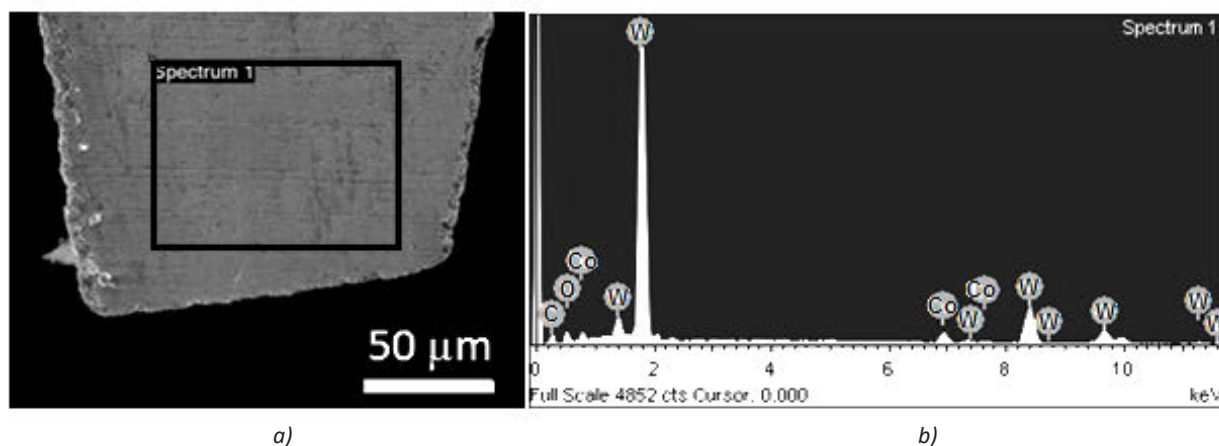
The assessment of the state of the blade tips, their sharpening and the possible occurrence of defects, e.g. chipping, was also made using the scanning electron microscope JEOL JSM-6610LV.

In order to determine the phase structure and microstructure of engraving tools, tests using X-ray diffraction (Seifert 3003TT powder diffractometer, CoK_α radiation) and microscopic observations (Axiovert 25 light microscope) were performed; the latter enabled the determination of the porosity of the blades. The mechanical properties of the blades were determined in Vickers hardness measurements (Shimadzu microhardness tester, load 2.94 N) and in static compression test (Zwick Z100 testing machine, loading speed 0.02 mm/s). The compression test, made according to our own design, consisted of axial pressing the blades into a counter-sample of hardened steel, up to the first observed chipping.

3. Research results

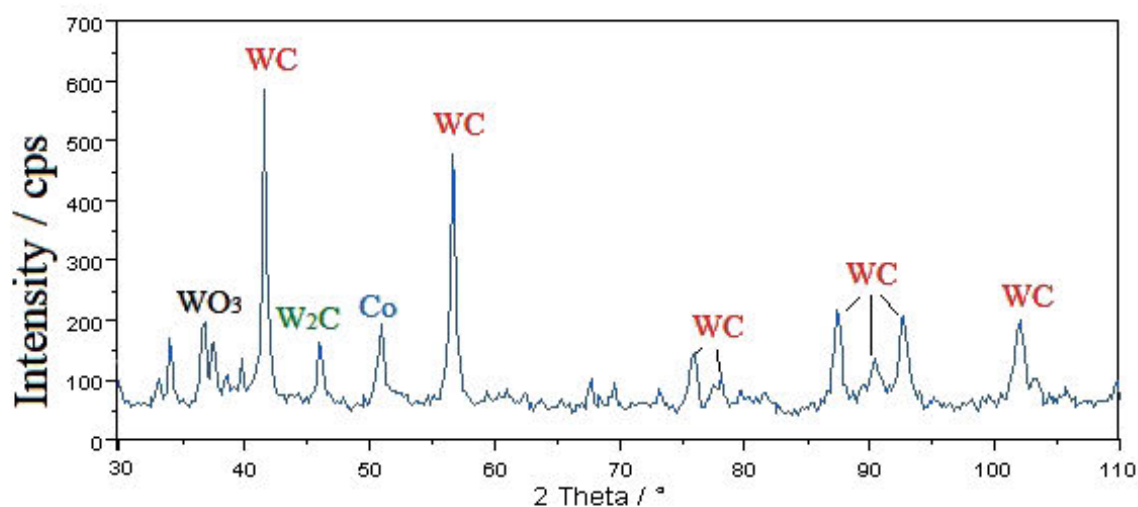
3.1. Blade structure and microstructure

X-ray examinations mainly recorded reflections from tungsten carbide (Fig. 4), which confirmed the conclusions of the EDX analysis, in which the contents of tungsten and carbon dominated. The reflection



Rys. 3. Widok ogólny wierzchołka narzędzia grawerskiego (a) ze wskazaniem obszaru analizy EDX (b).

Fig. 3. General view of the engraving tool tip (a) with an indication of the EDX analysis area (2).



Rys. 4. Rentgenogram ostrza narzędzia grawerskiego.

Fig. 4. X-ray diffraction pattern of the blade of the engraving tool.

wały udziały wolframu i węgla. Na dyfraktogramach zidentyfikowano również refleks od tritlenku wolframu, który świadczy o częściowym pokryciu narzędzi warstwą pasywną (tlenkową). Refleks pochodzący od spoiwa węglików odpowiada wzorcowi kobaltu.

Materiały spiekane cechują się mikroporowatością. Również w badanych narzędziach z węgla wolframu w osnowie kobaltu stwierdzono występowanie mikroporowatości w materiale. Pory różniły się rozmiarami i miejscowo tworzyły skupiska, ale ich rozłożenie było względnie równomierne na całej badanej powierzchni przekroju narzędzia, co sugeruje taką samą równomierność w całej objętości narzędzia (Rys. 5).

3.2. Stan zaostrenia narzędzi

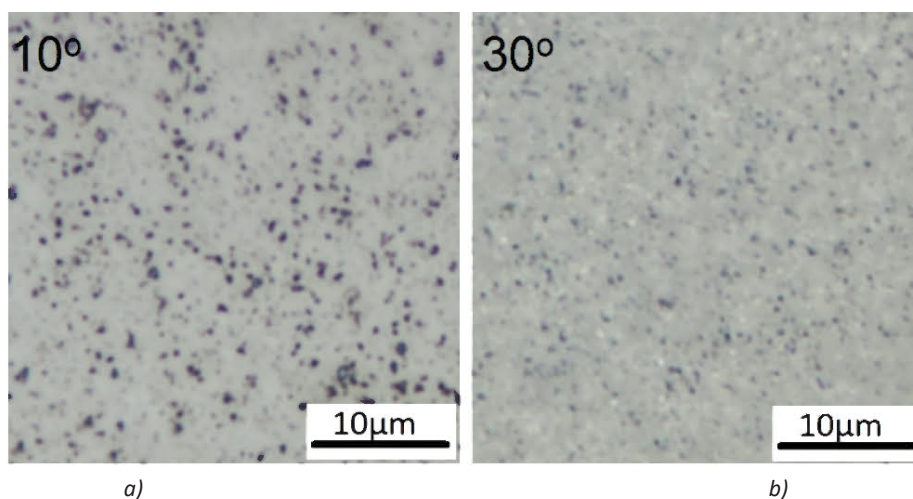
Wyniki skaningowej mikroskopii elektronowej pozwoliły ocenić stan wierzchołków narzędzi, czyli ich zaostrenia (Rys. 6). Wykazano, że wierzchołki stożkowych narzędzi

of tungsten trioxide, which indicates a partial coverage of the tools with a passive (oxide) layer, was also identified on the diffractograms. The reflection coming from the carbide binder corresponds to the cobalt standard.

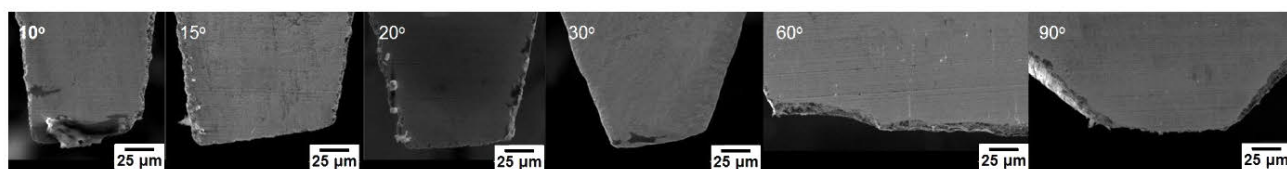
Sintered materials are characterized by microporosity. It was also found in a tungsten carbide material with a cobalt matrix from which the tested tools were made. The pores differed in size and formed clusters locally, but their distribution was relatively uniform over the entire tested cross-sectional area of the tool, suggesting the same uniformity throughout the entire volume of the tool (Fig. 5).

3.2. Tool sharpening state

The results of scanning electron microscopy allowed to assess the state of tool tips, i.e. their sharpening (Fig. 6). It has been demonstrated that the tips of tapered



Rys. 5. Porowatość ostrzy wolframowych o kątach wierzchołkowych: a) 10° i b) 30°.
Fig. 5. Porosity of tungsten blades with apical angles: a) 10° and b) 30°.



Rys. 6. Wierzchołki narzędzi grawerskich - powierzchnia ścięcia stożków.
Fig. 6. Tops of the engraving tools - surfaces of beveling the cones.

posiadają spłaszczenia. Pomiary szerokości spłaszczenia na wierzchołkach narzędzi wykonano na pięciu narzędziach z różnymi kątami wierzchołkowymi. Wyniki szerokości spłaszczeń przedstawiono na Rys. 7. W pięciu na sześć badanych ostrzy spłaszczenie miało szerokość 80-110 μm. Tylko w ostrzu o kącie wierzchołkowym 60° spłaszczenie było prawie 3-krotnie większe i wynosiło 288 μm.

3.3. Właściwości mechaniczne ostrzy

Właściwości mechaniczne materiału, z którego wykonano narzędzia oceniono w pomiarach twardości i statycznej próbie ściskania. W przypadku pomiaru twardości na każdym z narzędzi dokonano po 15 pomiarów w losowo wybranych miejscach. Uśrednione wyniki pomiarów twardości przedstawiono na Rys. 8.

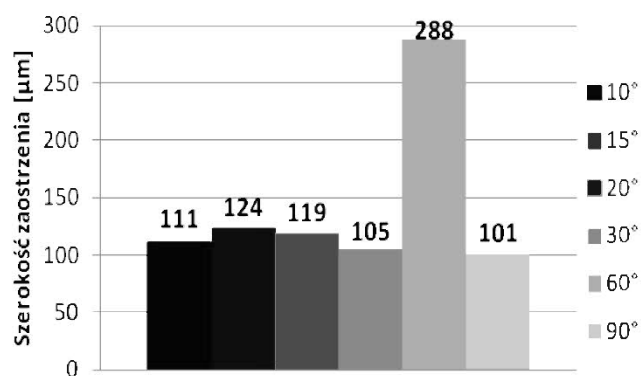
Twardości ostrzy różniły się. Ostrza o mniejszych kątach wierzchołkowych 10°, 15° i 20° miały twardości w zakresie 1650-1740 HV0,3. Ostrze o kątach wierzchołkowych 30°, 60° i 90° miały twardości wyższe, w zakresie 1820-1850 HV0,3. Wynika z tego, że zagęszczenie materiału w ostrzu o mniejszym kącie wierzchołkowym jest mniejsze niż to, które uzyskano w produkcji ostrzy o kątach większych. W ostrzach o mniejszym kącie wierzchołkowym ilość porów była większa, co spowodowało niższą twardość. Pośrednio o porowatości świadczy rozrzut wyników twardości przedstawiony

tools have a flattening. Measurements of the width of the flattening at the tool tips were made on five tools with different apex angles. The results of the flattening width are shown in Fig. 7. In five out of six tested blades, the flattening was 80-110 μm wide. Only in a blade with a 60° apex angle the flattening was almost three times higher and amounted to 288 μm.

3.3. Mechanical properties of the blades

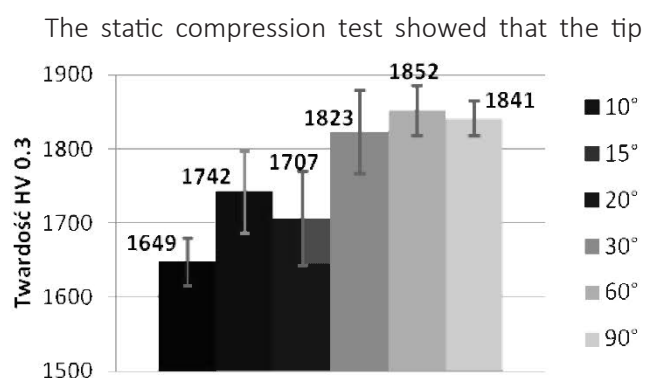
The mechanical properties of the material from which the tools were made were assessed in hardness measurements and static compression test. In the case of hardness measurement on each tool, 15 measurements were taken at random locations. The average results of hardness measurements are presented in Fig. 8.

The hardness of the blades differed. Blades with smaller 10°, 15° and 20° apex angles had a hardness in the range 1650-1740 HV0.3. The blade with 30°, 60° and 90° apex angles had higher hardness in the range 1820-1850 HV 0.3. It follows that the compaction of the material in a blade with a smaller apex angle is less than that obtained in the production of blades with a larger angle. In the blades with a smaller apex angle, the number of pores was larger, which resulted in lower hardness. Indirectly, porosity is evidenced by the distribution of hardness results shown by error bars, larger in the case of smaller apex angles.



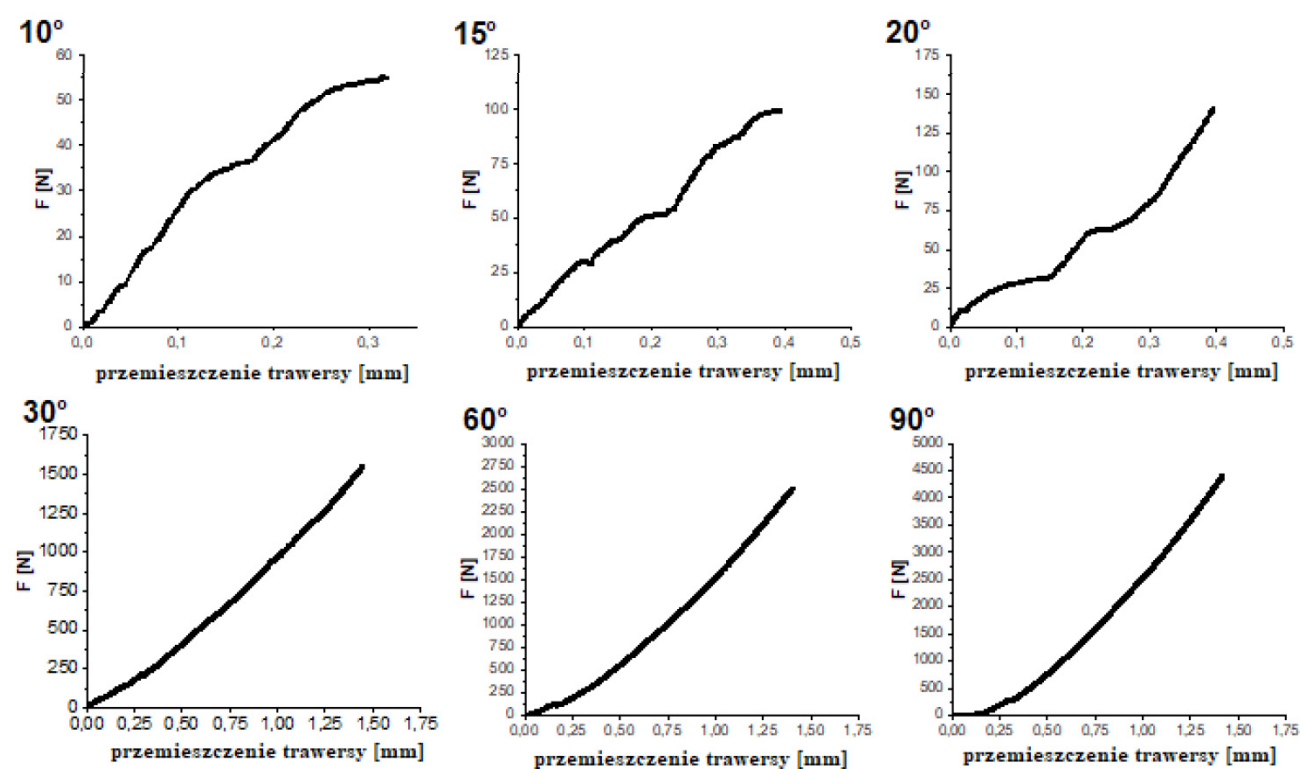
Rys. 7. Średnie wymiary spłaszczeń na końcówkach narzędzi grawerskich o różnym kącie wierzchołkowym.

Fig. 7. Average flattening dimensions at the ends of engraving tools with different apex angle.



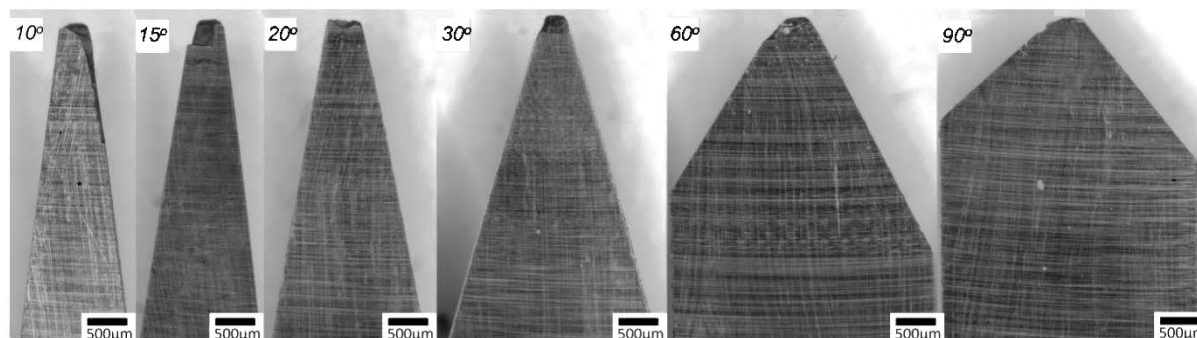
Rys. 8. Uśrednione wartości twardości badanych narzędzi.

Fig. 8. Average hardness values of the tested tools.



Rys. 9. Krzywe prób ściskania badanych narzędzi.

Fig. 9. Curves of pressing of tested tools.



Rys. 10. Wierzchołki narzędzi grawerskich po próbie wciskania.

Fig. 10. Tops of the engraving tools after the pressing test.

Tabela 2. Charakterystyki punktu wykruszenia przy próbie wciskania narzędzi.

Table 2. Characteristics of the chipping point during the tool pressing test.

Kąt zaostrenia narzędzia / Tool sharpening angle	10°	15°	20°	30°	60°	90°
Siła przy wykruszeniu / Force at chipping [N]	54,95	99,25	140,63	1544,48	2503,38	4410,07
Głębokość wciśnięcia / Pressing depth [mm]	0,32	0,39	0,40	1,43	1,41	1,42

słupkami błędów, większy w przypadku mniejszych kątów wierzchołkowych.

W statycznej próbie ściskania wykazano, że kąt wierzchołkowy narzędzi wpływa na ich trwałość w warunkach statycznego ściskania. Zniszczenie narzędzia czyli wykruszenie wierzchołka, wymagało większej siły, gdy kąt wierzchołkowy był większy (Rys. 9). Również przemieszczenie trawersy maszyny wytrzymałościowej było większe w przypadku większych ostrzy wierzchołkowych (Tabela 2). Na Rys. 10 przedstawiono stan ostrzy po próbach wciskania.

4. Wnioski

W przeprowadzonych badaniach składu chemicznego oraz składu fazowego potwierdzono dane producenta dotyczące oferowanych narzędzi grawerskich, mianowicie że zostały wykonane metodą metalurgii proszków z węgliku wolframu w osnowie kobaltu jako spoiwa.

W badaniach stanu zaostrenia wykazano, że ostrza grawerskie wykonane tą metodą posiadają spłaszczenia wierzchołków, których średnicę oszacowano na poziomie 80-100 μm .

Narzędzia grawerskie cechowały się średnią twardością w zakresie 1649-1852 HV_{0,3} z tym, że w przypadku ostrzy o mniejszym kącie wierzchołkowym były mniejsze w porównaniu do ostrzy o kątach większych. Ostrza o kątach wierzchołkowych 30°, 60° i 90° (HV_{sr} = 1838) wykazywały twardość wyższą o ponad 100 HV_{0,3} w porównaniu z ostrzami o kątach wierzchołkowych 10°, 15° i 20° (HV_{sr} = 1699). Ze względu na większą mikroporowatość materiału pomiary twardości obarczone były większą niepewnością, niemniej wszystkie twardości miały wartości powyżej 1500 HV_{0,3}.

Ostrze o mniejszym kącie wierzchołkowym ulega zniszczeniu, poprzez wykruszenie, przy mniejszych siłach w porównaniu do ostrzy o kątach większych. Wyniki badań wskazują, że zagęszczenie materiału uzyskane w strefie wierzchołkowej ostrzy jest mniejsza niż to jakie uzyskano w strefie wierzchołków ostrzy o większych kątach wierzchołkowych.

angle of the tools affects their durability under static compression. Tool destruction, i.e. chipping off the apex, required more force when the apex angle was larger (Fig. 9). Also, the displacement of the testing machine's traverse was larger for larger tip blades (Table 2). Fig. 10 shows the state of the blades after pressing tests.

4. Conclusions

In the tests of chemical composition and phase composition, the manufacturer's data regarding the engraving tools offered was confirmed, namely that they were made of tungsten carbide in a cobalt matrix as a binder by powder metallurgy.

In studies of the state of sharpening it was shown that engraving blades made with this method have the tip flattenings whose diameter was estimated at 80-100 μm .

The engraving tools had an average hardness in the range of 1649-1852 HV_{0,3}, but in the case of blades with a smaller apex angle were smaller compared to blades with a larger angle. Blades with 30°, 60° and 90° apex angles (HV_{sr} = 1838) showed hardness higher by over 100 HV_{0,3} compared to blades with 10°, 15° and 20° apex angles (HV_{sr} = 1699). Due to the greater microporosity of the material, hardness measurements were subject to greater uncertainty, but all hardness values were above 1500 HV_{0,3}.

A blade with a smaller apex angle is destroyed by chipping at lower forces compared to blades with a larger angle. Test results show that the density of the material obtained in the tip zone of the blades is smaller than that obtained in the tip zone of the blades with larger tip angles.

Bibliografia / References

- [1] Pater, Z.: *Wybrane zagadnienia z historii techniki*, Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, Lublin, 2011.
- [2] Dobrzański, L., Matula, G.: *Postawy metalurgii proszków i materiały spiekane*, Open Access Library, 2012, vol.8 (14) <http://www.openaccesslibrary.com/index.php?id=91>
- [3] Ostrowski, T.: *Metalurgia proszków*, Wydawnictwa Uczelniane, Lublin, 1978.
- [4] Yang, Q., Yang, J., Wen, Y., Zhang, Q., Chen, L., Chen, H.: A novel route for the synthesis of ultrafine WC-15 wt% Co cemented carbides, *J. Alloys Compd.*, 748, (2018), 577-582.
- [5] Rosiński, M., Wachowicz, J., Ziętała, M., Michalski, A.: Właściwości kompozytu WCCo spiekane metodą PPS, *Mater. Ceram.*, 64, 3, (2012), 319-323.
- [6] Nitkiewicz, Z., Iwaszko, J.: *Materiały i wyroby spiekane. Ćwiczenia laboratoryjne*, Wydawnictwo Wydziału Inżynierii Procesowej, Materiałowej i Fizyki Stosowanej, Częstochowa 2003.
- [7] Cedro, L.: *Laboratorium z technologii spieków*, Wydawnictwo Politechniki Świętokrzyskiej, Kielce 1994.
- [8] Fernande, C. M.: WC-stainless steel hard metals, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 72, (2017), 21-26.
- [9] Gopal, S.: A History of powder metallurgy associations, *Met. Powder Rep.*, 70, (2015), 290-293.
- [10] Moraczyński, O., Wójcik, G.: Mikrostruktura i właściwości wytrzymałościowe narzędzi grawerskich wykonanych z węgla wolframu, *Poszerzamy Horyzonty*, 7, (2018), 249-261.

Otrzymano 30 stycznia 2019, zaakceptowano 19 lutego 2019.
Received on January 30, 2019, accepted on February 19, 2019.

Wpływ temperatury i dodatku popiołu lotnego krzemionkowego na proces hydratacji i właściwości cementu

Influence of temperature and addition of silica fly ash on hydration process and cement properties

Ewelina Tkaczewska*, Marcin Smaruń

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki,
Katedra Technologii Materiałów Budowlanych, al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

* e-mail: tkaczews@agh.edu.pl

STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono wyniki badań dodatku popiołu lotnego krzemionkowego na właściwości cementu takie jak ciepło hydratacji, konsystencja normowa, początek czasu wiązania i wytrzymałość na ściskanie po 2, 7, 28 i 90 dniach. Wykorzystano popiół lotny ze spalania węgla kamiennego w jednej z polskich elektrowni węglowych. Dokonano charakterystyki właściwości fizycznych, składu chemicznego oraz właściwości puzolanowych tego popiołu. W oparciu o uzyskane wyniki badań wyciągnięto następujące wnioski: dodatek popiołu lotnego spowalnia proces hydratacji cementu, zwiększa wodożądność i początek czasu wiązania zaczynu cementowego oraz zmniejsza przyrost wytrzymałości początkowej zaprawy cementowej. Wzrost temperatury dojrzewania powoduje przyspieszenie reakcji w układzie popiół-cement, co w efekcie przyspiesza wyrównanie wytrzymałości zaprawy z dodatkiem popiołu w stosunku do wytrzymałości zaprawy bez dodatku.

SŁOWA KLUCZOWE: popiół lotny krzemionkowy, produkcja cementu, konsystencja normowa, początek czasu wiązania, wytrzymałość na ściskanie

ABSTRACT

The paper presents the results of research on the addition of silica fly ash on cement properties such as heat of hydration, standard consistency, onset of setting time and compressive strength after 2, 7, 28 and 90 days. Fly ash from coal combustion in one of the Polish coal power plants was used. Physical properties, chemical composition and pozzolanic properties of this ash were characterized. Based on the obtained test results, the following conclusions were drawn: the addition of fly ash slows down the cement hydration process, increases the water content and the beginning of the cement paste setting time, and reduces the increase in the initial strength of the cement mortar. The increase in maturing temperature accelerates the reaction in the ash-cement system, which in effect accelerates the leveling of mortar strength with the addition of ash in relation to the strength of the mortar without the addition.

KEYWORDS: Silica fly ash, Cement production, Standard consistency, Onset of setting time, Compressive strength

1. Wstęp

Popiół lotny jest podstawowym ubocznym produktem spalania węgla w różnego typu paleniskach w elektrowniach i elektrociepłowniach zawodowych. Popiół lotny jest od wielu lat cennym dodatkiem mineralnym w produkcji cementu, spoiw wieloskładnikowych i betonu.

W Polsce i na świecie najszersze zastosowanie w technologii cementu i betonu znajdują popioły lotne krzemionkowe ze spalania węgla kamiennego. Popioły

1. Introduction

Fly ash is the basic by-product of coal combustion in various furnaces at power plants and combined heat and power plants. Fly ash has been a valuable mineral additive for many years in the production of cement, multi-component binders and concrete.

In Poland and in the world, silica fly ash from hard coal combustion finds the widest application in cement and concrete technology. These ashes have no binding

te nie wykazują żadnych właściwości wiążących i hydraulicznych. Podstawowymi składnikami chemicznymi tych popiołów są tlenki SiO_2 , Al_2O_3 i Fe_2O_3 , a ich podstawową właściwością jest aktywność pucolanowa [1, 2].

Popioły lotne krzemionkowe, zawierając w swoim składzie dużą ilość aktywnej krzemionki, a w wielu przypadkach również aktywnego tlenku glinu, po zmieleniu są aktywne chemicznie w kontakcie z roztworem wodorotlenku wapnia, a więc również w układzie cement – woda oraz wapno – woda. W wyniku reakcji popiołu z $\text{Ca}(\text{OH})_2$ tworzą się uwodnione krzemiany wapnia C-S-H i C-S-A-H, które powodują wiązanie i twardnienie zaczynu, zachowującego trwałość w środowisku wodnym.

Prace nad właściwościami popiołów lotnych oraz ich wpływem na właściwości cementu koncentrują się głównie na uziarnieniu, składzie chemicznym i fazowym tego dodatku [m.in. 2-9]. Drobniejsze ziarna popiołów mają większą zawartość Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SO_3 , a szczególnie alkaliów, natomiast mniejszą SiO_2 , CaO i MgO . W tych drobniejszych popiołach zaznacza się także wzrost zawartości składnika szklстого.

Według autorów prac [1], [2] i [10-13] o aktywności pucolanowej popiołów lotnych decyduje również skład chemiczny i struktura zawartego w nich szkła. Znaczny udział szkła w składzie popiołów powoduje dużą zawartość aktywnych SiO_2 i Al_2O_3 , a więc składników reagujących z $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Aktywność pucolanowa popiołu ulega polepszeniu przez zastosowanie aktywacji mechanicznej przez przemiał, separacji na frakcje ziarnowe lub selektywny pobór poszczególnych stref elektrofiltru. Wysoko aktywny pucolanowo popiół jest wytrącany w drugiej, a zwłaszcza w trzeciej strefie elektrofiltru [3-5, 14].

Wymagania jakościowe, jakie powinien spełniać popiół lotny do cementu zawarte są w normie PN-EN 197-1:2012, natomiast wymagania odnośnie popiołu lotnego stosowanego jako dodatek mineralny do betonu określa norma PN-EN 450-1:2012.

Wpływ popiołów lotnych krzemionkowych na właściwości cementu jest analizowany m. in. w pracach [2], [3], [7] i [15-20]. Dodatek popiołów spowalnia proces hydratacji cementu, zmniejszając ilość i szybkość wydzielania ciepła hydratacji w czasie [2, 7, 18-21]. Stopień hydratacji cementu popiołowego wzrasta wraz ze wzrostem aktywności pucolanowej popiołu lotnego [22]. Najbardziej aktywny jest popiół o uziarnieniu poniżej 45 μm [23], zwłaszcza poniżej 16 μm , co potwierdziły badania autorki [24]. Ta drobna i bardziej amorficzna frakcja popiołów ze względu na wysoką aktywność odpowiada za szybszy przyrost wytrzymałości wczesnej cementu popiołowego [5], np. dodatek 20% frakcji poniżej 16 μm popiołów z trzeciej ostatniej strefy odpylania elektrofiltru pozwala uzyskać cement portlandzki popio-

and hydraulic properties. The basic chemical components of these ashes are oxides SiO_2 , Al_2O_3 and Fe_2O_3 , and their basic property is pozzolanic activity [1, 2].

Silica fly ash, containing in its composition a large amount of active silica, and in many cases also active alumina, after grinding are chemically active in contact with a solution of calcium hydroxide, and thus also in the cement- water and lime- water systems. As a result of the reaction of ash with $\text{Ca}(\text{OH})_2$, hydrated calcium silicates C-S-H and C-S-A-H are formed, which cause the grout to set and harden, maintaining stability in the aqueous environment.

Work on fly ash properties and their effect on cement properties focus mainly on the particle size, chemical and phase composition of this additive [e.g. 2-9]. The finer ash grains have a higher content of Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SO_3 , and especially alkaline compounds, while a smaller content of SiO_2 , CaO and MgO . An increase in the vitreous content is also noted in these finer ashes.

According to the authors of [1], [2] and [10-13], the chemical composition and structure of the glass contained in the fly ashes also determine their pozzolanic activity. A significant content of glass in the composition of ashes results in a high content of active SiO_2 and Al_2O_3 , i.e. components reactive with $\text{Ca}(\text{OH})_2$. The pozzolanic activity of ash is improved by using mechanical activation by milling, separation into grain fractions or selective uptake of individual electrostatic precipitator zones. Highly active pozzolanic ash is precipitated in the second, and especially in the third zone of an electrostatic precipitator [3-5, 14].

The quality requirements to be met by fly ash for cement are contained in the PN-EN 197-1:2012 standard, while the requirements for fly ash used as a mineral additive for concrete are specified in the PN-EN 450-1:2012 standard.

The impact of silica fly ashes on cement properties is analyzed among others in works [2], [3], [7] and [15-20]. The addition of ashes slows the cement hydration process, reducing the amount and rate of hydration heat release over time [2, 7, 18-21]. The degree of hydration of ash cement increases with the increase of pozzolanic activity of fly ash [22]. The most active is ash with grain size below 45 μm [23], especially below 16 μm , which was confirmed by the author's research [24]. This fine and more amorphous ash fraction due to its high activity is responsible for a faster increase in the strength of early ash cement [5], e.g. the addition of 20% fraction below 16 μm ash from the third last dust removal zone of the electrostatic precipitator allows to obtain Portland cement with a two-day strength close to Portland cement 42.5R [25]. However, coarser ash fractions increase cement strength only after a longer period of time [26].

łowy o wytrzymałości 2-dniowej zbliżonej do cementu portlandzkiego 42,5R [25]. Natomiast grubsze frakcje popiołów zwiększają wytrzymałość cementu dopiero po dłuższym okresie czasu [26].

Im większa aktywność pucolanowa popiołu, tym większy przyrost ilości produktów reakcji pucolanowej w krótszym czasie, co w efekcie prowadzi do zmniejszenia porowatości matrycy cementowej i w konsekwencji daje materiał o wysokiej trwałości w środowisku korozyjnym [27].

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań nad wpływem temperatury i dodatku popiołu lotnego krzemionkowego na proces hydratacji i właściwości cementu. W badaniach analizowano następujące właściwości spoiw popiołowo-cementowych: ciepło hydratacji, konsystencja normowa oraz początek czasu wiązania zaczynu cementowego, a następnie wytrzymałość na ściskanie stwardniałej zaprawy cementowej. Próbkę zapraw do badań dojrzewały w warunkach temperatury 25 °C, 54 °C i 80 °C.

2. Charakterystyka surowców do badań

2.1. Popiół lotny krzemionkowy

W pracy zastosowano konwencjonalny popiół lotny krzemionkowy, który pochodził ze spalania węgla kamiennego w palenisku pyłowym (temperatura 1450-1500 °C) w jednej z polskich elektrowni węglowych. Zdjęcie mikrostruktury popiołu (SEM) wraz z wynikiem punktowej analizy chemicznej (EDS) przedstawiono na Rys. 1.

Charakterystykę właściwości fizycznych popiołu lotnego zestawiono w Tabeli 1. Gęstość właściwą popiołu określono metodą piknometryczną, natomiast wielkość jego powierzchni właściwej określono metodą przepuszczalności powietrza (metoda Blaine'a) zgodnie z PN-EN 196-6:2011. Dodatkowo oznaczono mianość tego popiołu w oparciu o zawartość ziaren powyżej 45 µm przy

The greater the pozzolanic ash activity, the greater the increase in the amount of pozzolanic reaction products in a shorter time, which in turn leads to a decrease in the porosity of the cement matrix and, consequently, gives a material with high stability in a corrosive environment [27].

This paper presents the results of research on the effect of temperature and addition of silica fly ash on the hydration process and cement properties. The following ash and cement binders properties were analyzed: hydration heat, standard consistency and the beginning of the cementitious grout setting time, followed by the compressive strength of the hardened cement mortar. The mortar samples for testing matured at 25 °C, 54 °C and 80 °C.

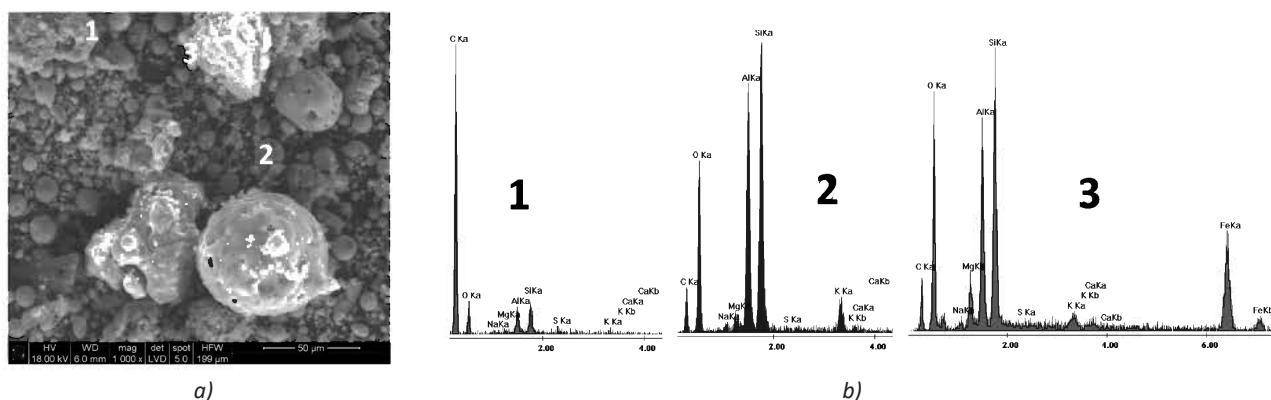
2. Characteristics of raw materials for research

2.1. Fly ash silica

Conventional silica fly ash, which originated from the combustion of hard coal in a dust furnace (temperature 1450-1500 °C) in one of the Polish coal power plants was used in the work. Photograph of ash microstructure (SEM) and the result of energy dispersive X-ray analysis (EDS) are shown in Fig. 1.

The characteristics of the physical properties of fly ash are summarized in Table 1. The specific density of ash was determined by the pycnometric method, while the specific surface area was determined by the air permeability method (Blaine method) in accordance with PN-EN 196-6:2011. In addition, the fineness of this ash was determined based on the content of grains above 45 µm in size when wet sieving in accordance with PN-EN 451-2:1998.

As shown in Table 1, the Blaine specific surface area of the tested fly ash is 460 m²/kg, which results from the fine granulation of this ash. The ash fineness, measured as the residue on the 0.045 mm side sieve, when

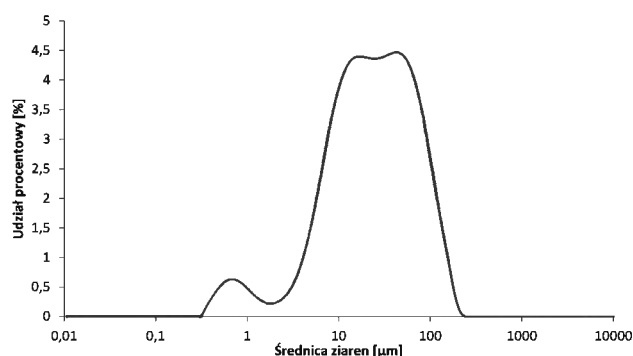


Rys. 1. Mikrostruktura popiołu lotnego krzemionkowego (a) i widma EDS we wskazanych punktach (b).
Fig. 1. Microstructure of siliceous fly ash (a) and EDS spectra at the indicated points (b).

Tabela 1. Właściwości fizyczne popiołu lotnego.

Table 1. The physical properties of fly ash.

Parametr / Parameter	Wartość / Value
Gęstość / Density [g/cm ³]*	2,35
Powierzchnia właściwa Blaine'a / Blaine specific surface [m ² /kg]**	460
Miałkość / Fineness [% mas.]***	29,2

*dokładność / accuracy - 0,01 g/cm³, **dokładność / accuracy - 10 m²/kg, ***dokładność / accuracy - 0,1%

Rys. 2. Krzywa uziarnienia popiołu lotnego.

Fig. 2. The particle-size distribution of fly ash.

przesiewaniu na mokro zgodnie z PN-EN 451-2:1998.

Jak pokazano w Tabeli 1, powierzchnia właściwa Blaine'a badanego popiołu lotnego wynosi 460 m²/kg, co wynika z drobnej granulacji tego popiołu. Miałkość popiołu, mierzona jako pozostałość na sicie o boku oczka 0,045 mm przy przesiewaniu próbki popiołu na mokro, wynosi 29% wagowych. To pozwala kwalifikować ten popiół do kategorii N zgodnie z PN-EN 450-1:2012 (miałkość nie przekracza 40% wagowych).

Analizę składu ziarnowego cząstek popiołu lotnego przeprowadzono za pomocą analizatora Mastersizer 2000 firmy Malvern Instruments z przystawką dyspergującą w pomiarach na mokro Hydro 2000S, wykorzystującego w tym celu metodę dyfrakcji laserowej. Jako cieczy dyspergującej użyto 2-propanolu. Krzywą uziarnienia popiołu lotnego przedstawiono na Rys. 2.

Udziały wyselekcjonowanych frakcji ziarnowych w popiele lotnym zestawiono w Tabeli 2. W składzie ziarnowym popiołu dominują ziarna o wielkości poniżej 15 mm, których udział wynosi 38% wagowych. Największy udział stanowią ziarna z zakresu od 15 mm do 35 mm – blisko 24% wagowych. Natomiast udział ziaren powyżej 63 mm wynosi tylko 17% wagowych, co potwierdza, że badany popiół jest faktycznie popiołem drobnym.

Skład chemiczny popiołu lotnego, określony zgodnie z PN-EN 196-2:2006, zestawiono w Tabeli 3. Zawartość wolnego CaO oznaczono metodą Frankego (metoda

wet sieving the ash sample, is 29 wt%. This allows us to qualify this ash to category N in accordance with PN-EN 450-1:2012 (fineness does not exceed 40 wt%).

The analysis of granular composition of fly ash particles was carried out with the use of Malvern Instruments Mastersizer 2000 analyzer with a wet sample dispersion unit Hydro 2000S, using the laser diffraction method. Isopropyl alcohol was used as the dispersing liquid. The fly ash particle size distribution curve is shown in Fig. 2.

The contents of selected grain fractions in fly ash are summarized in Table 2. The grain size distribution of ash is dominated by grains smaller than 15 μm, and their content is 38 wt%. Grains in the range from 15 μm to 35 μm (nearly 24 wt%) constitute the largest content. In contrast, the content of grains above 63 μm is only 17 wt%, which confirms that the tested ash is actually fine ash.

The chemical composition of fly ash, determined in accordance with PN-EN 196-2:2006, is summarized in Table 3. The content of free CaO was determined by the Frankie method (ethyl acetoacetate method) according to PN-EN 451-1:2004. However, the content of soluble phosphorus (P₂O₅) was determined according to Annex C of PN-EN 450-1:2012.

The loss on ignition amounting to 2.99 wt% allows to classify the tested fly ash to category A according to PN-EN 450-1:2012. The content of the loss of ignition at this level allows the use of this ash as a cement component in accordance with PN-EN 197-1:2012 (the loss of ignition in pozzolans may not exceed 5 wt%).

The main chemical components of ash are SiO₂, Al₂O₃ and Fe₂O₃, whose total content is 85.92 wt%, thus meeting the required minimum 70 wt% in accordance with PN-EN 450-1:2012.

The total CaO content in the ash does not exceed 3 wt%. In contrast, the content of free (reactive) CaO is below 0.2 wt%. The content of chloride ions is 0.008 wt%, when determined by the Volhard method.

The alkali content, expressed as the sodium-potassium equivalent Na₂O_e (Na₂O_e = Na₂O + 0.658 K₂O), is 4.20% and does not exceed the permissible content of 5 wt% according to PN-EN 450-1:2012.

Tabela 2. Udział wyselekcjonowanych frakcji ziarnowych w popiele lotnym.

Table 2. The content of selected particle-size fraction in fly ash.

Wielkość frakcji / Fraction size [mm]	Zawartość / Content [wt%]*
< 15	38,6
15-35	23,9
35-63	20,3
> 63	17,2

*dokładność 0,1% / accuracy is 0.1%

etyloacetylooctanowa) według PN-EN 451-1:2004. Natomiast udział rozpuszczalnego fosforu (P_2O_5) określono według załącznika C normy PN-EN 450-1:2012.

Straty prażenia wynoszące 2,99% wagowych pozwalają zakwalifikować badany popiół lotny do kategorii A według PN-EN 450-1:2012. Zawartość strat prażenia na takim poziomie pozwala stosować ten popiół jako składnik cementu zgodnie z PN-EN 197-1:2012 (zawartość strat prażenia w pucolanach nie może przekroczyć 5% wagowych).

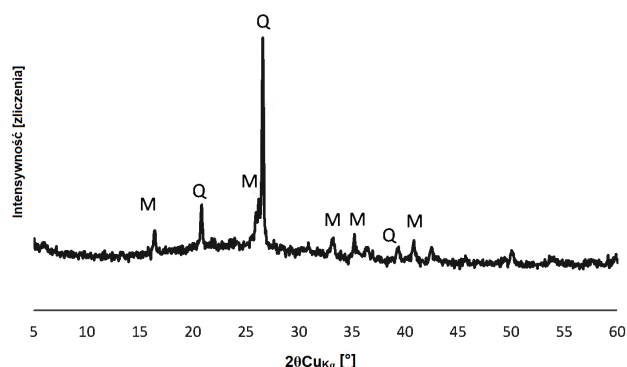
Głównymi składnikami chemicznymi popiołu są SiO_2 , Al_2O_3 i Fe_2O_3 , których sumaryczna zawartość wynosi 85,92% wagowych, spełniając tym samym wymagane minimum 70% wagowych zgodnie z PN-EN 450-1:2012.

Całkowita zawartość CaO w popiele nie przekracza 3% wagowych. Natomiast zawartość wolnego (reaktywnego) CaO jest poniżej 0,2% wagowych. Udział jonów chlorkowych, określonych metodą Volharda, wynosi 0,008% wagowych.

Zawartość alkaliów, wyrażona jako ekwiwalent sodowo-potasowy Na_2O_e ($Na_2O_e = Na_2O + 0,658 K_2O$), wynosi 4,20% i nie przekracza dopuszczalnej zawartości 5% wagowych według PN-EN 450-1:2012.

Popiół lotny spełnia wymagania odnośnie zawartości rozpuszczalnych związków fosforu (P_2O_5) – nie większa niż 100 mg/kg popiołu zgodnie z PN-EN 450-1:2012. Oznacza to, że dodatek tego popiołu nie będzie spowalniał procesu hydratacji cementu. Jak wiadomo, jony PO_4^{3-} reagują z jonami Ca^{2+} w fazie ciekłej zaczynu w wyniku czego na powierzchni ziaren cementu strąca się bardzo trudno rozpuszczalny fosforan wapnia $Ca_3(PO_4)_2$ w formie drobnokrystalicznej i słabo przepuszczającej wodę warstewki, której obecność w znacznym stopniu utrudnia proces hydratacji cementu. Cement, zawierający znaczną ilość rozpuszczalnych związków fosforu, wolniej wiąże i ma mniejszą wytrzymałość po 2 dniach twardnienia [28].

Identyfikację faz mineralnych w popiele lotnym przeprowadzono metodą analizy XRD z wykorzystaniem dy-



Rys. 3. Dyfraktogram XRD popiołu lotnego.

Fig. 3. XRD pattern of fly ash.

Fly ash meets the requirements for the content of soluble phosphorus compounds (P_2O_5) – not more than 100 mg per 1 kg of ash in accordance with PN-EN 450-1:2012. This means that the addition of this ash will not slow down the hydration of cement. As is known, PO_4^{3-} ions react with Ca^{2+} ions in the liquid phase of the paste, as a result of which very hardly soluble calcium phosphate $Ca_3(PO_4)_2$ precipitates on the surface of cement grains in the form of a fine-crystalline and poorly water-permeable film, whose presence significantly hinders the cement hydration process. Cement, containing a significant amount of soluble phosphorus compounds, binds more slowly and has lower strength after 2 days of hardening [28].

Identification of mineral phases in fly ash was carried out by XRD analysis using a Philips PW1070 diffractometer with an X'Pert system equipped with a copper anode lamp and an RTMS strip detector- X'Celator (measurement conditions: voltage 35 kV, intensity 29 mA, measuring range 5° - 60° 2θ , counter shift 3° /min). The XRD pattern of the ash is shown in Fig. 3. The diffraction pattern shows the intense diffraction peaks of β -quartz and mullite. The characteristic background increase in the range of 17° to 32° 2θ CuK α confirms the presence of glass in the ash.

fraktometru PW1070 firmy Philips z systemem X'Pert wyposażonego w lampę z anodą miedziową i detektor paskowy RTMS – X'Ceator (warunki pomiarów: napięcie 35 kV, natężenie 29 mA, zakresie pomiarowy 5-60° 2 θ , przesuw licznika 3 °/min). Dyfraktogram XRD popiołu pokazano na Rys. 3. Na dyfraktogramie widoczne są intensywne piki dyfrakcyjne β -kwarcu i mullitu. Charakterystyczne podniesienie tła w zakresie od 17° do 32° 2 θ CuK α potwierdza obecność szkła w popiele.

Zgodnie z normą ASTM C379-65T "Specification for fly ash for use as a pozzolanic material with lime" określono w popiele lotnym ilości aktywnych pucolanowo (amorficznych) tlenków SiO₂ i Al₂O₃. Jest to ta część krzemionki i tlenku glinu, która zostaje wylugowana z próbki popiołu w wyniku ogrzewania jej w 1-molowym roztworze NaOH przez 1 godzinę i 30 minut w temperaturze 80 °C. Wyniki zestawiono w Tabeli 4.

W związku z tym, że suma aktywnych tlenków SiO₂ oraz Al₂O₃ w popiele lotnym wynosi 32,17% wagowych (Tabela 4) można uznać, że popiół ten jest materiałem

The amounts of pozzolanic (amorphous) active oxides SiO₂ and Al₂O₃ in fly ash were determined in accordance with ASTM C379-65T standard "Specification for fly ash for use as a pozzolanic material with lime". They constitute the part of silica and aluminium oxide that is leached out of the ash sample by heating it in a 1 molar NaOH solution for 1 hour and 30 minutes at 80 °C. The results are summarized in Table 4.

Due to the fact that the sum of active oxides SiO₂ and Al₂O₃ in fly ash is 32.17 wt% (Table 4), it can be considered that this ash is a pozzolanic active material and can be used as a non-clinker component in the production of cement binders in accordance with PN-EN 197-1:2012.

The PN-EN 450-1:2012 method introduces the test for determination of the ash pozzolanic activity index. This index is defined as the ratio (in percent) of the compressive strength of standard mortar prepared from a binder containing 75 wt% CEM I 42.5R cement and 25 wt% fly ash to the compressive strength of standard

Tabela 3. Skład chemiczny popiołu lotnego.

Table 3. Chemical composition of fly ash.

Parametr / Parameter		Wartość / Value	Wymagania / Requirement (PN-EN 450-1)
Skład chemiczny / Chemical composition [% mas.]*	Straty prażenia / Loss on ignition (1000 °C)	2,99	≤ 5,0 – Kategoria A / Category A
	SiO ₂	51,56	≥ 70,0
	Al ₂ O ₃	28,19	
	Fe ₂ O ₃	6,17	
	CaO	2,77	≤ 10,0
	MgO	2,25	≤ 4,0
	SO ₃	0,90	≤ 3,0
	Na ₂ O	2,33	–
	K ₂ O	2,84	–
	Na ₂ O ₅	4,20	≤ 5,0
Wolne CaO / Free CaO [% mas.]		0,16	≤ 1,5
Cl ⁻ [% mas.]**		0,008	≤ 0,10
Rozpuszczalne fosforany jako P ₂ O ₅ / Soluble phosphates as P ₂ O ₅ [mg/kg]***		11	≤ 100

*dokładność / accuracy - 0,01%; **dokładność accuracy - 0,001; ***dokładność / accuracy - 1 mg/kg

aktywnym pucolanowo i może być stosowany jako nieklinkierowy składnik w produkcji spoiw cementowych zgodnie z PN-EN 197-1:2012.

Metoda PN-EN 450-1:2012 wprowadza badanie wskaźnika pucolanowości popiołu. Wskaźnik ten definiowany jest jako stosunek (w procentach) wytrzymałości na ściskanie zaprawy normowej przygotowanej ze spoiwa zawierającego 75% wagowych cementu CEM I 42,5R i 25% wagowych popiołu lotnego do wytrzymałości na ściskanie zaprawy normowej, będących w tym samym wieku, przygotowanych z użyciem wyłącznie cementu CEM I. Wytrzymałość na ściskanie zapraw jest średnią arytmetyczną z sześciu wartości wytrzymałości, oznaczonych na komplecie trzech belek 40 mm × 40 mm × 160 mm, złamanych w czasie badania wytrzymałości na zginanie. Wyniki przedstawiono w Tabeli 5.

Popiół lotny spełnia wymagania normy PN-EN 450-1:2012 odnośnie minimalnej wartości wskaźników pucolanowości, a mianowicie 75% po 28 dniach i 85% po 90 dniach hydratacji (Tabela 5). Co więcej po 28 dniach wskaźnik pucolanowości tego popiołu jest o 7% wyższy od wartości wymaganej, natomiast po 90 dniach wartość wskaźnika przewyższa wymaganą wartość o 11%. Oznacza to, że popiół ten może być z powodzeniem stosowany jako pucolanowy dodatek mineralny typu II do betonu zgodnie z PN-EN 450-1:2012.

mortar, of the same age, prepared using only cement CEM I. The compressive strength of mortars is the arithmetic average of six strength values measured for on a set of three 40 mm × 40 mm × 160 mm bars, broken during the bending strength test. The results are shown in Table 5.

The fly ash meets the requirements of PN-EN 450-1:2012 regarding the minimum value of pozzolanic activity index, namely 75% after 28 days and 85% after 90 days of hydration (Table 5). What's more, after 28 days the pozzolanic activity index of this ash is 7% higher than the required value, while after 90 days the value of the index exceeds the required value by 11%. This means that this ash can be successfully used as a pozzolanic mineral additive type II for concrete in accordance with PN-EN 450-1:2012.

Tabela 4. Aktywność pucolanowa popiołu lotnego według ASTM C379-65T.

Table 4. The pozzolanic activity of fly ash measured by ASTM C379-65T.

Składnik / Component	Zawartość / Content [% mas.]*
SiO ₂	27,03
Al ₂ O ₃	4,88
SiO ₂ + Al ₂ O ₃	31,91

* dokładność / accuracy - 0,1%

Tabela 5. Wytrzymałość na ściskanie i wskaźniki pucolanowości popiołu lotnego według PN-EN 450-1:2012.

Table 5. Compressive strength and activity indexes of fly ash according to PN-EN 450-1:2012.

Mieszanka cementowa / Cement mixture [%mas]		Wytrzymałość na ściskanie / Compressive strength [MPa]*		Wskaźnik pucolanowości / Pozzolanic activity index [%]**	
CEM I 42,5R	Popiół lotny	28 dni	90 dni	28 dni	90 dni
100	—	54,8	62,8	—	—
75	25	44,0	58,8	80	94

* dokładność / accuracy - 0,1 MPa; ** dokładność / accuracy - 1%

2.2. Cement portlandzki CEM I 42,5R

Do przygotowania mieszanek spoiwowych wykorzystano przemysłowy cement portlandzki CEM I 42,5R. Skład chemiczny i fazowy tego cementu podano w Tabeli 6.

2.3. Skład mieszanek cementowych do badań

Przedmiotem badań były spoiwa zawierające 20% i 40% wagowych popiołu lotnego, oznaczone odpowiednio jako C1 i C2. Spoiwa sporządzono, mieszając wspólnie ich składniki w laboratoryjnej mieszarce. Parametry pracy mieszarki były identyczne dla wszystkich spoiw. Czas mieszania wynosił każdorazowo 1 godzinę. Spoiwem odniesienia był cement portlandzki CEM I 42,5R oznaczony jako C0. Skład spoiw przedstawiono w Tabeli 7.

3. Metody eksperymentalne

Badania koncentrowały się na wpływie temperatury oraz dodatku popiołu lotnego krzemionkowego na kinetykę hydratacji i właściwości cementu.

Oznaczenia ilości i szybkości wydzielania ciepła hydratacji wykonano przy użyciu mikrokalorymetru

2.2. Portland cement CEM I 42.5R

CEM I 42.5R industrial Portland cement was used to prepare the binder mixtures. The chemical and phase composition of this cement is given in Table 6.

2.3. Composition of cement mixes for testing

The subject of the study were binders containing 20 wt% and 40 wt% of fly ash, marked as C1 and C2, respectively. The binders were prepared by mixing their components together in a laboratory mixer. The operating parameters of the mixer were identical for all binders. The mixing time was 1 hour in each case. The reference binder was CEM I 42.5R Portland cement marked C0. The composition of the binders is shown in Table 7.

3. Experimental methods

Research focused on the effect of temperature and addition of silica fly ash on hydration kinetics and cement properties.

The amount and rate of hydration heat evolution were determined using a differential microcalorimeter. The measurements were carried out at a constant tem-

Tabela 6. Skład chemiczny i fazowy cementu portlandzkiego CEM I 42,5R.

Table 6. Chemical and phase composition of Portland cement CEM I 42.5R.

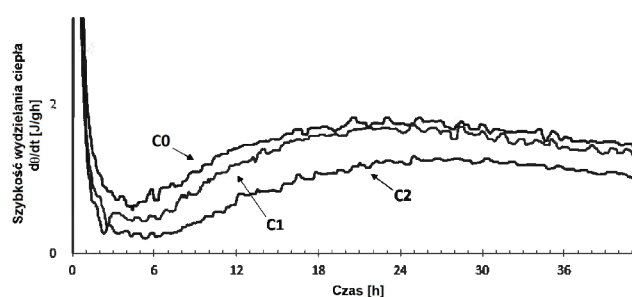
Składnik / Component	Zawartość / Content [% mas.]*	Udział faz mineralnych obliczony wzorami Bogue'a / Phase composition according to Bogue calculation [% mas.]**
Straty prażenia / Loss on ignition (1100°C)	3,45	C ₃ S – 64 C ₂ S – 9 C ₃ A – 8 C ₄ AF – 7
SiO ₂	20,07	
Al ₂ O ₃	4,39	
Fe ₂ O ₃	2,15	
CaO	63,42	
MgO	1,80	
SO ₃	3,06	
Na ₂ O	0,15	
K ₂ O	0,92	
Na ₂ O ₅	0,75	

* dokładność / accuracy - 0,1%; ** dokładność / accuracy - 1%

Tabela 7. Oznaczenia i skład mieszanek cementowych do badań.

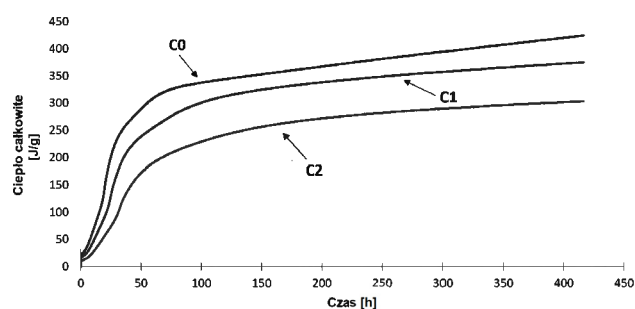
Table 7. Symbol and composition of cement mixtures for experimental test.

Mieszanka cementowa / Cement mixture	Skład / Composition [% mas.]	
	CEM I 42,5R	Popiół lotny / Fly ash
C0	100	–
C1	80	20
C2	60	40



Rys. 4. Krzywe szybkości wydzielania ciepła hydratacji zaczynu kontrolnego (C0) i zaczynów z dodatkiem popiołu lotnego krzemionkowego (C1 i C2).

Fig. 4. Hydration heat release rate curves of control cement paste (C0) and cement pastes with siliceous fly ash (C1 and C2).



Rys. 5. Krzywe ilości całkowitego ciepła hydratacji zaczynu kontrolnego (C0) i zaczynów z dodatkiem popiołu lotnego krzemionkowego (C1 i C2).

Fig. 5. Cumulative hydration heat release curves of control cement paste (C0) and cement pastes with siliceous fly ash (C1 and C2).

różnicowego. Pomiary przeprowadzono w stałej temperaturze 25 °C na 10-gramowych próbkach cementu w zaczynie o stosunku wodno-cementowym równym 0,5 w czasie 41 godzin.

Badania cech fizycznych spoiw obejmowały oznaczenia właściwej ilości wody zarobowej niezbędnej do uzyskania konsystencji normowej zaczynu oraz oznaczenia początku czasu zgodnie z metodyką badań zawartą w normie PN-EN 196-3:2016. Zaczyn uzyskuje konsystencję normową wtedy, gdy igła aparatu Vicata zanurza się w zaczynie na odległość 6 ± 2 mm od płytki szklanej. Do badania początku czasu wiązania stosuje się zaczyn normowy. Początek czasu wiązania zaczynu określa się liczbą minut, liczonych od chwili wymieszania próbki cementu z wodą do chwili, gdy zanurzona w zaczynie igła aparatu Vicata zatrzyma się w odległości 6 ± 3 mm od płytki szklanej.

Badania wytrzymałości na ściskanie wykonano zgodnie z wymaganiami normy PN-EN 196-1:2016 na próbkach $40 \text{ mm} \times 40 \text{ mm} \times 160 \text{ mm}$ z zaprawy normowej (450 g cementu, 1350 g piasku, $w/c = 0,5$), przechowywanych do chwili badania w wodzie o temperaturze 20 °C. Wykonano również badania wytrzymałości zapraw przechowywanych w środowisku wody w komorze o temperaturze 54 °C i 80 °C.

perature of 25 °C on 10-gram samples of cement in a paste with a water-cement ratio of 0.5 during 41 hours.

Tests of physical properties of binders included the determination of the right amount of mixing water necessary to obtain the standard consistency of the paste and the determination of the beginning of time in accordance with the test methodology contained in the PN-EN 196-3:2016 standard. The paste attains a standard consistency when the Vicat apparatus needle is immersed in the paste to a distance of 6 ± 2 mm from the glass plate. The standard paste is used to study the onset of setting time. The beginning of paste setting time is determined by the number of minutes from mixing the cement sample with water until the Vicat apparatus needle immersed in the paste stops 6 ± 3 mm from the glass plate.

Compressive strength tests were carried out in accordance with the requirements of PN-EN 196-1:2016 on samples of $40 \text{ mm} \times 40 \text{ mm} \times 160 \text{ mm}$ from standard mortar (450 g cement, 1350 g sand, $w/c = 0.5$) stored in water at 20 °C until testing. Strength tests of mortars stored in the water environment in the chamber at 54 °C and 80 °C were also carried out.

4. Wyniki i dyskusja

Badania kinetyki wydzielania ciepła hydratacji przeprowadzono metodą semiadiabatyczną według normy PN-EN 196-9:2005 na zaczynach cementowych o $w/c = 0,5$. Wykresy zależności szybkości wydzielania ciepła w funkcji czasu $dQ/dt = f(t)$ przedstawiono na Rys. 4.

Jak pokazano na Rys. 4, dodatek popiołu lotnego zmienia przebieg szybkości wydzielania ciepła i narastania jego ilości podczas hydratacji zaczynów. Modyfikacja przebiegu krzywych mikrokalorymetrycznych spoiw popiołowo-cementowych wynika z częściowego zastąpienia składnika cementowego o dużej aktywności hydraulicznej przez materiał mniej aktywny w spoiwie. Im większy dodatek popiołu lotnego, tym większe zmiany jakościowe na krzywej mikrokalorymetrycznej spoiwa popiołowo-cementowego.

Dodatek popiołu powoduje wydłużenie okresu indukcji na krzywej mikrokalorymetrycznej, a więc okresu, w którym zahamowane jest wydzielanie ciepła i spowolnienie reakcji. W przypadku zaczynu kontrolnego C0 czas trwania okresu indukcji wynosi około 2 godziny. Natomiast w przypadku zaczynów popiołowo-cementowych okres indukcji ulega wydłużeniu odpowiednio do 2 godzin i 30 minut (zaczyn C1) i 3 godzin i 30 minut (zaczyn C2). Dodatek popiołu powoduje również przesunięcie maksimum szybkości wydzielania ciepła w czasie. W przypadku zaczynu kontrolnego C0 maksimum szybkości wydzielania ciepła występuje po około 19-20 godzinach. Natomiast w przypadku zaczynu C1 maksimum szybkości wydzielania ciepła pojawia się po około 21-22 godzinach, a w przypadku zaczynu C2 dopiero po upływie około 24-25 godzin.

Wykresy zależności ilości ciepła całkowitego wydzielonego w funkcji czasu $dQ = f(t)$ zestawiono na Rys. 5, natomiast wartości ciepła hydratacji zaczynów cementowych po 24, 41 i 72 godzinach zestawiono w Tabeli 8.

Częściowe zastąpienie cementu CEM I w spoiwie przez nieaktywny hydraulicznie popiół lotny krzemionkowy powoduje zmniejszenie ciepła hydratacji zaczynu cementowego (Tabela 8). Należy to tłumaczyć mniejszym udziałem składnika klinkierowego w spoiwie popiołowo-cementowym (tzw. „efekt rozcieńczenia” uwodnionych krzemianów wapnia i glinianów wapnia w spoiwie). W przeciwieństwie do cementu, popiół krzemionkowy nie posiada właściwości wiążących i hydraulicznych, a jego reaktywność chemiczna (aktywność pucolanowa) ujawnia się dopiero po dłuższym okresie czasu, po około 90 dniach lub później. Im większy dodatek popiołu, tym większy spadek ilości wydzielonego ciepła hydratacji zaczynu.

Największe różnice w ilości ciepła hydratacji badanych zaczynów występują po 24 godzinach (Tabela 8),

4. Results and discussion

The kinetics of hydration heat release were tested using the semiadiabatic method according to PN-EN 196-9:2005 and cement pastes with $w/c = 0.5$. Graphs of the dependence of the rate of heat release as a function of time $dQ/dt = f(t)$ are presented in Fig. 4.

As shown in Fig. 4, the addition of fly ash changes the rate of heat release and its increase during hydration of pastes. The modification of the microcalorimetric curves of ash-cement binders results from the partial replacement of the cement component with high hydraulic activity by the less active material in the binder. The greater the fly ash addition, the greater the quality changes on the microcalorimetric curve of the ash and cement binder.

The addition of ash extends the induction period on the microcalorimetric curve, i.e. the period in which heat release is inhibited and the reaction slows down. For C0 control paste, the duration of the induction period is about 2 hours. However, in the case of ash-cement pastes, the induction period is extended to 2 hours and 30 minutes for C1 paste and 3 hours and 30 minutes for C2 paste. The addition of ash also shifts the maximum heat release rate over time. In the case of the C0 control paste, the maximum rate of heat release occurs after about 19-20 hours. However, in the case of C1 paste, the maximum rate of heat release appears after about 21-22 hours, and in the case of C2 paste only after about 24-25 hours.

Graphs of the dependence of the amount of total heat released as a function of time $dQ = f(t)$ are presented in Fig. 5, while the values of heat of hydration of cement pastes after 24, 41 and 72 hours are summarized in Table 8.

Partial replacement of CEM I cement in the binder by hydraulically inactive silica fly ash reduces the hydration heat of the cement paste (Table 8). This should be explained by the smaller content of the clinker component in the ash-cement binder (the so-called “dilution effect” of hydrated calcium silicates and calcium aluminates in the binder). Unlike cement, silica ash does not have binding and hydraulic properties, and its chemical reactivity (pozzolanic activity) is revealed only after a longer period of time, i.e. after about 90 days or later. The greater the ash addition, the greater the decrease in the amount of hydration heat released.

The largest differences in the amount of heat of hydration of the tested pastes occur after 24 hours (Table 8), when the heat of hydration of the C1 paste is 38% smaller than the heat of hydration of the standard C0 paste. At the same time, the heat of hydration of the C2 paste decreases compared to the C0 paste by 64%.

Tabela 8. Ciepło hydratacji zaczynów cementowych po 24, 41 i 72 godzinach.

Table 8. Hydration heat of cement pastes after 24, 41 and 72 hours.

Mieszanka cementowa / Cement mixture	Ciepło hydratacji / Hydration heat [J/g]*		
	24 godziny / 24 hours	41 godzin / 41 hours	72 godziny / 72 hours
C0	193	268	323
C1	120	219	272
C2	70	147	205

* dokładność / accuracy - 1 J/g

Tabela 9. Konsystencja normowa i początek czasu wiązania zaczynów cementowych.

Table 9. Standard consistency and initial setting time of cement pastes.

Mieszanka cementowa / Cement mixture	Konsystencja normowa / Normal consistency		Początek czasu wiązania / Initial setting time [min]**
	Ilość wody niezbędnej / Water demand [g]*	Stosunek w/c / Ratio of w/c [%]	
C0	130,0	26,0	125
C1	132,5	26,5	155
C2	137,5	27,5	185

* dokładność / accuracy - 0,5 g; ** dokładność / accuracy - 5 mm

kiedy ciepło hydratacji zaczynu C1 jest o 38% mniejsze niż ciepło hydratacji zaczynu wzorcowego C0. W tym samym czasie ciepło hydratacji zaczynu C2 maleje w stosunku do zaczynu C0 o 64%. Wraz z upływem czasu różnice pomiędzy ciepłem hydratacji badanych zaczynów popiołowo-cementowych a zaczynu z cementu portlandzkiego są mniejsze. Po 72 godzinach wynoszą one odpowiednio 16% (próbka C1) i 37% (próbka C2).

W oparciu o normy PN-EN 197-1:2012 i PN-EN 14216:2005, mieszanka cementowa C0 wykazuje ciepło hydratacji 268 J/g, które odpowiada górnej granicy ciepła dopuszczalnej dla cementu o niskim cieple hydratacji – ciepło hydratacji nie może przekraczać 270 J/g po 41 godzinach (oznaczone metodą semiadiabatyczną). Spoiwa C1 i C2 spełniają kryterium cementów o bardzo niskim cieple hydratacji, bowiem ciepło hydratacji tych cementów po 41 godzinach nie przekracza dopuszczalnej wartości 220 J/g, wynosi odpowiednio 219 J/g i 147 J/g (Tabela 8).

Wyniki oznaczeń właściwości fizycznych mieszanek cementowych (konsystencja normowa i początek czasu wiązania) zamieszczono w Tabeli 9. Badania przeprowadzono zgodnie z procedurą normy PN-EN 196-3:2016.

Over time, the differences between the heat of hydration of the tested ash-cement pastes and the Portland cement paste are smaller. After 72 hours, they are 16% and 37% for sample C1 and sample C2, respectively.

Based on the PN-EN 197-1:2012 and PN-EN 14216:2005 standards, the C0 cement mixture has a hydration heat of 268 J/g, which corresponds to the upper limit of the heat allowed for cement with a low hydration heat; the heat of hydration may not exceed 270 J/g after 41 hours (determined by semiadiabatic method). C1 and C2 binders meet the criterion for cements with very low hydration heat because the heat of hydration of these cements after 41 hours does not exceed the permissible value of 220 J/g, it is 219 J/g and 147 J/g, respectively (Table 8).

The results of the determination of the physical properties of cement mixtures (standard consistency and the beginning of setting time) are given in Table 9. The tests were carried out in accordance with the PN-EN 196-3: 016 procedure.

The addition of fly ash increases the amount of water necessary to obtain a cement paste with a standard consistency. In the case of the C0 mixture, 130 g of water

Dodatek popiołu lotnego zwiększa ilość wody niezbędnej do uzyskania zaczynu cementowego o konsystencji normowej. W przypadku mieszanki C0 wystarczy dodać 130 g wody do 500 g cementu, aby uzyskać zaczyn normowy (obliczony stosunek w/c wynosi 26,0%). Natomiast mieszanki C1 i C2 wymagają większego dodatku wody – ilość wody zwiększa się odpowiednio 2,5 g i 3,5 g, co daje wzrost odpowiednio o 2% i 6% w stosunku do próbki C0. Wzrost wodożądności zaczynów popiołowo-cementowych determinowany jest wzrostem powierzchni właściwej cementu przy dodatku popiołu lotnego.

Dodatek popiołu lotnego wydłuża początek czasu wiązania zaczynu, a wielkość tego wydłużenia jest tym większa im większy jest udział popiołu w spoiwie. Zaczyn kontrolny C0 zaczyna wiązać już po 125 minutach od chwili wymieszania cementu z wodą. Zaczyny C1 i C2 zaczynają wiązać o 30 i 60 minut później niż zaczyn C0, co wynika głównie z „efektu rozcieńczenia” składnika cementowego w tych spoiwach oraz powolnego uwiadczenia się skutków aktywności puzolanowej popiołów lotnych. Dodatek 1% popiołu lotnego do cementu powoduje wydłużenie początku czasu wiązania spoiwa o około 1,5 minuty w stosunku do cementu portlandzkiego CEM I 42,5R użytego w badaniach.

Badania wytrzymałości na ściskanie wykonano po 2, 7, 28 i 90 dniach w oparciu o zalecenia normy PN-EN 196-1:2016. Do badań przygotowano belki zapraw o wymiarach 40 mm × 40 mm × 160 mm. Skład zapraw wynosił: 450 g mieszanka cementowa, 1350 g piasek normowy, przy stosunku $w/c = 0,5$. Belki zapraw były przechowywane w wodzie w trzech różnych temperaturach: 25 °C, 54 °C i 80 °C.

Pomiary wytrzymałości na ściskanie w temperaturze 25 °C wykonano dla każdej mieszanki cementowej, a wyniki badań zamieszczono w Tabeli 10. Dodatek popiołu lotnego powoduje mniejszy przyrost wytrzymałości początkowej zaprawy cementowej w stosunku

to 500 g of cement is enough to add in order to obtain a standard paste (the calculated w/c ratio is 26.0%). In contrast, mixtures C1 and C2 require a larger addition of water; the amount of water increases by 2.5 g and 3.5 g, respectively, which gives an increase of 2% and 6%, respectively, when compared to the sample C0. The increase in the water demand of ash-cement pastes is determined by the increase in cement specific surface area due to the addition of fly ash.

The addition of fly ash extends the beginning of the paste setting time, and the amount of this elongation increases the greater the ash content in the binder. The control paste C0 starts setting after 125 minutes from mixing the cement with water. The C1 and C2 pastes begin to set 30 and 60 minutes later, respectively, than the C0 slurry, which is mainly due to the “dilution effect” of the cement component in these binders and the slow showing of the effects of pozzolanic activity of fly ash. The addition of 1% fly ash to cement extends the onset of binding time by about 1.5 minutes compared to Portland cement CEM I 42.5R used in the study.

Compressive strength tests were performed after 2, 7, 28 and 90 days based on the recommendations of PN-EN 196-1:2016. Mortar bars with dimensions of 40 mm × 40 mm × 160 mm were prepared for testing. The composition of the mortars was: 450 g cement mix, 1350 g standard sand, with a w/c ratio of 0.5. The mortar bars were stored in water at three different temperatures: 25 °C, 54 °C and 80 °C.

Measurements of compressive strength at 25 °C were made for each cement mixture, and the test results are given in Table 10. The addition of fly ash causes a smaller increase in the initial strength of the cement mortar in comparison to the standard mortar without the addition. The compressive strength of C1 mortar is reduced by 24% after 2 days, by 22% after 7 days and by 20% after 28 days. In the case of C2 mortar, the strength decrease is 47% after 2 and 7 days, while

Tabela 10. Wytrzymałość na ściskanie zapraw cementowych dojrzewających w warunkach standardowych (temperatura 25 ± 1 °C).
Table 10. Compressive strength of cement mortars cured under standard conditions (temperature of 25 ± 1 °C).

Mieszanka cementowa / Cement mixture	Wytrzymałość na ściskanie / Compressive strength [MPa]*			
	po 2 dniach/ after 2 days	po 7 dniach/ after 7 days	po 28 dniach/ after 28 days	po 90 dniach/ after 90 days
C0	26,4±0,5	36,3±0,5	54,8±1,2	62,8±1,3
C1	20,2±0,4	28,2±1,3	43,3±0,7	68,2±0,9
C2	14,0±0,5	19,4±0,4	33,6±1,1	61,0±0,5

* dokładność / accuracy - 0,1 MPa

do zaprawy wzorcowej bez dodatku. Wytrzymałość na ściskanie zaprawy C1 ulega obniżeniu o 24% po 2 dniach, o 22% po 7 dniach i o 20% po 28 dniach. W przypadku zaprawy C2, spadek wytrzymałości po 2 i 7 dniach wynosi 47%, natomiast po 28 dniach – 39%. Pomiędzy 28. i 90. dniem hydratacji zaprawy popiołowo-cementowe wykazują większy przyrost wytrzymałości na ściskanie niż zaprawa kontrolna C0. Po 90 dniach wytrzymałość zaprawy C1 przewyższa wytrzymałość zaprawy C0 o 9%, natomiast zaprawa C1 wciąż wykazuje niższą wytrzymałość, ale różnica wynosi tylko 3% w stosunku do zaprawy C0.

Zaobserwowany wzrost wytrzymałości zapraw C1 i C2 w późniejszym okresie czasu spowodowany jest reakcją popiołu lotnego z Ca(OH)_2 uwalnianym w procesie hydratacji krzemianowych faz mineralnych cementu (alitu i belitu). Dodatkowa ilość C-S-H i C-S-A-H powstająca w reakcji pucolanowej popiołu zwiększa szczelność mikrostruktury stwardniałego zaczynu cementowego, modyfikując strukturę jego porowatości – zmniejszenie porowatości całkowitej zaczynu związane jest z zapelnieniem porów w zaczynie przez produkty reakcji pucolanowej (wzrost objętości porów żelowych). Niedobór jonów Ca^{2+} w fazie ciekłej zaczynu wymusza wzrost stopnia przereagowania alitu w celu uwolnienia do roztworu kolejnych porcji jonów Ca^{2+} .

Zgodnie z PN-EN 197-1:2012, mieszkankę cementową C1 można zaklasyfikować do grupy cementów portlandzkich popiołowych klasy wytrzymałości 42,5 o wysokiej wytrzymałości wczesnej (R). Z kolei mieszkankę C2 można zakwalifikować jako cement pucolanowy klasy wytrzymałości 32,5 o normalnej wytrzymałości wczesnej (N). Wyniki potwierdzają, że spoiwo C0 użyte do

39% after 28 days. Between the 28th and 90th day of hydration, ash-cement mortars show a greater increase in compressive strength than C0 mortar. After 90 days, C1 mortar strength exceeds C0 mortar strength by 9%, while C1 mortar still shows lower strength, but the difference is only 3% compared to C0 mortar.

The observed increase in strength of C1 and C2 mortars in a later period of time is caused by the reaction of fly ash with Ca(OH)_2 released in the process of hydration of silicate mineral phases of cement (alite and belite). The additional amount of C-S-H and C-S-A-H formed in the pozzolanic reaction of ash increases the tightness of the microstructure of the hardened cement paste, modifying the structure of its porosity- the reduction of the total porosity of the paste is associated with the filling of pores in the paste by pozzolanic reaction products (increase in gel pore volume). Deficiency of Ca^{2+} ions in the liquid phase of the paste forces the increase of the alite conversion in order to release subsequent portions of Ca^{2+} ions into the solution.

According to PN-EN 197-1:2012, the C1 cement mixture can be classified into the group of ash Portland cements of the 42.5 strength class with high early strength (R). In turn, C2 mixture can be qualified as pozzolanic cement of 32.5 strength class with normal early strength (N). The results confirm that the C0 binder used to prepare cement mixtures is, according to the manufacturer, Portland cement CEM I 42.5R.

Compressive strength measurements at 54 °C or 80 °C were carried out for mixtures C1 and C2, and the results of these tests are presented in Table 11. Changes in the compressive strength of hardened C0,

Tabela 11. Wytrzymałość na ściskanie zapraw cementowych C1 i C2 dojrzewających w temperaturze 54 °C i 80 °C.

Table 11. Compressive strength of cement mortars C1 and C2 cured in temperature of 54 °C and 80 °C.

Mieszanka cementowa / Cement mixture	Wytrzymałość na ściskanie / Compressive strength [MPa]*			
	po 2 dniach/ after 2 days	po 7 dniach/ after 7 days	po 28 dniach/ after 28 days	po 90 dniach/ after 90 days
Temperatura / Temperature 54 °C				
C1	28,2±0,7	35,2±0,7	49,6±0,7	69,5±0,6
C2	16,7±0,5	31,2±0,5	44,8±0,8	65,6±0,8
Temperatura / Temperature 80 °C				
C1	41,2±1,2	48,3±1,0	51,4±1,0	70,0±0,3
C2	40,6±0,6	48,5±1,1	53,0±0,9	71,9±1,1

* dokładność / accuracy - 0,1 MPa

przygotowania mieszanek cementowych jest, jak podaje producent, cementem portlandzkim CEM I 42,5R.

Pomiary wytrzymałości na ściskanie w temperaturze 54 °C lub 80 °C przeprowadzono dla mieszanek C1 i C2, a wyniki tych badań przedstawiono w Tabeli 11. Zmiany wytrzymałości na ściskanie stwardniałych zapraw C0, C1 i C2 w czasie w zależności od temperatury dojrzewania zilustrowano na Rys. 6.

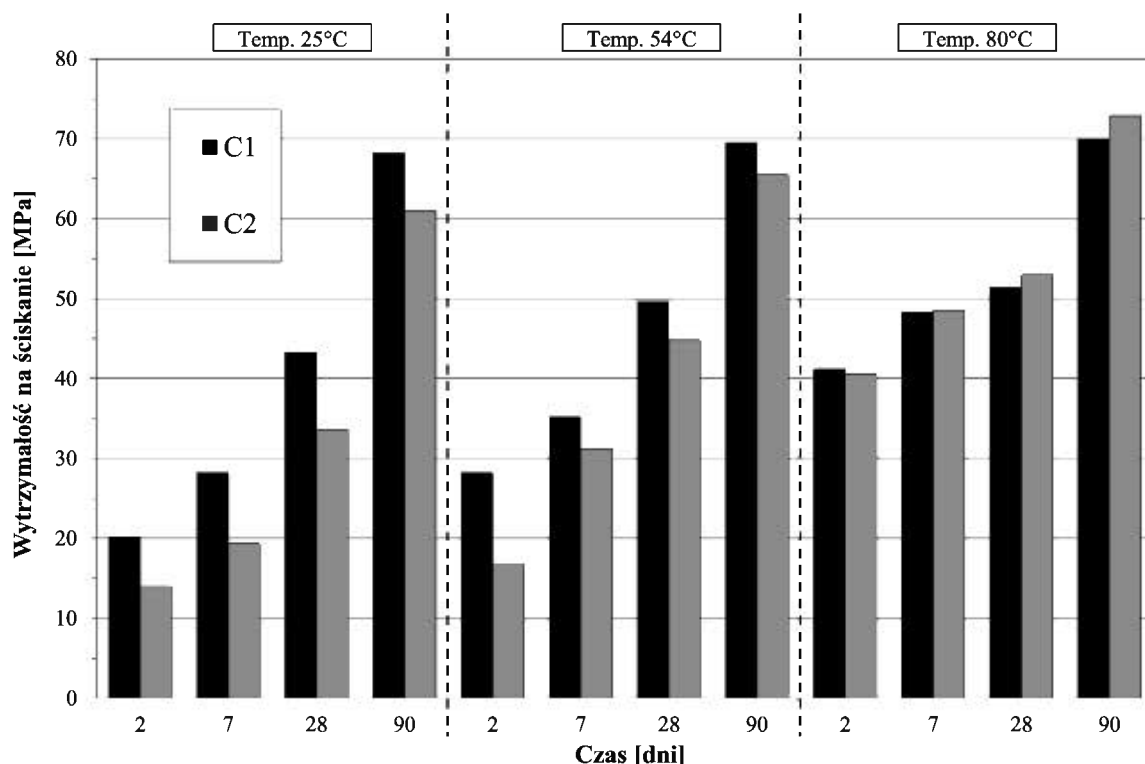
Wraz ze wzrostem temperatury badane zaprawy popiołowo-cementowe osiągają wyższe wartości wytrzymałości na ściskanie, co spowodowane jest przyspieszeniem współreagowania popiołu lotnego z cementem. Wzrost temperatury wyraźnie zwiększa szybkość reakcji pucolanowej w czasie – popiół wiąże większą ilość Ca(OH)_2 w krótszym czasie. Wraz ze spadkiem ilości niezwiązanego wodorotlenku wapnia, wzrasta stopień hydratacji alitu. Produkty wspólnej hydratacji popiołu i cementu uszczelniają mikrostrukturę zaprawy (zmniejszenie udziału porów kapilarnych i makroporów; wzrost udziału porów żelowych) i w efekcie zostaje przyspieszone wyrównanie wytrzymałości zaprawy cementowo-popiołowej w stosunku do wytrzymałości zaprawy z cementu portlandzkiego w krótszym czasie.

Jak przedstawiono w Tabeli 11, zaprawa C1 dojrzewająca w warunkach temperatury 54 °C już po 2 dniach osiąga wytrzymałość wyższą niż zaprawa C0 dojrzewająca w warunkach temperatury 25 °C, a różnica wynosi

C1 and C2 mortars over time depending on the maturing temperature are illustrated in Fig. 6.

As the temperature increases, the tested ash-cement mortars achieve higher compressive strength values, which is caused by the acceleration of the co-reaction of fly ash with cement. An increase in temperature clearly increases the rate of pozzolanic reaction over time; ash binds more Ca(OH)_2 in a shorter time. As the amount of unbound calcium hydroxide decreases, the degree of hydration of the alite increases. The products of joint hydration of ash and cement seal the mortar microstructure (decrease in the content of capillary pores and macropores; increase in the content of gel pores) and as a result the equalization of cement-ash mortar strength is accelerated in relation to the strength of Portland cement mortar in a shorter time.

As shown in Table 11, the C1 mortar maturing at 54 °C already after 2 days reaches a higher strength than the C0 mortar maturing at 25 °C, and the difference is 9%. At 54 °C, C2 mortar shows the largest increase in strength between 2 and 7 days, reaching strength after 7 days only 3% lower than C0 mortar maturing under standard conditions. After 28 days and 90 days, the strength of C1 and C2 mortars maturing at 54 °C are comparable, and the difference between the strength of both mortars is 10% and 6% after 28 days and 90 days, respectively.



Rys. 6. Wytrzymałość na ściskanie stwardniałych zapraw cementowych dojrzewających w warunkach temperatury 25 °C, 54 °C i 80 °C.
Fig. 6. The compressive strength of hardened cement mortars cured at temperature 25 °C, 54 °C and 80 °C.

9%. W temperaturze 54 °C zaprawa C2 wykazuje największy przyrost wytrzymałości w terminie pomiędzy 2. a 7. dniem, osiągając po 7 dniach wytrzymałość tylko o 3% niższą niż zaprawa C0 dojrzewająca w warunkach standardowych. Po 28 i 90 dniach wytrzymałość zapraw C1 i C2 dojrzewających w temperaturze 54 °C są porównywalne, a różnica pomiędzy wytrzymałościami obu tych zapraw wynosi 10% po 28 dniach i 6% po 90 dniach.

W temperaturze 80 °C po 2 dniach wytrzymałość zapraw C1 i C2 była około 1,5-krotnie wyższa w stosunku do zaprawy C0 dojrzewającej w temperaturze 25 °C. Wytrzymałość tych zapraw wynosi w granicach 40-43 MPa. W temperaturze 80 °C nie zaobserwowano przyrostu wytrzymałości w miarę upływu czasu ze względu na szybki rozwój wytrzymałości w pierwszych dwóch dniach.

Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie zapraw cementowo-popiołowych (próbki C1 i C2) pokazują, że wzrost temperatury dojrzewania ma znaczący wpływ na przyrost wytrzymałości zaprawy (przyspieszenie reakcji w układzie popiół-cement), z czym mamy do czynienia w elementach maszynowych oraz w prefabrykacji.

5. Podsumowanie

Cementy z dodatkiem popiołu lotnego wykazują niższe ciepło hydratacji, wzrost wodożądności i dłuższy czas początku wiązania zaczynu cementowego oraz mniejszy przyrost początkowej wytrzymałości na ściskanie stwardniałej zaprawy cementowej, ale większy przyrost wytrzymałości po dłuższym okresie czasu. Wzrost temperatury dojrzewania powoduje przyspieszenie reakcji w układzie popiół-cement, co w efekcie przyspiesza wyrównanie wytrzymałości zaprawy cementowo-popiołowej w stosunku do wytrzymałości zaprawy z cementu portlandzkiego.

Podziękowania

Badania zrealizowano w ramach subwencji badawczej nr 16.16.160.557.

At a temperature of 80 °C after 2 days, the strength of C1 and C2 mortars was about 1.5 times higher compared to C0 mortar maturing at 25 °C. The strength of these mortars is 40-43 MPa. At 80 °C, no increase in strength was observed over time due to the rapid development of strength in the first two days.

The results of the compressive strength tests of cement-ash mortars (samples C1 and C2) show that the increase in maturing temperature has a significant impact on the increase in mortar strength (acceleration of the reaction in the ash-cement system), which is the case in massive elements and in prefabrication.

5. Summary

Cements with the addition of fly ash show lower heat of hydration, increase in water demand, longer beginning time of cement paste setting and a smaller increase in the initial compressive strength of hardened cement mortar, but a greater increase in strength after a longer period of time. The increase in maturation temperature accelerates the reaction in the ash-cement system, which in effect accelerates the equalization of cement-ash mortar strength in relation to the strength of Portland cement mortar.

Acknowledgement

The studies were supported by research subvention no. 16.16.160.557.

Bibliografia / References

- [1] Kurdowski, W.: *Chemia cementu i betonu*, Wyd. Polski Cement/Wyd. Naukowe PWN, Warszawa, 2010.
- [2] Massazza, F.: Pozzolana and pozzolanic cements, in: P. Hewlett (Ed.), *Lea's Chem. Cem. Concr.*, 4th ed., Published by Elsevier Ltd., London, 2003, 471-635.
- [3] Tkaczewska, E.: *Wpływ właściwości fizykochemicznych krzemionkowych popiołów lotnych na proces hydratacji cementu*, Praca doktorska, Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, 2007.
- [4] Lee, S. H., Sakai, E., Daimon, M., Bang, W. K.: Characterization of fly ash directly collected from electrostatic precipitator, *Cem. Concr. Res.*, 29, (1999), 1791-1797.
- [5] Małolepszy, J., Tkaczewska, E.: Wpływ uziarnienia krzemionkowych popiołów lotnych na proces

- hydratacji i właściwości cementu, *Cem. Wapno Bet.*, (2007), 296-302.
- [6] Tkaczewska, E., Małolepszy, J.: Wpływ popiołów lotnych ze współspalania węgla kamiennego i biomasy na proces hydratacji i właściwości cementu, materiały z IV Konf. „Dni Betonu Tradycja i Nowoczesność, Wisła 2006, Wydawnictwo Polski Cement Sp. z o. o, Kraków, 2006, 591–602.
- [7] Takemoto, K., Uchikawa, H.: Hydration of pozzolanic cement, *Proc. 7th Int. Congr. Chem. Cem. Tema IV Pozolanas y Cenizas Volantes*, Vol. 2, Paris, 1980, IV-2/1-IV-2/29.
- [8] Joshi, R. C., Malhotra, V. M.: Relationship between pozzolanic activity and chemical and physical characteristics of selected Canadian fly ashes, *Proc. Symp. T - Fly Ash Coal Conversion By-Products II*, Mater. Res. Soc., 65, (1985), 167-170.
- [9] Hubbard, F. H., Dhir, R. K., Ellis, M. S.: Pulverized-fuel ash for concrete: Compositional characterisation of United Kingdom PFA, *Cem. Concr. Res.*, 15, (1985), 185-198.
- [10] Tkaczewska, E., Małolepszy, J.: Właściwości szkła w krzemionkowych popiołach lotnych, *Cem. Wapno Bet.*, 29, (2009), 148-153.
- [11] Tkaczewska, E.: Wpływ składu chemicznego i więźby szkła popiołowego na właściwości cementu, *Cem. Wapno Bet.*, (2017), 328–336.
- [12] Tkaczewska, E., Sitarz, M.: The effect of glass structure on the pozzolanic activity of siliceous fly ashes, *Phys. Chem. Glas. Eur. - J. Glas. Sci. Technol. Part B.*, 54, (2013) 89-94.
- [13] Bumrongjaroen, W., Swatekititham, S., Livingston, R. A., Schweitzer, J.: Synthetic glass models for investigating fly ash reactivity, in: *Proc. 9th CANMET/ACI Int. Conf. Fly Ash, Silica Fume, Slag Nat. Pozzolans Concr.*, V. Malhotra (Ed.), American Concrete Institute, Warszawa, 2007, 227-242.
- [14] Giergiczny, Z.: *Rola popiołów lotnych wapniowych i krzemionkowych w kształtowaniu właściwości współczesnych spoiw budowlanych i tworzyw cementowych*, Monografia 325, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków, 2006.
- [15] Tkaczewska, E.: Effect of size fraction and glass structure of siliceous fly ashes on fly ash cement hydration, in: *Proc. 13th Int. Congr. Chem. Cem. "Cementing a Sustain. Futur. Abstr. Proc.*, A. Palomo, A. Zaragoza, J. López Agüí (Eds.), Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, Madrid, 2011, 295.
- [16] Tkaczewska, E., Małolepszy, J.: Hydration of coal-biomass fly ash cement, *Constr. Build. Mater.*, 23, (2009), 2694-2700.
- [17] Fajun, W., Grutzeck, M. W., Roy, D. M.: The retarding effects of fly ash upon the hydration of cement pastes: the first 24 hours, *Cem. Concr. Res.*, 15, (1985), 174-184.
- [18] Nocuń-Wczelik, W.: Heat evolution in hydrated cementitious systems admixed with fly ash, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 65, (2001), 613-619.
- [19] Sakai, E., Miyahara, S., Ohsawa, S., Lee, S.-H., Daimon, M.: Hydration of fly ash cement, *Cem. Concr. Res.*, 35, (2005), 1135-1140.
- [20] Ogawa, K., Uchikawa, H., Takemoto, K.: The mechanism of the hydration in the system C3S and pozzolan, *Cem. Concr. Res.*, 10, (1980), 683-696.
- [21] Slanička, Š., Madej, J., Jakubeková, D.: DTA contribution to study of hydration fly ash- portland cement pastes, *Thermochim. Acta.*, 93, (1985), 601-604.
- [22] Tkaczewska, E.: Właściwości cementów zawierających różne frakcje ziarnowe krzemionkowych popiołów lotnych, *Drog. i Most.*, (2008), 47-80.
- [23] Erdoğan, K., Türker, P.: Effects of fly ash particle size on strength of portland cement fly ash mortars, *Cem. Concr. Res.*, 28, (1998), 1217-1222.
- [24] Małolepszy, J., Tkaczewska, E.: Wpływ frakcji ziarnowej popiołów lotnych na ich właściwości pucolanowe, *Prace Komisji Nauk Ceramicznych PAN, Pol. Biul. Ceram. „Ceramika”*, 91/2, (2005), 1143-150.
- [25] Tkaczewska, E.: Mechanical properties of cement mortar containing fine-grained fraction of fly ashes, *Open J. Civ. Eng.*, 3, (2013), 54-68.
- [26] Payá, J., Borrachero, V., Peris-Mora, E., Aliaga, A., Monzó, J.: Improvement of Portland Cement/Fly Ash Mortars Strength Using Classified Fly Ashes, *Stud. Environ. Sci.*, 60, (1994), 563-570.
- [27] Tkaczewska, E., Małolepszy, J.: The sulphate resistance of mortars made with fly ashes from co-burning bituminous coal and biomass, *Silic. Ind.*, 74, (2009), 163-170.
- [28] Tkaczewska, E., Kłosek-Wawrzyn, E.: Wpływ jonów fosforanowych PO_4^{3-} na proces hydratacji cementu, *Cem. Wapno Bet.*, (2012), 401-408.

Otrzymano 14 stycznia 2019, zaakceptowano 21 stycznia 2019.

Received January 14, 2019, accepted January 21 2019.

Badanie wpływu rodzaju, ilości i uziarnienia dodatków poryzujących na szybkość suszenia mas ceramicznych z ich udziałem

Investigation on the influence of the type, quantity and granulation of pore forming additives on the drying speed of ceramic masses with their participation

Wojciech Wons*, Paweł Murzyn, Kornelia Wiśniewska

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki,
al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

*e-mail: wwons@agh.edu.pl

STRESZCZENIE

Jednym z najistotniejszych parametrów ceramicznych elementów murowych jest niska wartość współczynnika przewodzenia ciepła. Aby to osiągnąć należy między innymi zwiększyć porowatość tworzywa ceramicznego. Cel ten można osiągnąć poprzez wprowadzenie do masy ceramicznej tzw. poryzatorów, czyli dodatków, które w trakcie procesu wypalania ulegają spaleni i pozostawiają po sobie puste przestrzenie. W artykule postawiono tezę, że parametry takie jak rodzaj, uziarnienie i ilość poryzatora mają wpływ na szybkość procesu suszenia mas ceramicznych, do których go wprowadzono. W celu potwierdzenia tej tezy wykonano szereg eksperymentów, polegających na określeniu szybkości suszenia mas ceramicznych z udziałem różnych poryzatorów. Skupiono się przy tym na etapie stałej szybkości suszenia, w którym szybkość dyfuzji wody do powierzchni wyrobu jest proporcjonalna do szybkości odparowania wody z powierzchni suszonego półfabrykatu. Przeprowadzone badania pokazały, że istotny wpływ na szybkość suszenia ma uziarnienie stosowanego dodatku poryzującego oraz w mniejszym stopniu jego rodzaj i ilość.

SŁOWA KLUCZOWE: suszenie, szybkość suszenia, poryzatory, dyfuzja wody, ceramika budowlana

ABSTRACT

One of the most important parameters for fired-clay masonry bricks is a low value of thermal conductivity. To achieve this, among other things, the porosity of the ceramic material should be increased. This goal can be achieved by introducing pore forming additives, that are burned during the firing process, resulting in the formation of pores in the ceramic material. The work proposes that parameters such as the type, grain size and amount of pore forming additive affect the speed of the drying process of ceramic masses, which contain it. In order to confirm this thesis, a number of experiments were performed, consisting in determining the speed of drying ceramic masses with the use of various pore forming agents. The main focus in the work was on the stage of constant drying speed, in which the rate of diffusion of water to the surface of the product is proportional to the rate of evaporation of water from the surface of the dried semi-finished product. Tests, that were carried out shown that the rate of drying is influenced by the graining of the used additive and, to a lesser extent, by its type and quantity.

KEYWORDS: Drying, Drying speed, Pore forming additives, Water diffusion, Building ceramics

1. Wprowadzenie

Ceramika budowlana jest jednym z najstarszych materiałów budowlanych i ciągle podlega rozwojowi, szcze-

1. Introduction

Building ceramics is one of the oldest building materials and is still under development, especially recently. The

gólnie istotnemu w ostatnim czasie. Główne kierunki tego rozwoju to polepszenie właściwości termoizolacyjnych, zwiększenie izolacyjności akustycznej oraz zmiana walorów estetycznych. Największy nacisk stale kładzie się na trend pierwszy: poprawy termoizolacyjności elementów murowych. Najpopularniejsze technologiczne rozwiązania tego zagadnienia to zastosowanie:

- odpowiedniego systemu drążeń wyrobów,
- organicznych dodatków poryzujących czerep ceramiczny [1],
- dodatków termoizolacyjnych [2],
- spiekania bez udziału fazy ciekłej.

Każde rozwiązanie prowadzące do poprawy termoizolacyjności ma swój wpływ na procesy produkcji ceramiki, a przy tym niekorzystny wpływ na inne istotne parametry użytkowe wyrobów takie jak wytrzymałość na ściskanie [3] czy nasiąkliwość.

Ogólnym trendem praktycznie każdej technologii produkcji materiałów budowlanych jest jak największe ograniczenie jej kosztów. W przypadku produkcji ceramiki budowlanej najbardziej energochłonnymi etapami są wypalanie wyrobów oraz wcześniejsze ich suszenie. Wspomniane zabiegi technologiczne poprawy właściwości termoizolacyjnych tworzyw ceramicznych powodują zmianę energochłonności ich produkcji.

Wpływ dodatków poryzujących na energochłonność wypalania jest dość często poruszonym tematem [4], gdyż w trakcie tego procesu ulegają one spaleni, pełniąc tym samym rolę tzw. paliwa technologicznego. Ich obecność powoduje również przesuwanie się stref wypału w piecu i konieczną korektę sterowania pieca [5].

Mało jest doniesień literaturowych dotyczących wpływu dodatków poryzujących na proces suszenia. A przecież rodzaj dodatku poryzującego, jego ilość oraz uziarnienie mogą mieć wpływ na szybkość, a co za tym idzie energochłonność procesu suszenia mas ceramicznych z ich udziałem.

W roli dodatków poryzujących najczęściej stosuje się trociny drzewne, pulpę celulozową, polistyren. Odpady te mają różną hydrofilowość i higroskopijność, stąd też różna będzie tendencja do oddawania wody w trakcie suszenia mas ceramicznych z ich udziałem. Zastosowanie różnych odmian dodatków poryzujących prawdopodobnie nie tylko zmienia szybkość parowania, ale również wpływa na dyfuzję wody z wnętrza do powierzchni wyrobu. A to właśnie ten proces limituje etap tzw. stałej szybkości suszenia. W celu wyjaśnienia tego zagadnienia warto przybliżyć pokrótce etapy suszenia mas ceramicznych.

Suszenie świeżo uformowanych mas ceramicznych można podzielić na 3 etapy, a każdy ma swoje uwarunkowania temperatury i wilgotności medium suszącego.

Etap I polega na nagrzewaniu suszonego wyrobu

main directions of this development are: improvement of thermal insulation properties, increase of acoustic insulation and change of aesthetic values. The greatest emphasis is constantly placed on the first trend: improving the thermal insulation of masonry elements. The most popular technological solutions to this issue are the application of:

- an appropriate product drilling system,
- organic pore forming additives [1],
- thermal insulation additives [2],
- sintering without a liquid phase.

Each solution leading to improvement of thermal insulation has its influence on the ceramics production processes, and at the same time has an adverse effect on other important functional parameters of the products, such as compressive strength [3] or water absorption.

The general trend of virtually every technology for the production of building materials is to reduce its costs as much as possible. In the production of building ceramics, the most energy-consuming stages are burning the products and drying them earlier. The aforementioned technological solutions to improve the thermal insulation properties of ceramic materials change the energy consumption of their production.

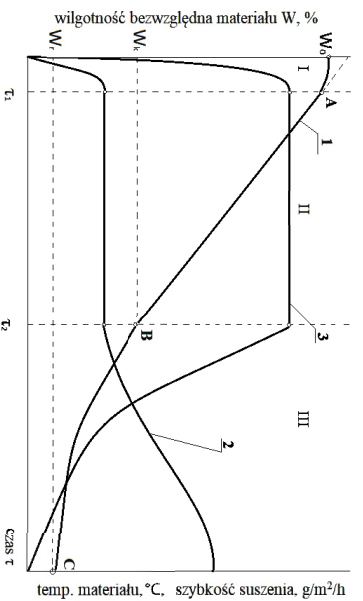
The impact of pore forming additives on the energy consumption of firing is quite often discussed [4], because during this process they are burnt, thus fulfilling the role of the so-called technological fuel. Their presence also causes the firing zones to shift in the furnace and the necessary adjustment of the furnace control [5].

There are few reports on the influence of pore forming additives on the drying process. And yet the type of blowing agent, its quantity and graining can affect the speed, and thus the energy consumption of the ceramic mass drying process.

Sawdust, cellulose pulp and polystyrene are most commonly used as pore forming additives. These wastes have different hydrophilicity and hygroscopicity, hence the tendency to give up water during the drying of ceramic masses with their participation will be different. The use of different varieties of pore forming additives probably not only changes the evaporation rate, but also affects the diffusion of water from the interior to the surface of the product. And this process limits the so-called constant drying speed. In order to clarify this issue, it is worth briefly presenting the stages of drying ceramic masses.

Drying freshly formed ceramic masses can be divided into 3 stages, and each stage has its own temperature and humidity conditions of the drying medium.

Stage I consists in heating the dried product with warm, humid air. The temperature on the surface of the



Rys. 1. Zmiany parametrów materiału podczas suszenia:

1 – wilgotność, 2 – temperatura, 3 – szybkość suszenia [6].

Fig. 1. Material parameters changes during drying:

1 - humidity, 2 - temperature, 3 - drying speed [6].

ciepłym, wilgotnym powietrzem. Temperatura na powierzchni wyrobu wzrasta do momentu ustalenia się równowagi pomiędzy ilością ciepła, która jest pobierana przez suszony materiał, a ilością wody potrzebną do odparowania wody z powierzchni. Wzrost temperatury materiału powoduje rozpoczęcie parowania wody i wzrost szybkości procesu.

Etap II rozpoczyna się w momencie ustalenia się równowagi pomiędzy ilością wody parującej z powierzchni materiału i ilością wody transportowanej z wnętrza materiału na drodze procesu dyfuzji. W rezultacie obserwowany jest jednakowy ubytek masy materiału w takich samych odstępach czasu, czyli stała jest szybkość suszenia. Dyfuzja wody jest najczęściej procesem limitującym ten etap, stąd też, aby nie następowało przesuszenie na powierzchni wyrobów i ich powierzchniowe pękanie, związane z nierównomiernym skurczem suszenia, należy na tym etapie suszenia stosować medium wilgotne. Okres ten charakteryzuje się również stałą temperaturą wyrobu. W trakcie tego etapu następuje największy skurcz suszenia. Koniec etapu II następuje, gdy dopływ wilgoci z wnętrza materiału zaczyna być niewystarczający w stosunku do jej ubytku z powierzchni materiału, co na wykresie przedstawione jest jako punkt B.

Etap III rozpoczyna się w momencie, kiedy ilość wody doprowadzonej w wyniku dyfuzji do powierzchni wyrobu jest mniejsza w stosunku do ilości wody odparowanej z tej powierzchni. Wtedy też następuje przesunięcie się tzw. powierzchni parowania w głąb wyrobu, stąd też etap III można rozpocząć wtedy, kiedy nie następuje już skurcz związany z suszeniem, a woda pozostaje jedynie w przestrzeniach międzyziarnowych materiału [6]. Suszenie w tym etapie można prowadzić w medium suchym.

W praktyce przemysłowej największe problemy, ale i możliwości intensyfikacji suszenia, pojawiają się w trakcie II etapu suszenia. Stąd też w niniejszym arty-

product increases until a balance is established between the amount of heat that is absorbed by the dried material and the amount of water needed to evaporate water from the surface. An increase in material temperature causes water to start evaporating and the process speed increases.

Stage II begins when the balance between the amount of water evaporating from the surface of the material and the amount of water transported from the inside of the material through the diffusion process is established. As a result, an equal weight loss of the material is observed at the same intervals, i.e. the drying speed is constant. Water diffusion is most often the process that limits this stage, hence, so that there is no drying on the surface of the products and their surface cracking, associated with uneven drying shrinkage; a moist medium should be used at this stage of drying. This period is also characterized by a constant product temperature. During this stage, the largest drying shrinkage occurs. The end of stage II occurs when the inflow of moisture from the inside of the material becomes insufficient in relation to its loss from the surface of the material, which is shown in the diagram as point B.

Stage III begins when the amount of water introduced as a result of diffusion into the surface of the product is smaller in relation to the amount of water evaporated from this surface. Then the so-called evaporation surface deep into the product, hence stage III can be started when there is no shrinkage associated with drying, and the water remains only in the inter-grain spaces of the material [6]. Drying at this stage can be carried out in a dry medium.

Therefore, in this article, a series of studies on the effects of pore forming additives, focusing precisely at this stage of drying, has been programmed. Their purpose was to investigate the effect of the type of pore forming additive, its quantity and grain size on the drying rate, as well as on the properties of the mass and the material obtained by sintering.

2. Plan of the experiment and research methodology

Attempts to dry ceramic masses with the addition of blowing agents were an essential part of the experiment. The same main component was used in all masses, which was Pilocene clay. Chemical composition analysis was performed for this raw material with WD XRF fluorescence apparatus from Axios Max. Cellulose pulp (C), polystyrene balls (S) and sawdust (T) were used as interfering additives. In the first three masses, 15 vol.% of additives were introduced. In the next two

kule zaprogramowano cykl badań wpływu dodatków poryzujących skupiających się właśnie na tym etapie suszenia. Ich celem było zbadanie wpływu rodzaju dodatku poryzującego, jego ilości i uziarnienia na szybkość suszenia, a także na właściwości masy i otrzymanego w drodze spiekania materiału.

2. Plan eksperymentu i metodyka badań

Zasadniczą częścią eksperymentu były próby suszenia mas ceramicznych z udziałem dodatków poryzujących. We wszystkich masach zastosowano ten sam składnik główny, jakim był łt pliczeński. Dla tego surowca wykonano analizę składu chemicznego aparatem fluoroscyjnym WD XRF firmy Axios Max. Jako dodatki poryzujące zastosowano zamiennie pulpę celulozową (C), kulki z polistyrenu (S) i trociny drzewne (T). W pierwszych trzech masach wprowadzono po 15% obj. dodatków. W kolejnych dwóch masach wprowadzono po 15% obj. trocin różniących się składem ziarnowym, a były to trociny drobne < 0,25 mm (masa DT) i trociny grube > 2 mm (masa GT). Masy te porównywano do masy T, w której trociny były niefrakcjonowane. Kolejna masa (TT) zawierała niefrakcjonowane trociny, jednakże w ilości 30% objętościowych. Masą odniesienia była masa oznaczona symbolem 0, która była wykonana z samej gliny. Składy mas prezentowane są w Tabeli 1.

Próbki do badań formowano metodą plastyczną w laboratoryjnej prasie ślimakowej z odpowietrzeniem, a były to belki o wymiarach 150 mm × 30 mm × 20 mm i cegielki o wymiarach 75 mm × 30 mm × 20 mm. Po dozowaniu objętościowym, składniki mas homogenizowano na sucho, po czym dodawano do nich wodę do momentu uzyskania masy plastycznej. Po 24 godzinach przechowywania mas w warunkach wilgotnych

masses, 15 vol.% of sawdust differing in grain composition was introduced, each being fine sawdust < 0.25 mm (DT mass) and thick sawdust > 2 mm (GT mass). These masses were compared to the T mass in which sawdust was unfractionated. The next mass (TT) contained unfractionated sawdust, however, in an amount of 30 vol.%. The reference mass was the mass marked with 0, which was made of clay alone. The compositions of the masses are presented in Table 1.

Samples for testing were formed by plastic method in a vented laboratory screw press, which were beams with dimensions 150 mm × 30 mm × 20 mm and bricks with dimensions 75 mm × 30 mm × 20 mm. After volumetric dosing, the components of the mass were dry-homogenised, after which water was added to them until a plastic mass was obtained. After 24 hours storage of the masses in humid conditions, moulded parts were formed. Some of the samples for testing the drying speed were sealed in foils to prevent them from drying out. The remaining samples were initially dried in laboratory conditions, then in a dryer at 105 °C to a constant weight, after which they were fired in a laboratory furnace, holding for two hours at a maximum temperature of 950 °C.

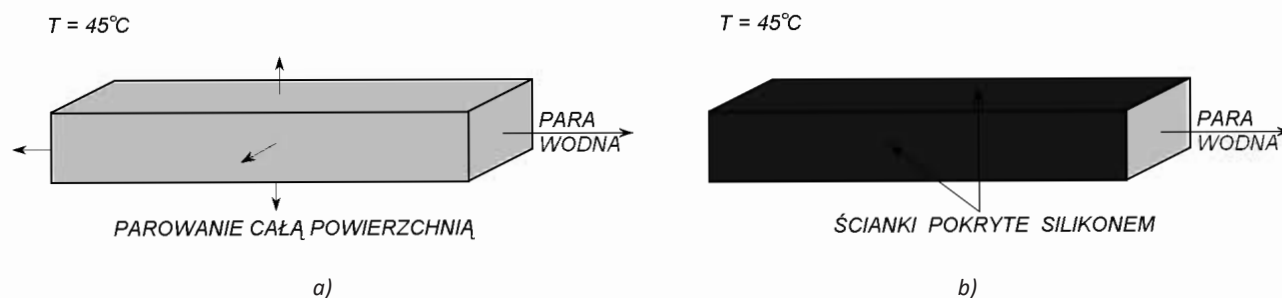
After firing, the basic parameters of ceramic materials were determined according to the procedures described in [7]. The thermal conductivity was also determined. A non-stationary method of measuring this parameter was used with the ISOMET Heat Transfer Analyzer model 2104 from Applied Precision Ltd. The test was carried out on specially prepared samples in the shape of a cylinder with a diameter of 80 mm, formed in the Proctor apparatus [8].

Two drying tests were performed on the samples protected against drying out. The first test (method I)

Tabela 1. Składy surowcowe badanych mas ceramicznych.

Table 1. Raw material compositions of ceramic masses tested.

Składnik / Component	Zawartość / Content [% obj.]						
	Masa 0	Masa C	Masa S	Masa T	Masa DT	Masa GT	Masa TT
Łt pliczeński / Clay Pliocene	100	85	85	85	85	85	70
Pulpa celulozowa / Cellulose pulp	-	15	-	-	-	-	-
Kulki polistyrenu / Polystyrene balls	-	-	15	-	-	-	-
Trociny mieszane / Mixed sawdust	-	-	-	15	-	-	30
Trociny drobne / Fine sawdust < 0,25 mm	-	-	-	-	15	-	-
Trociny grube / Coarse sawdust > 2 mm	-	-	-	-	-	15	-



Rys. 2. Sposoby suszenia próbek: a) suszenie swobodne, b) suszenie przez jedną powierzchnię.
Fig. 2. Methods of sample drying: a) free-drying, b) drying through one surface.

uformowano kształtki. Część próbek przeznaczonych do badań szybkości suszenia szczelnie zamknięto w foliach, żeby zapobiec ich wysychaniu. Pozostałe próbki suszono początkowo w warunkach laboratoryjnych, później w suszarce do stałej masy w 105 °C, po czym wypalono je w piecu laboratoryjnym, stosując przetrzymanie przez dwie godziny w maksymalnej temperaturze 950 °C.

Po wypaleniu przeprowadzono oznaczenia podstawowych parametrów tworzyw ceramicznych według procedur opisanych w pracy [7]. Wyznaczono również współczynnik przewodzenia ciepła. Zastosowano metodę niestacjonarną pomiaru tego parametru za pomocą urządzenia ISOMET Heat Transfer Analyzer model 2104 firmy Applied Precision Ltd. Badanie przeprowadzono na specjalnie przygotowanych próbkach w kształcie walca o średnicy 80 mm, uformowanych w aparacie Proctora [8].

Na próbkach zabezpieczonych przed wysychaniem wykonano dwie próby suszenia. Pierwsza próba (sposób I) polegała na pomiarze masy próbek umieszczonych w suszarce w temperaturze 45 °C, czyli temperaturze, w której najczęściej prowadzi się suszenie ze stałą szybkością. Pomiary masy były prowadzone na dwóch równoległych próbkach co 30 minut. Druga próba suszenia (sposób II) również obejmowała suszenie belek w suszarce w temperaturze 45 °C z tą jednak różnicą, że wcześniej 5 ścianek próbki pokryto silikonem tak, żeby suszenie odbywało się jedynie przez powierzchnię jednej ściany. Schemat obydwóch eksperymentów suszenia zamieszczono na Rys. 2.

3. Wyniki badań i dyskusja

Skład chemiczny iłu pliocińskiego użytego jako surowiec główny zamieszczono w Tabeli 2. Analizowany surowiec zawiera ponad 60% tlenku krzemu, dużą ilość tlenku glinu (ponad 23%) oraz ponad 7% tlenku żelaza. Skład ten razem z dużą ilością strat prażenia (9,3%) wskazują, że badany surowiec składa się głównie z minerałów ilastych. Na podstawie wysokiej zawartości tlenku krzemu

consisted in measuring the weight of the samples placed in the dryer at 45 °C, i.e. the temperature at which drying is most often carried out at a constant speed. Mass measurements were carried out on two parallel samples every 30 minutes. The second drying test (method II) also involved drying the beams in a dryer at 45 °C with the difference that previously 5 walls of the sample were covered with silicone so that drying took place only through the surface of one wall. The scheme of both drying experiments is shown in Fig. 2.

3. Research results and discussion

The chemical composition of Pliocene clay used as the main raw material is given in Table 2. The analyzed raw material contains over 60% silicon oxide, a large amount of alumina (over 23%) and over 7% iron oxide. This composition together with a large amount of loss on ignition (9.3%) indicate that the tested raw material consists mainly of clay minerals. Based on the high content of silicon oxide, it can be assumed that the raw material contains a large amount of quartz. A small amount of calcium oxide indicates the terrestrial nature of deposit formation.

Table 3 contains the most important parameters of the tested masses, i.e. the amount of mixing water (water needed to achieve plastic consistency) and drying shrinkage. The tests were conducted on 6 samples, and the results contain estimated standard uncertainties at the assumed significance level $\alpha = 0.95$.

The introduction of each of the tested pore forming additive into the mass increases the amount of mixing water. The addition of sawdust to the mass reduces the shrinkage of drying. Other tested additives in the area of estimated uncertainty do not modify this parameter.

Figs. 3 and 4 show the percentage weight loss of samples with uncovered walls, dried at 45 °C as a function of time. Fig. 3 shows weight loss in the initial drying stage. As one can see, the differences in the drying speed of individual masses are quite clear. The

można przypuszczać, iż w surowcu znajduje się duża ilość kwarcu. Mała ilość tlenu wapnia wskazuje na lądowy charakter tworzenia się złoża.

W Tabeli 3 zamieszczono najważniejsze parametry badanych mas, czyli ilość wody zarobowej (woda potrzebna do uzyskania konsystencji plastycznej) i skurczliwość suszenia. Badania prowadzono na 6 próbkach, a wyniki zawierają oszacowane niepewności standardowe przy założonym poziomie istotności $\alpha = 0,95$.

Wprowadzenie do masy każdego z badanych dodatków poryzujących powoduje wzrost ilości wody zarobowej. Wprowadzenie trocin do masy powoduje zmniejszenie skurczliwości suszenia. Pozostałe badane dodatki w zakresie oszacowanej niepewności nie modyfikują tego parametru.

Na Rys. 3 i 4 zamieszczono procentowy ubytek masy próbek o nie osłoniętych ściankach, suszonych w temperaturze 45 °C w funkcji czasu. Na Rys. 3 przedstawiono ubytki mas w początkowym etapie suszenia. Jak można zauważyć różnice w szybkości suszenia poszczególnych mas są dosyć wyraźne. Najwolniej suszy się masa referencyjna (bez dodatków – masa 0), najszybciej masa, w której wprowadzono grube trociny (masa GT). Dwuprocentowy spadek masy był w przypadku tej mieszanki ceramicznej osiągnięty w szybszym o 13 minut czasie w stosunku do masy referencyjnej. Spośród mas, w których wprowadzono dodatki poryzujące najwolniej suszy się masa z dodatkiem kulek polistyrenowych (masa S). Na Rys. 4 zamieszczono krzywe suszenia uzyskane w późniejszych odstępach czasu (100-180 minut). Cały czas najdynamiczniej suszy się masa z dodatkiem grubych trocin (masa GT), a najwolniej masa referencyjna (masa 0). Różnica w osiągnięciu poziomu 8% utraty

reference mass (without additives – mass 0) dries the slowest, while the mass in which coarse sawdust was introduced (GT mass) dries the fastest. A 2% decrease in weight was achieved with this ceramic mixture in a faster time by 13 minutes compared to the reference

Tabela 2. Skład chemiczny iłu pliocenckiego.

Table 2. Chemical composition of clay Pliocene.

Składnik / Component	Ilość / Content [% mas.]
SiO ₂	61,20
Al ₂ O ₃	23,96
Fe ₂ O ₃	7,41
CaO	0,44
MgO	2,13
K ₂ O	2,88
Na ₂ O	0,24
SO ₃	0,16
TiO ₂	1,05
Reszta / Rest	0,53
Straty prażenia / Loss on ignition	9,23

Tabela 3. Parametry badanych mas.

Table 3. Parameters of studied masses.

Masa / Mass	Woda zarobowa / Mixing water [%]	Skurczliwość suszenia / Drying shrinkage [%]
0	18,51 ± 0,11	8,4 ± 0,2
C	20,73 ± 0,03	8,1 ± 0,7
S	19,90 ± 0,02	8,7 ± 0,3
T	19,78 ± 0,06	7,0 ± 0,4
DT	21,14 ± 0,02	7,1 ± 0,6
GT	22,39 ± 0,03	7,1 ± 0,3
TT	21,16 ± 0,05	6,7 ± 0,5

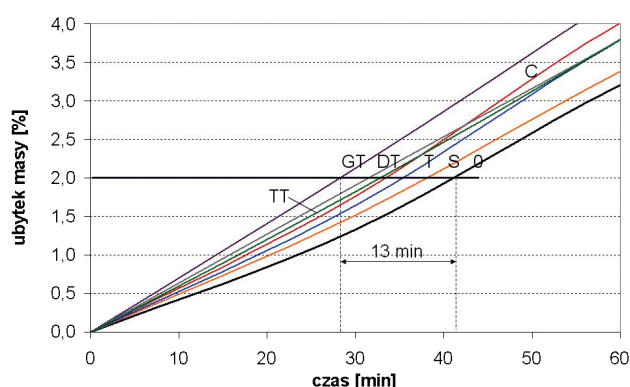
masy wynosi około 50 minut. Na tym etapie suszenia widać, że poza uziarnieniem trocin wpływ na szybkość suszenia ma również ich ilość - im jest ich więcej tym szybciej tworzywa tracą wodę.

Na Rys. 5 prezentowane są krzywe suszenia próbek, w których 5 spośród 6 ścianek zostało pokrytych silikonem. W tym eksperymencie szybkość oddawania wody zależy od dyfuzji wody z wnętrza wyrobu do powierzchni nieuszczelnionej silikonem (Rys. 2b). Z nieokreślonych bliżej powodów nie można było poprawnie przeprowadzić eksperymentu dla mas z udziałem pulpy celulozowej (masa C), a uzyskane wyniki dla tej masy nie są wiarygodne. Jak można odczytać z wykresów ponownie istnieje istotna różnica w suszeniu mas zawierających trocin grube (GT) i drobnych (DT), co jest prawdopodobnie głównie efektem różnicy w dyfuzji wody wewnątrz suszonych mas z tymi dodatkami.

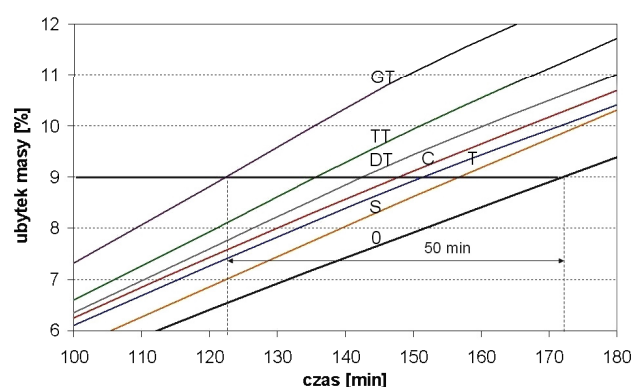
Na podstawie obu przeprowadzonych eksperymentów suszenia wyliczono współczynniki szybkości utraty masy przez jednostkową powierzchnię w trakcie suszenia mas ceramicznych. W przypadku próbek pokrytych silikonem powierzchnia była nieporównywalnie mniejsza niż w przypadku próbek nieosłoniętych, a wyliczone

mass. The mass with the addition of polystyrene balls (mass S) dries the slowest among those in which the additives have been introduced. Fig. 4 contains drying curves obtained at later intervals (100-180 minutes). The mass with the addition of coarse sawdust (GT mass) dries the most dynamically, and the reference mass (mass 0) the slowest. The difference in achieving 8% weight loss is about 50 minutes. At this stage of drying, it can be seen that, apart from sawdust grain size, the drying speed is also affected by their content – the more of them, the faster the masses lose water.

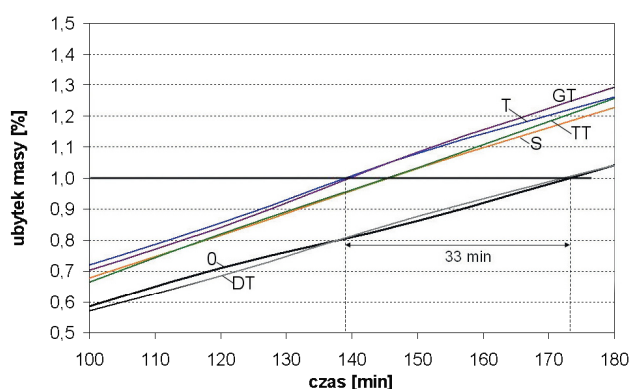
Fig. 5 presents sample drying curves in which 5 out of 6 walls were covered with silicone. In this experiment, the rate of water donation depends on the diffusion of water from the inside of the product into the surface unsealed with silicone (Fig. 2b). For unspecified reasons, it was not possible to properly carry out the experiment on the mass with cellulose pulp (mass C), and the results obtained for this mass are not reliable. As can be seen from the graphs, there is again a significant difference in drying the masses containing coarse (GT) and fine (DT) sawdust, which is probably mainly the result of the difference in water diffusion inside the dried mass



Rys. 3. Ubytek masy podczas suszenia swobodnego (sposób I).
Fig. 3. Loss of weight during free-drying (method I).



Rys. 4. Ubytek masy podczas suszenia swobodnego (sposób I).
Fig. 4. Loss of weight during free-drying (method I).



Rys. 5. Ubytki masy podczas suszenia poprzez jedną ściankę (sposób II).
Fig. 5. Loss of weight during drying through one surface (method II).

Tabela 4. Współczynnik ubytku masy przez jednostkową powierzchnię.

Table 4. Coefficient of mass loss by unit surface.

Masa / Mass	Szybkość utraty masy przez wolną powierzchnię / The rate of weight loss through a free surface [kg/(m ² ·s)] 10 ⁻⁴			
	Suszenie sposobem I / Drying by the method I		Suszenie sposobem II / Drying by the method II	
	X ₆₀	X ₁₅₀	Y ₆₀	Y ₁₅₀
O	1,20	1,03	3,28	3,45
C	1,30	1,08	7,22	8,87
S	1,16	1,11	3,89	4,05
T	1,29	1,04	4,49	4,05
DT	1,25	1,11	3,67	3,56
GT	1,41	1,29	4,33	4,38
TT	1,32	1,22	3,50	4,27

Tabela 5. Główne parametry spieczonych tworzyw.

Table 5. Main properties of sintered materials.

Masa / Mass	Współczynnik przewodzenia ciepła / Thermal conductivity [W/(m·K)]	Porowatość otwarta / Open porosity [%]	Wytrzymałość na ściskanie / Compressive strength [MPa]
O	0,681	23,0 ± 0,5	30,5 ± 1,2
C	0,671	23,7 ± 0,1	32,6 ± 1,0
S	0,597	23,7 ± 0,2	25,0 ± 1,0
T	0,532	23,4 ± 0,3	24,4 ± 1,2
DT	0,521	24,5 ± 0,1	25,6 ± 0,7
GT	0,491	24,8 ± 0,2	21,8 ± 0,7
TT	0,485	26,5 ± 0,1	15,8 ± 0,7

wskaźniki można traktować jako współczynniki dyfuzji wody do powierzchni próbek. Wyznaczone w 60. i 150. minucie wskaźniki zaprezentowano w Tabeli 4.

Wyliczone współczynniki około 3-krotnie różnią się między sobą, co faktycznie potwierdza, że inny mechanizm w dominujący sposób warunkował szybkość suszenia w obu eksperymentach. W przypadku próbek nieosłoniętych silikonem było to głównie parowanie ze swobodnej powierzchni w warunkach równowagi z dyfuzją wody z wnętrza próbki, w drugim przypadku

with these additives.

The calculated coefficients differ about three times, which actually confirms that another mechanism dominated the drying rate in both experiments. In the case of samples not covered with silicone, it was mainly evaporation from a free surface at equilibrium conditions with water diffusion from the inside of the sample, in the second case it seems that the process of water diffusion from the inside of the sample to its surface dominated, changing quantitatively the evaporation con-

wyduje się, że dominował proces dyfuzji wody z wnętrza próbki do jego powierzchni, zmieniając ilościowo warunki odparowania. W obu eksperymentach suszenia użycie grubych trocin spowodowało wzrost szybkości suszenia. Można więc przypuszczać, że grube trociny zarówno zwiększają możliwości dyfuzji wody wewnątrz masy (efekt strukturalny), jak i zwiększają powierzchnię parowania wody z powierzchni.

Wprowadzenie dodatków poryzujących spowodowało zmniejszenie współczynnika przewodzenia ciepła. Jak można zauważyć (Tabela 5) zmieniają się przy tym inne ważne parametry użytkowe tworzyw. Trociny w stosunku do pozostałych dodatków poryzujących w najwydatniejszy sposób obniżają współczynnik przewodzenia ciepła, przy czym grubsze frakcje w większym stopniu niż drobniejsze. Oczywiście nieobojętna jest również ilość zastosowanego dodatku trocin; im większy ich udział w masie tym lepsze właściwości termoizolacyjne tworzywa ceramicznego, jednak kosztem obniżenia właściwości mechanicznych.

4. Podsumowanie

Jak wykazały badania podjęte w niniejszej pracy, dodatki stosowane w roli poryzatorów masy mają wpływ na szybkość suszenia mas ceramicznych. W eksperymencie w roli dodatków poryzujących użyto trociny, pulpę celulozową i kulki z polistyrenu. W każdym wypadku użycie dodatku poprawiało szybkość suszenia mas ceramicznych. Przy czym najistotniejszy okazał się wpływ samego uziarnienia stosowanych dodatków, a dokładnie uziarnienia zastosowanych w eksperymencie trocin. Trociny są materiałem, który stosunkowo prosto można frakcjonować, stąd też badania mogą okazać się przydatne w praktyce. Najbardziej interesujące z punktu widzenia poprawy wydajności procesu suszenia są trociny gruboziarniste. Okazuje się, że nie tylko znacząco poprawiają one dyfuzję wody wewnątrz materiału, ale również przyczyniają się do szybszej utraty wody w wyniku parowania z powierzchni wyrobu.

Podziękowanie

Praca została wykonana w ramach działalności statutowej nr 16.16.160.557.

In both drying experiments, the use of coarse sawdust increased the drying rate. It can therefore be assumed that coarse sawdust both increases the possibility of water diffusion inside the mass (structural effect) and increases the surface of water evaporation from the surface.

The introduction of pore forming additives reduced thermal conductivity. As can be seen (Table 5), other important performance parameters of materials change. Sawdust in comparison to other pore forming additives most effectively reduces thermal conductivity, with coarser fractions to a greater extent than finer ones. Of course, the amount of added sawdust is not indifferent; the larger its content in the mass, the better the thermal insulation properties of the ceramic material, however, at the cost of reducing mechanical properties.

4. Summary

As the research undertaken in this work has shown, the additives used to increase the porosity of the mass affect the drying speed of ceramic masses. Sawdust, cellulose pulp and polystyrene spheres were used as pore forming additives in the experiment. In any case, the use of the additive improved the drying speed of ceramic masses. At the same time, the most important was the impact of the particle size of the additives used, namely the particle size of the sawdust used. Sawdust is a material that can be fractionated relatively simply, hence the research may prove useful in practice. Coarse sawdust is the most interesting from the point of view of improving the efficiency of the drying process. It turns out that they not only significantly improve the diffusion of water inside the material, but also contribute to faster water loss as a result of evaporation from the surface of the product.

Acknowledgement

The work was carried out as part of statutory activity No. 16.16.160.557.

Bibliografia / References

- [1] Sutcu, M., Akkurt, S.: The use of recycled paper processing residues in making porous brick with reduced thermal conductivity, *Ceram. Int.*, 35, (2009), 2625-2631.
 - [2] Bories, C., Borredon, M., Vedrenne, E., Vilarem, G.: Development of eco-friendly porous fired clay bricks using pore-forming agents – A review, *J. Environ. Manage.*, 143, (2014), 186-196.
 - [3] Saidi, M., Cherif, A. S., Zeghamati, B., Sediki, E.: Stabilization effects on the thermal conductivity and sorption behavior of earth bricks, *Constr. Build. Mater.*, 167, (2018), 566-577.
 - [4] Demir, I., Baspinar, M. S., Orhan, M.: Utilization of kraft pulp production residues in clay brick production, *Build. Environ.*, 40, (2005), 1533-1537
 - [5] Görhan, G., Simsek, O.: Porous clay bricks manufactured with rice husks, *Constr. Build. Mater.*, 40, (2013), 390-396.
 - [6] Piech, J.: *Operacja suszenia i suszarnie w przemyśle ceramicznym*, Wydawnictwo AGH, Kraków, (2003).
 - [7] Brylska, E., Murzyn, P., Stolecki, J.: *Ceramiczne materiały budowlane. Metody badań surowców i wyrobów*, Wydawnictwo AGH, Kraków, (2014), 159-161.
 - [8] PN-EN 13286-2. *Mieszanki niezwiązane i związane spoiwem hydraulicznym - Część 2: Metody określania gęstości i zawartości wody - Zagęszczanie metodą Proctora.*
-

Otrzymano 16 stycznia 2019, zaakceptowano 31 stycznia 2019.

Received on January 16, 2019, accepted on January 31 2019.

Opracowanie nowej gamy płytek o wysokiej odporności na ścieranie z wykorzystaniem innovacyjnego systemu barwienia masy

Development of a new series of high abrasion resistant tiles with the use of an innovative body colouring system

ANNA PODDĘBNIAK

Ceramika Paradyż Sp. z o.o.,
ul. Piotrkowska 61, 26-300 Opoczno,
Zakład Produkcyjny Tomaszów 1,
ul. Ujezdźka 23, 97-200 Tomaszów Maz.

e-mail: apoddebniak@paradyz.com.pl

STRESZCZENIE

Produkcja nieszkliwionych płytek ceramicznych typu *gres porcellanato* w technologii podwójnego zasypu z wykorzystaniem innowacyjnego systemu barwienia granulatów na sucho Freestyle, współpracującego z wózkiem zasypowym Divario z nadstawkami Dualtech lub Marbletech, stanowi obecnie jedno z najbardziej zaawansowanych technologicznie wyzwań.

Ceramika Paradyż Sp. z o.o. zakupiła te urządzenia od włoskiej firmy LB, a cała inwestycja została dofinansowana ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Regionalnego Programu Operacyjnego Województwa Łódzkiego na lata 2014-2020. Dzięki wyżej wymienionym urządzeniom w Zakładzie Produkcyjnym Tomaszów 1, opracowano dwie nowe kolekcje płytek ceramicznych: seria *Naturstone* oraz seria *Rockstone*. System barwienia Freestyle oraz wózek zasypowy Divario są elementami wspólnymi, stosowanymi do wyprodukowania obu tych kolekcji, natomiast o ostatecznej grafice płytek decyduje pracująca na wózku nadstawka odpowiadająca za wierzchnią warstwę płytki (tzw. drugi zasyp). Nadstawka Dualtech pozwala uzyskać rozmyte (bezszałtne) efekty graficzne typu „chmurki”. Przy jej pomocy odbywa się produkcja płytek z serii *Naturstone*. Natomiast nadstawka Marbletech daje możliwość otrzymania liniowych efektów graficznych typu „fale” i z jej udziałem produkowane są płytki z serii *Rockstone*. Na etapie projektowania obu kolekcji kierowano się - poza uzyskaniem nieprzeciętnych walorów estetycznych - wysoką odpornością na ścieralność wgłębną. Przyjęta w Polsce Europejska Norma PN-EN ISO 10545-6 „Płytki ceramiczne. Oznaczanie odpor-

ABSTRACT

Production of unglazed ceramic *gres porcellanato* tiles in double charge technology, using the innovative body dry colouring system Freestyle, cooperating with the Divario feeding charger with Dualtech or Marbletech kit, is currently one of the most technologically advanced challenges.

Ceramika Paradyż Sp. z o.o. purchased these devices from Italian company LB, and the entire investment was co-financed from the European Regional Development Fund under the Regional Operational Program of the Łódź Region for the years 2014-2020. Thanks to the above-mentioned devices in the Tomaszow 1 Production Plant, the new collections of ceramic tiles were developed: the *Naturstone* and the *Rockstone* series. The dry colouring Freestyle system and the Divario feeding charger are the common elements used to produce both collections, whereas the final graphic of the tiles is determined by the kit connected with the charger, which is responsible for the top layer of the tile (the so-called second charge). The Dualtech kit enables to obtain fuzzy (shapeless) graphic effects of the “cloud” type. With its help, the production of tiles from *Naturstone* series takes place. On the other hand, the Marbletech kit gives the possibility to obtain linear “wave-like” effects, and with that kit being involved into the process, tiles from *Rockstone* series are produced. At the design stage of both collections, apart from obtaining outstanding aesthetic effects, high resistance to deep abrasion was also taken into consideration. The European Standard PN-EN ISO 10545-6 „Ceramic tiles. Determination of resistance to deep abrasion for unglazed

ności na wgłębne ścieranie płytek nieszkliwionych” określa, że płytki z grupy B_{Ia} w przedmiotowym badaniu nie mogą osiągnąć wyniku przekraczającego 175 mm³. Celem przeprowadzonych prac badawczo-rozwojowych było uzyskanie płytek charakteryzujących się odpornością na ścieranie wyraźnie poniżej granicy stawianej przez normę.

SŁOWA KLUCZOWE: płytka nieszkliwiona, gres porcellanato, technologia podwójnego zasypu, barwienie mas na sucho, ścieralność wgłębna

tiles” specifies that the tiles from B_{Ia} Group in this study cannot achieve a result exceeding 175 mm³. The aim of the conducted research and development works was to obtain highly resistant tiles characterized by deep abrasion resistance significantly below the standard requirements.

KEYWORDS: Unglazed tile, *gres porcellanato*, Double charge technology, Body dry colouring, Deep abrasion

1. Wprowadzenie

Okładzinowe płytki ceramiczne typu *gres porcellanato* nadal cieszą się dużym zainteresowaniem ze strony potencjalnych odbiorców finalnych. Ze względu na ich szerokie zastosowanie stanowią zatem duży udział w produkcji płytek ceramicznych większości producentów.

Jedną z metod uzyskiwania różnych efektów wizualnych na *gresie porcellanato* barwionym w pełnej masie jest podwójny zasyp – technologia wytwarzania *gresu porcellanato* w dwóch jego warstwach- stosowany w szczególności przy produkcji płytek w technologii gresu nieszkliwionego. Wierzchnia warstwa posiada zmienne parametry, które dzięki umiejętnemu mieszanii warstw dają szerokie możliwości zdobnicze, a w konsekwencji pozwalają uzyskać optyczną głębię, co jest szczególnie widoczne na gresie poddanym polerowaniu.

W projekcie współfinansowanym ze środków Unii Europejskiej zastosowano unikatowe urządzenie Divario celem uzyskania podwójnego zasypu oraz innowacyjny system Freestyle przeznaczony do barwienia mas na sucho. Połączenie tych dwóch urządzeń pozwoliło na osiągnięcie – do tej pory niespotykanej – szerokiej gamy powierzchniowych efektów wizualnych wyrobów, a także zwiększyło ich trwałość i odporność na ścieranie wgłębne. W porównaniu z dotychczasowymi sposobami barwienia mas na sucho w/w urządzenia pozwalają na uzyskanie znacznie szerszej gamy kolorystycznej i graficznej produkowanych wyrobów z możliwością osiągnięcia dużych kontrastów bądź delikatnych tonów. Efekt barwienia obecny jest w całej strukturze wyrobu, co umożliwia poddanie go polerowaniu w celu uzyskania gładkiej i lśniącej powierzchni.

W ramach projektu przeprowadzone zostały badania przemysłowe oraz prace rozwojowe, których celem było opracowanie i skomponowanie we własnym zakresie i przy użyciu własnej kadry badawczej, nowej kolekcji ceramicznych płytek gresowych nieszkliwionych o unikalnych efektach zdobniczych oraz wysokiej odporności na ścieranie i wytrzymałości, przeznaczonych do

1. Introduction

Gres porcellanato facing ceramic tiles still enjoy great interest from potential final recipients. Due to their wide application, they therefore constitute a large share in the production of ceramic tiles of most manufacturers.

One of the methods of obtaining different visual effects on *porcellanato gres*, stained in full mass, is a double charge- the technology of making *porcellanato gres* in two layers- used in particular in the production of tiles in unglazed gres technology. The top layer has variable parameters, which thanks to skilful mixing of the layers give wide decorative possibilities, and consequently allow to obtain optical depth, which is particularly visible on polished gres tiles.

The project co-financed by the European Union uses a unique Divario device to obtain a double charge and an innovative Freestyle system designed for colouring dry masses. The combination of these two devices allowed to achieve- so far unprecedented- a wide range of surface visual effects of products, as well as increased their durability and resistance to abrasion. In comparison with the previous methods of colouring dry masses, the above-mentioned devices allow to obtain a much wider range of colours and graphics of manufactured products with the possibility of achieving high contrasts or delicate tones. The effect of colouring is present in the entire structure of the product, which allows it to be polished in order to obtain a smooth and shiny surface.

As part of the project, industrial research and development work were carried out, aimed at developing and composing on its own and using its own research staff, a new collection of unglazed ceramic gres tiles with unique decorative effects and high resistance and strength, intended for lining floors and walls inside and outside residential and public buildings as well as industrial facilities. It was assumed to obtain tiles from group B_{Ia} with resistance to deep abrasion clearly below the standard value of 175 mm³ [1,2].

As a result of the conducted research and devel-

wykładania posadzek i ścian wewnątrz i na zewnątrz budynków mieszkalnych i użyteczności publicznej oraz w obiektach przemysłowych. Założono otrzymanie płytek z grupy B1a o odporności na ścieranie wgłębną wyraźnie poniżej normowej wartości 175 mm^3 [1, 2].

W rezultacie przeprowadzonych prac badawczo-rozwojowych uzyskano nową gamę innowacyjnego produktu na rynku krajowym i zagranicznym, który został wdrożony przez firmę Ceramika Paradyż Sp. z o.o. we własnej działalności gospodarczej. Nowo opracowana bardzo bogata kolekcja daje nieograniczone możliwości aranżacyjne w obiektach o różnym przeznaczeniu, także w miejscach o bardzo dużym natężeniu ruchu. Jej atutami są bardzo dobre parametry techniczne i użytkowe oraz piękna kolorystyka i tonalne wzory perfekcyjnie oddające charakter naturalnego kamienia w trzech wersjach wykończenia powierzchni: matowej, polerowanej i strukturalnej.

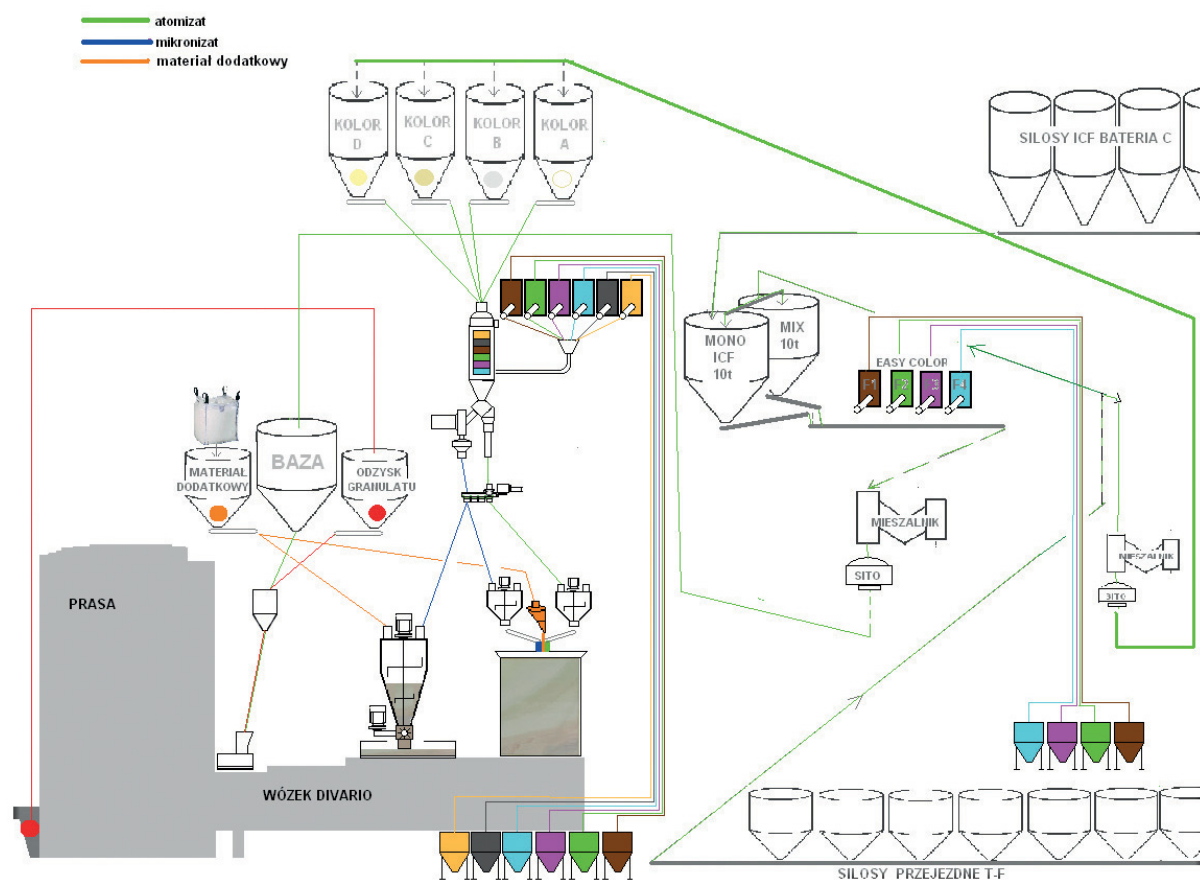
2. Technologia produkcji

Najważniejszym i jednocześnie najbardziej innowacyjnym urządzeniem całego ciągu technologicznego jest

opment work, a new range of innovative product was obtained on the domestic and foreign market, which was implemented by Ceramika Paradyż Sp. z o.o. in its own business. The newly developed very rich collection gives you unlimited arrangement possibilities in facilities of various purposes, also in places with very high traffic. Its advantages are very good technical and functional parameters as well as beautiful colours and tonal patterns perfectly reflecting the character of a natural stone in three versions of surface finishing: matt, polished and structural.

2. Production technology

The most important and at the same time the most innovative device of the entire production line is undoubtedly the Freestyle dry granulate colouring system (Figs. 1 and 2) [3, 4]. Its basic advantage and advantage over the systems operating in front of it is the possibility of colouring a very small amount of weight even on the order of several kilograms, while the previous devices created the possibility of colouring at least 100 kg of mass in one cycle. This difference results directly from



Rys. 1. Schemat wieży technologicznej: system zasypowy (stacje, silosy, zbiorniki), system do barwienia Freestyle, nadstawka Dualtech na wózku zasypowym Divario, prasa.

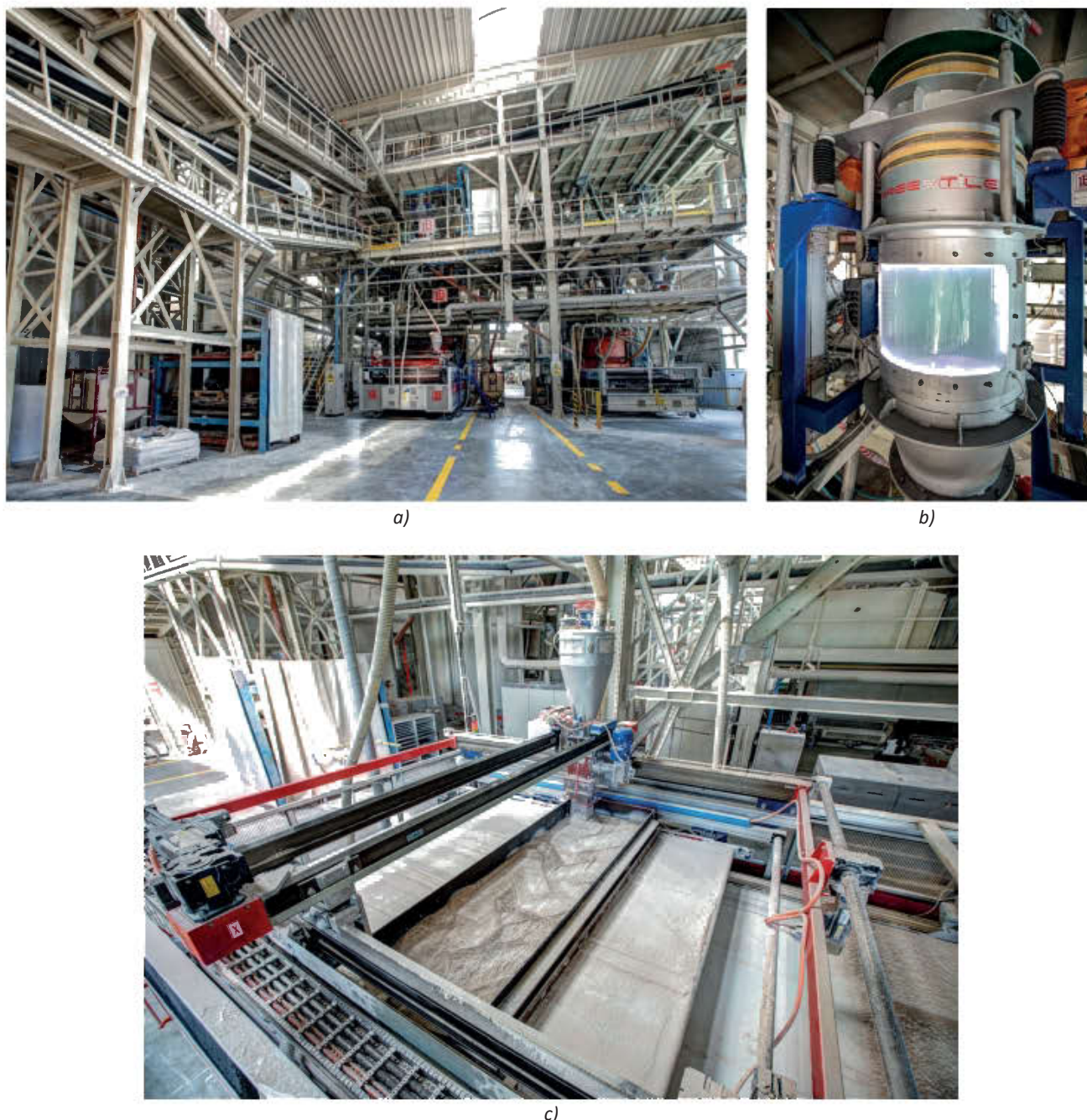
Fig. 1. Scheme of technological tower: charging system (stations, silos, tanks), dry colouring Freestyle system, Dualtech kit on Divario feeding charger, press.

bez wątpienia system barwienia granulatów na sucho Freestyle (Rys. 1 i 2) [3,4]. Jego podstawową zaletą i przewagą nad funkcjonującymi przed nim systemami jest możliwość zabarwienia już bardzo niewielkiej ilości masy nawet rzędu kilku kilogramów, podczas gdy poprzednie urządzenia stwarzały możliwość barwienia co najmniej 100 kg masy w jednym cyklu. Różnica ta wynika bezpośrednio z zupełnie różnych metod prowadzenia procesu barwienia w obu technologiach.

Barwienie w systemie starszego typu odbywa się w mieszalniku, który obraca się wokół własnej osi, mie-

completely different methods of colouring process in both technologies.

Colouring in the older type system takes place in a mixer that rotates around its own axis, mixing in the portion of granulate and pigment inside it. However, the Freestyle system is based on creating a negative pressure inside the colouring chamber and introducing the granulate into the cloud of the dispersed dye. The pigment particles quickly stick to the mass granules, so that the colouring time of a given portion of granulate takes a few seconds.



Rys. 2. Całościowy widok instalacji: widoczny wózek zasypowy Divario oraz system do barwienia Freestyle (a); komora do barwienia mas – system Freestyle (b); wózek zasypowy Divario z nadstawką Dualtech (c).

Fig. 2. Overall installation view: visible Divario feeding charger and dry colouring Freestyle system (a); chamber for body dry colouring – Freestyle system (b); feeding charger Divario with Dualtech kit (c).

szając znajdującą się w jego wnętrzu porcję granulatu i pigmentu. Natomiast system Freestyle opiera się na wytworzeniu podciśnienia wewnątrz komory barwienia i wprowadzeniu granulatu w chmurę rozproszonego barwnika. Częstki pigmentu bardzo szybko oblepiają granulki masy, dzięki czemu czas barwienia danej porcji granulatu trwa kilku sekund.

Trzecią z podstawowych cech systemu Freestyle, odróżniającą go od wcześniejszych technologii, jest większa liczba pigmentów, którą można zastosować. W starszych systemach instalowano maksymalnie 4 dozowniki barwników, natomiast w systemie Freestyle można wykorzystać aż 6 barwników.

Naturalnie płytki nieszkliwione, wyprodukowane nawet za pomocą tak zaawansowanego technicznie urządzenia jak Freestyle, nadal będą wyraźnie odstawać pod kątem graficznym od płytek szkliwionych z nadrukiem cyfrowym. Pomimo tego technologię tę można uznać za wielki krok naprzód w kierunku możliwości znaczącego wzbogacania graficzno-kolorystycznego wzorów nieszkliwionych. Chociaż płytki nieszkliwione pod względem bogactwa grafiki ustępują płytkom szkliwionym, to jednak mają nad nimi bardzo istotną przewagę – doskonałe właściwości mechaniczne. Cecha ta sprawia, że produkty nieszkliwione nadal są i będą bardzo pożądane przez architektów i projektantów do wykończenia przede wszystkim podłóg i schodów w budynkach użyteczności publicznej, obiektach sportowych, halach przemysłowych, itp.

3. Omówienie wyników badań

Według PN-EN ISO 10545-6 oznaczenie odporności na głębokie ścieranie płytek nieszkliwionych polega na zmierzeniu długości wgłębienia utworzonego na badanej powierzchni przez obrotowy, stalowy dysk, będący częścią urządzenia ścierającego [2]. Badania odporności na ścieranie głębokie wykonano na abrazyetrze typu CAP/2 firmy Gabbrielli s.r.l. (Rys. 3). Jako środek ścierający zastosowano stopiony tlenek glinu o uziarnieniu F80. Prędkość obrotowa tarczy wynosiła 75 obrotów na minutę, a ilość obrotów w każdym badaniu - 150.

Efektom prac badawczo rozwojowych było opracowanie i wdrożenie do produkcji dwóch serii płytek, wyprodukowanych z wykorzystaniem wózka zasypowego Divario oraz systemu do barwienia Freestyle. Przy wykorzystaniu nadstawki Dualtech opracowano serię *Naturstone*, przy użyciu nadstawki Marbletech – serię *Rockstone* [4]. Wyniki badań odporności na ścieranie głębokie dla wszystkich kolorystyk obu kolekcji przedstawiają tabele 1 i 2 oraz Rys. 4 i 5. Przykładowe płytki opracowanych serii pokazano na Rys. 6.

The third of the basic features of the Freestyle system, which distinguishes it from previous technologies, is the greater number of pigments that can be used. In older systems, a maximum of 4 dye dispensers were installed, while up to 6 dyes can be used in the Freestyle system.

Naturally, unglazed tiles, manufactured even with the help of such a technically advanced device as Freestyle, will still be clearly spaced at a graphic angle from glazed tiles with digital printing. Nevertheless, this technology can be considered a big step forward in the direction of the possibility of significant graphical and colour enrichment of unglazed patterns. Although unglazed tiles in terms of graphic richness give way to glazed tiles, they have a very important advantage over them - excellent mechanical properties. This feature makes unglazed products still and will be very desirable by architects and designers to finish above all floors and stairs in public buildings, sports facilities, industrial halls, etc.

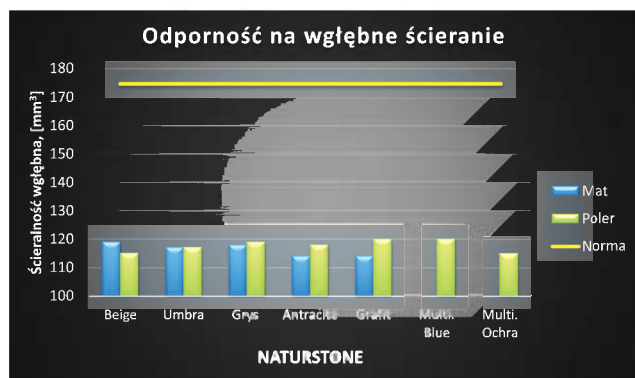
3. Discussing the research results

According to PN-EN ISO 10545-6, the determination of resistance to deep abrasion of unglazed tiles is based on measuring the length of the recess formed on the surface to be tested by a rotating steel disc, which is part of the abrasion device [2]. The abrasion resistance tests were performed on a CAP / 2 abrasimeter from Gabbrielli s.r.l. (Fig. 3). A molten aluminium oxide with F80 grain was used as the abrasive. The rotational spe-



Rys. 3. Abrazymetr CAP/2.

Fig. 3. CAP/2 abrasimeter.



Rys. 4. Wyniki badań odporności na ścieranie dla płytek z serii Naturstone w odniesieniu do wymagań normy.

Fig. 4. Testing results of the deep abrasion resistance for the tiles from Naturstone series with reference to the standard requirements.

Tabela 1. Wyniki oznaczeń odporności na ścieranie wgłębne dla serii Naturstone.

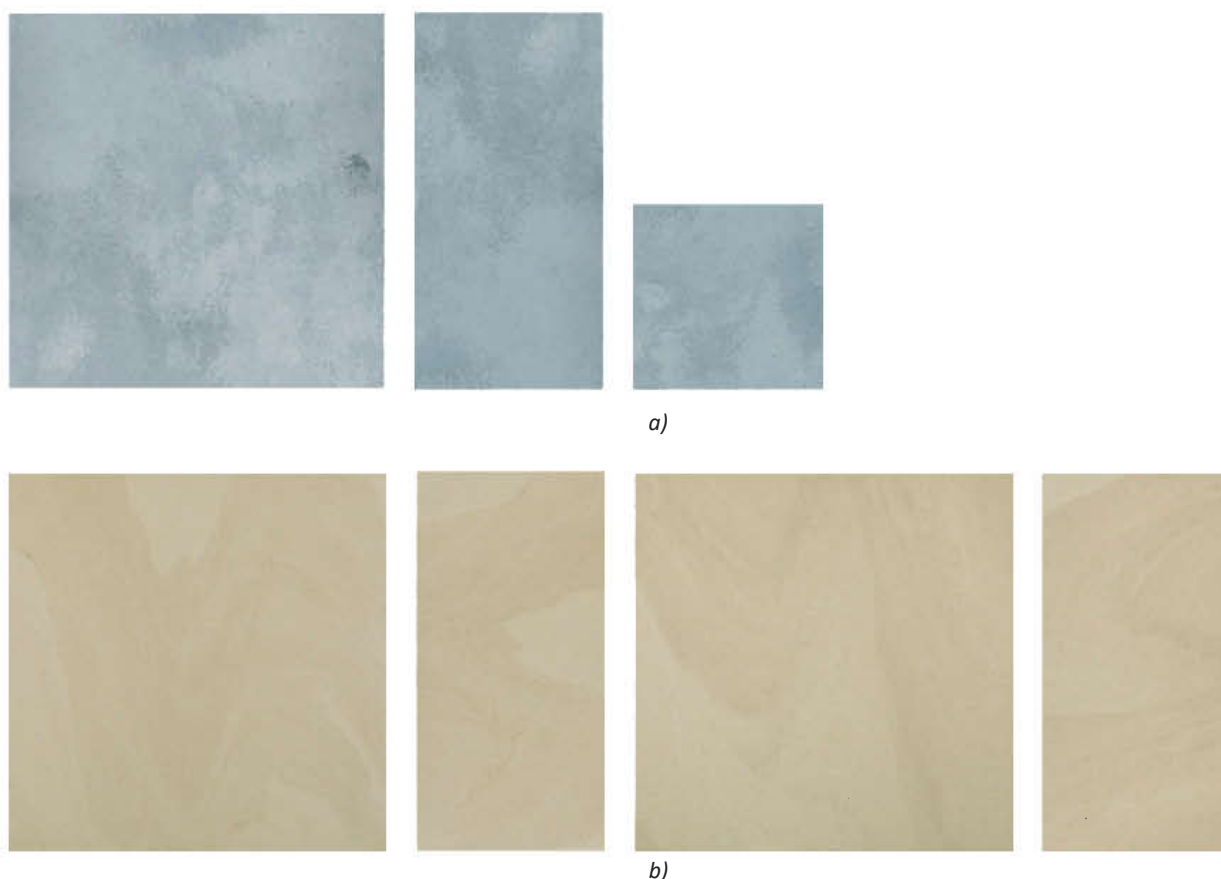
Table1. Testing results of the deep abrasion resistance for the Naturstone series.

Nazwa wzoru / Pattern name		Ścieralność wgłębna / Deep abrasion resistance [mm³]	
		MAT	POLER
NATURSTONE	Beige	119	115
	Umbra	117	117
	Gryś	118	119
	Antracyt	114	118
	Grafit	114	120
	Multicolor Blue	-	120
	Multicolor Ochra	-	115

Tabela 2. Wyniki oznaczeń odporności na ścieranie wgłębne dla serii Rockstone.

Table 2. Testing results of the deep abrasion resistance for the Rockstone series.

Nazwa wzoru / Pattern name		Ścieralność wgłębna / Deep abrasion resistance [mm³]	
		MAT	POLER
ROCKSTONE	Beige	119	118
	Umbra	116	114
	Gryś	121	118
	Antracyt	117	122
	Grafit	117	118



Rys. 6. Zdjęcia przykładowych płytek serii Naturstone i Rockstone: a) Naturstone Multicolor Blue, płytki polerowane w formatach: 59,8×59,8 cm / 29,8×59,8 cm / 29,8×29,8 cm, b) Rockstone Beige, płytki matowe i polerowane w formatach: 59,8×59,8 cm / 29,8×59,8 cm. Fig. 6. Photos of Naturstone and Rockstone series tiles: a) Naturstone Multicolor Blue, polished tiles in the formats: 59.8×59.8 cm / 29.8×59.8 cm / 29.8×29.8 cm, b) Rockstone Beige, matt and polished tiles in the formats: 59.8×59.8 cm / 29.8×59.8 cm.

4. Podsumowanie

Projekt zakończył się opracowaniem 91 nowych produktów w technologii gresu nieszkliwionego o określonym wzornictwie, kolorystyce, wielkości powierzchni (serie *Naturstone* i *Rockstone*). Biorąc pod uwagę wyniki przeprowadzonych badań można stwierdzić, że przy wykorzystaniu wózka zasypowego Divario wraz z systemem do barwienia na sucho Freestyle możliwe jest (przy zastosowaniu odpowiednich surowców, ich przemiału, właściwych parametrów formowania oraz warunków wypalania) wyprodukowanie płytek o wysokiej odporności na ścieranie wgłębne.

Produkty *Naturstone Multicolor* zostały zarejestrowane przez Urząd Unii Europejskiej ds. Własności Intelektualnej – Świadectwo Rejestracji nr: 005292190.

Podziękowanie

Projekt współfinansowany ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Regionalnego Programu Operacyjnego Województwa Łódzkiego na lata 2014–2020.

ed of the disc was 75 revolutions per minute, and the number of revolutions in each test was 150.

The result of research and development work was the development and implementation of two series of tiles for production, produced using the Divario feeding charger and the Freestyle colouring system. When using the Dualtech, the *Naturstone* series was developed, using the Marbeltech level raiser, the *Rockstone* series [4]. The results of the deep abrasion resistance tests for all colours of both collections are presented in Tables 1 and 2, and Figs. 4 and 5. The sample tiles of the developed series are shown in Fig. 6.

4. Summary

The project ended with the development of 91 new products in unglazed gres technology with a specific design, colour, surface size (*Naturstone* and *Rockstone* series). Taking into account the results of the conducted tests, it can be stated that using the Divario feeding charger together with the Freestyle dry colouring system it is possible (using appropriate raw materials, their milling,

proper forming parameters and firing conditions) to produce tiles with high resistance to deep abrasion.

Naturstone Multicolor products have been registered by the European Union Office for Intellectual Property- Registration Certificate No. 005292190.

Acknowledgement

Project co-financed from the European Regional Development Fund under the Regional Operational Program of the Łódź Voivodship for 2014-2020.

Bibliografia / References

- | | |
|--|--|
| <p>[1] Norma PN-EN 14411 <i>Płytki ceramiczne. Definicje, klasyfikacja, właściwości, ocena zgodności i znakowanie.</i></p> <p>[2] Norma PN-EN ISO 10545-6 <i>Płytki i płyty ceramiczne. Oznaczanie odporności na wgłębne ścieranie płytek nieszkliwionych.</i></p> | <p>[3] Materiały firmy LB, producenta systemu barwienia Freestile oraz wózka Divario, https://www.lb-technology.it/wp-content/uploads//2014/12/LB_DIVARIO-dep-3-ante_2016_LR-1.pdf.</p> <p>[4] Materiały własne firmy Ceramika Paradyż Sp. z o.o., , https://www.paradyz.com.</p> |
|--|--|

*Otrzymano 3 grudnia 2018, zaakceptowano 17 grudnia 2018.
Received on December 3, 2018, accepted on December 17, 2018.*



Opracowanie nowej gamy płytek wielkoformatowych z wykorzystaniem walcowego procesu prasowania

Development of the new series of the large-format tiles with the use of the rolling pressing process

Maciej Pawlik

Ceramika Paradyż Sp. z o.o.,
ul. Piotrkowska 61, 26-300 Opoczno,
Zakład Produkcyjny Paradyż,
ul. Milenijna 27/35, 97-200 Tomaszów Maz.
e-mail: mpawlik@paradyz.com.pl

STRESZCZENIE

Produkcja wielkoformatowych płytek ceramicznych przy zastosowaniu tradycyjnej technologii formowania, w której wykorzystywane są formy i stemple, niesie istotne ograniczenia wymiarowe i ekonomiczne związane z koniecznością posiadania dodatkowego oprzyrządowania i czasu potrzebnego na dokonanie jakichkolwiek zmian. Wychodząc naprzeciw obowiązującym trendom, chcąc współtworzyć i kreować potrzeby klienta, Zarząd Ceramiki Paradyż podjął decyzję o uruchomieniu nowej linii technologicznej CONTINUA+ w zakładzie produkcyjnym „Paradyż”. Nowa technologia przełamuje bariery produkcyjne wynikające ze stosowania tradycyjnych systemów i cechuje się wysoką elastycznością w produkcji płyt o dużych gabarytach. Umożliwia tworzenie produktów modularnych, nieograniczonych wymiarowo, spójnych wzorniczo, przy jednoczesnej możliwości stosowania różnorodnych efektów zdobniczych. Projekt został dofinansowany ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Regionalnego Programu Operacyjnego Województwa Łódzkiego na lata 2014–2020.

W ramach projektu przeprowadzone zostały badania laboratoryjne oraz przemysłowe w zakresie weryfikacji kompatybilności surowców ceramicznych z technologią prasowania walcowego. Na podstawie uzyskanych wyników właściwości fizykochemicznych surowców ceramicznych część z nich wytypowano do sporządzenia składów recepturalnych mas ceramicznych. Dalsze prace badawczo-rozwojowe pozwoliły określić ostateczny skład masy ceramicznej, umożliwiający produkcję wielkoformatowych płyt w technologii prasowania walcowego, spełniających wymagania grupy Bła zgodne z normą PN-EN 14411. Koń-

ABSTRACT

Production of the large-format ceramic tiles using traditional moulding technology, in which moulds and punches are used, carries significant dimensional and economic constraints associated with the need to have additional equipment and time needed to make any changes. In order to meet the current trends, wanting to contribute and create customer needs, the Management Board of Ceramika Paradyż decided to launch a new CONTINUA+ production line at the “Paradyż” production plant. The new technology breaks down production barriers resulting from the use of traditional systems and is characterized by high flexibility in the production of the large-format tiles. It enables creation of modular products, unlimited in size, consistent in design, with the possibility of using various decorative effects. The project was co-financed from the European Regional Development Fund under the Regional Operational Program of the Łódź Region for the years 2014–2020.

As part of the project, laboratory and industrial tests were carried out to verify the compatibility of ceramic raw materials with the rolling pressing technology. On the basis of the obtained results of the physicochemical properties of the ceramic raw materials, some of them were selected to prepare the ceramic body compositions. Further research and development works made it possible to determine the final composition of the ceramic body, enabling production of the large-format tiles in rolling pressing technology, meeting the requirements of the Bła Group in accordance with the PN-EN 14411 standard. The final result of the conducted works were 12 new collections of glazed ceramic gres porcellanato tiles, offered

cowym rezultatem prowadzonych prac było opracowanie 12 nowych kolekcji płytek gresu szklwionego, oferowanych w różnych kolorystykach, sposobie wykończenia powierzchni i formatach o maksymalnej długości do 180 cm.

SŁOWA KLUCZOWE: wielkoformatowe płytki ceramiczne, gres szklwiony, technologia prasowania walcowego, Continua+

in various colours, surface finishing and formats with a maximum length of 180 cm

KEYWORDS: Large-format ceramic tiles, Glazed gres porcellanato, Rolling pressing technology, Continua+

1. Wprowadzenie

Badania rynkowe dowodzą, że ludzie zaczęli doceniać duże przestrzenie w połączeniu z minimalistycznym stylem aranżacji. Wysokie i otwarte powierzchnie to idealne miejsce, w które wpisuje się płytka dużego formatu. Nielimitowana obecnie wyobraźnia projektantów pozwala tworzyć dowolne aranżacje z wielkich płyt wraz z ich dodatkowym zastosowaniem poprzez wycinanie najróżniejszych kształtów, kuchennych blatów czy stopni schodów.

Rynek staje się materia coraz bardziej wymagającą. Klient ostateczny chce lepszych jakościowo towarów, bardziej złożonych w procesie produkcji, nowoczesnego i niepowtarzalnego wzornictwa, wreszcie chce je otrzymać szybko, jeśli nie natychmiast. Wszystko to determinuje wprowadzanie zmian począwszy od procesów produkcyjnych, a na działaniach ekspozycyjnych kończąc. Zmian, które wymagają wielu inwestycji w nowoczesne linie produkcyjne oraz innowacyjne technologie, jak również codziennego zaangażowania każdego pracownika, by móc w pełni zrealizować potrzeby współczesnego odbiorcy.

W odpowiedzi na zapotrzebowanie rynku na produkty wielkoformatowe Zarząd Ceramiki Paradyż podjął decyzję o uruchomieniu nowej linii technologicznej CONTINUA+ firmy Sacmi w zakładzie produkcyjnym Paradyż.

Celem projektu współfinansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Regionalnego Programu Operacyjnego Województwa Łódzkiego na lata 2014-2020 było przeprowadzenie badań laboratoryjnych oraz przemysłowych w zakresie weryfikacji kompatybilności surowców ceramicznych z technologią walcowego prasowania.

Prowadzone prace badawczo-rozwojowe objęły swoim zakresem szereg analiz i prób, których efektem końcowym było przygotowanie masy ceramicznej i opracowanie 12 nowych kolekcji w różnych kolorystykach i formatach o technicznej jakości produkcji na poziomie 85%.

1. Introduction

Market research shows that people began to appreciate large spaces combined with a minimalist style of arrangement. High and open surfaces are the perfect place to enter a large format plate. The unlimited imagination of designers allows you to create any arrangement of large plates with their additional use by cutting out various shapes, kitchen countertops or steps.

The market is becoming increasingly demanding. The final customer wants better quality goods, more complex in the production process, modern and unique design, and finally wants to receive them quickly, if not immediately. All this determines the introduction of changes from the production processes to the exposition activities. Changes that require a lot of investment in modern production lines and innovative technologies, as well as the daily engagement of each employee to be able to fully meet the needs of the modern recipient.

In response to the market demand for large-format products, the Management Board of Ceramika Paradyż decided to launch the new CONTINUA+ production line from Sacmi in the Paradyż production plant.

The aim of the project co-financed by the European Regional Development Fund under the Regional Operational Program of the Łódź Region for the years 2014-2020 was to carry out laboratory and industrial tests to verify compatibility of ceramic raw materials with rolling pressing technology.

The research and development work covered a range of analyses and trials, the final result of which was the preparation of ceramic mass and the development of 12 new collections in various colours and formats with technical production quality of 85%.

2. Production technology

The currently used traditional ceramic tile moulding technology, in which moulds and punches are used, entails significant limitations in the form of having additional equipment and time to make changes in the

2. Technologia produkcji

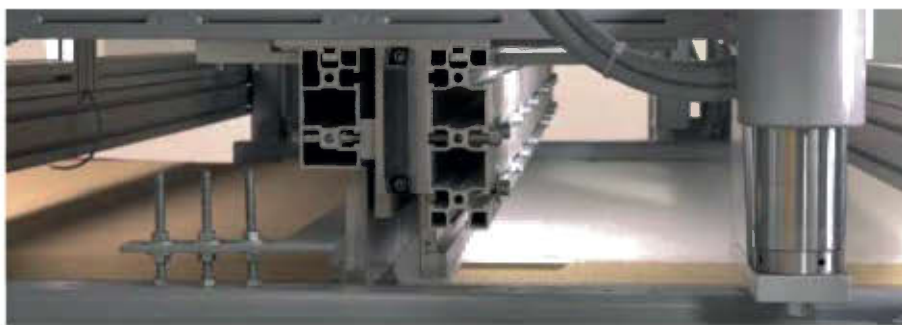
Obecnie stosowana tradycyjna technologia formowania płytek ceramicznych, w której wykorzystywane są formy i stemple niesie za sobą istotne ograniczenia w postaci konieczności posiadania dodatkowego oprzyrządowania oraz czasu na dokonanie zmian w ciągu technologicznym przy każdej zmianie formatu bądź grubości produktu, co znacząco wpływa na ograniczenia możliwości produkcji płytek wielkoformatowych.

Nowa technologia cechuje się wysoką elastycznością w produkcji płyt o dużych gabarytach, przełamując bariery produkcyjne wynikające z stosowania tradycyjnych systemów. Posiada nieograniczone możliwości stosowania różnorodnych efektów zdobniczych, niezależnie od wielkości i grubości płyt ceramicznych, umożliwiając tworzenie produktów modularnych, spójnych wzorniczo, a nieograniczonych wymiarowo.

technological process whenever changing the format or thickness of the product, which significantly limits the possibilities of tile production large format.

The new technology is characterized by high flexibility in the production of large-size tiles, breaking the production barriers resulting from the use of traditional systems. It has unlimited possibilities of using a variety of decorative effects, regardless of the size and thickness of ceramic tiles, enabling the creation of modular products, consistent in design and unlimited in size.

The heart of Continua+ is a PCR compactor that can form tiles with strength and density greater than those that can be obtained by traditional compaction. The forming process takes place between two rigid belts and consists in filling the granulate into the lower belt and inserting it into the press, where it is gradually and continuously compacted to the desired degree of compaction even to the level of 450 kg/cm^2 . The length



a)



b)



c)

Rys. 1. Elementy ciągu Continua+: a) APB, b) formowanie granulatu przed zaprasowaniem, c) kompaktor PCR2000.
Fig. 1. Elements of the line Continua+ line: a) APB, b) powder forming before pressing, c) compactor PCR2000.



Rys. 2. Widok na ciąg Continua+ z elementami APB, DDD, PCR2000 i TPV.

Fig. 2. View of Continua+ line with elements APB, DDD, PCR2000 and TPV.

Sercem ciągu Continua+ jest kompaktor PCR, który może formować płyty o wytrzymałości i gęstości większej niż te, które można uzyskać poprzez tradycyjne prasowanie. Proces formowania odbywa się pomiędzy dwoma sztywnymi pasami i polega na zasypaniu granulatu na dolny pas i wprowadzeniu go do prasy, gdzie stopniowo i w sposób ciągły jest zagęszczany do żądane-go stopnia sprasowania nawet do poziomu 450 kg/cm². Długość dolnego pasa pozwala na łączenie przed procesem prasowania wielu warstw granulatu aplikowanych przez urządzenia typu APB (ang. Array Programmable Block) oraz dodatkowych efektów zdobniczych nakładanych w sposób cyfrowy poprzez drukarkę DDD (ang. Digital Dry Decoration). Urządzenie pozwala na wyprasowanie płyt o szerokości po wypaleniu w zakresie od 900 mm do 1600 mm i grubości od 3 mm do 20 mm. Maksymalna prędkość taśmy przenośnikowej to 7 m/min, co pozwala na uzyskanie dobowej wydajności na poziomie 14000 m² przy jednoczesnym zużyciu energii 0,06 kWh/m². Brak hałasu, drgań, pyłu podczas pracy ciągłej sprawia, że technologia ta jest bardzo innowacyjna pod względem wpływu na środowisko [1].

Najważniejsze elementy ciągu Continua+ w zakładzie Paradyż przedstawiają zdjęcia na Rys. 1 i 2, pieca rolkowego Eco na Rys. 3, natomiast schemat ciągu technologicznego pokazano na Rys. 4.

3. Badania i otrzymane wyniki

Badania laboratoryjne rozpoczęto od rozpoznania właściwości fizykochemicznych surowców ceramicznych.

Głównymi kryteriami przy wyborze komponentów, wykorzystanych do opracowania mas testowych, były parametry mas uzyskane na surowo, po suszeniu i wypaleniu. Podstawowe wyróżniki to: wyniki analizy chemicznej i sitowej, charakterystyki zachowania się su-



Rys. 3. Piec rolkowy EKO firmy Sacmi.

Fig. 3. The Sacmi' EKO roller kiln.

of the lower belt allows you to combine multiple layers of granules before pressing, applied by APB (Array Programmable Block) devices and additional decorative effects applied in a digital way through a DDD (Digital Dry Decoration) printer. The device allows for ironing of tiles with a width after firing in the range from 900 mm to 1600 mm and thickness from 3 mm to 20 mm. The maximum speed of the conveyor belt is 7 m/min, which allows achieving a daily capacity of 14,000 m² with simultaneous energy consumption of 0.06 kWh/m². No noise, vibrations, dust during continuous operation makes this technology very innovative in terms of environmental impact [1].

The most important elements of the Continua+ line at the Paradyż plant are shown in Figs. 1 and 2, Eco roller furnace in Fig. 3, while the sequence diagram is shown in Fig. 4.

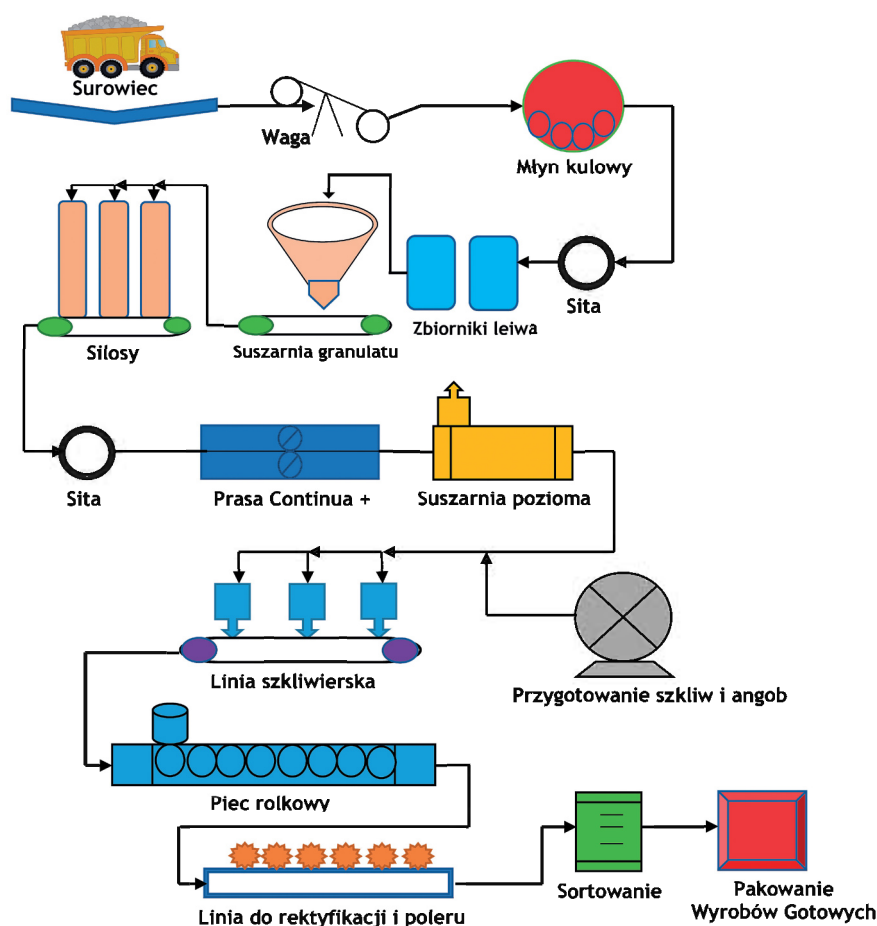
3. Research and received results

Laboratory tests began with the recognition of physicochemical properties of ceramic raw materials.

The main criteria in the selection of components used to develop the test masses were the parameters of the raw masses, after drying and firing. Basic distinguishing features are results of chemical and sieve analysis, raw material behaviour during pressing, change: dimensions, shrinkage, roasting loss, water absorption, bending strength, colour, deformability from flat surface, presence of „black core” depending on firing temperature, linear expansion coefficient and resistance to thermal shock.

The consecutive charts (Figs. 5 and 6) present examples of research results for the used clay raw materials.

On the basis of the obtained results of the raw materials for which the assumed criteria were met, the



Rys. 4. Schemat ciągu technologicznego.

Fig. 4. Scheme of the technological line.

rowca podczas prasowania, zmiana: wymiarów, skurczu, straty prażenia, nasiąkliwości wodnej, wytrzymałości na zginanie, barwy, odkształcalności od powierzchni płaskiej, obecność „czarnego rdzenia” w zależności od temperatury wypalania, współczynnik rozszerzalności liniowej oraz odporność na szok termiczny.

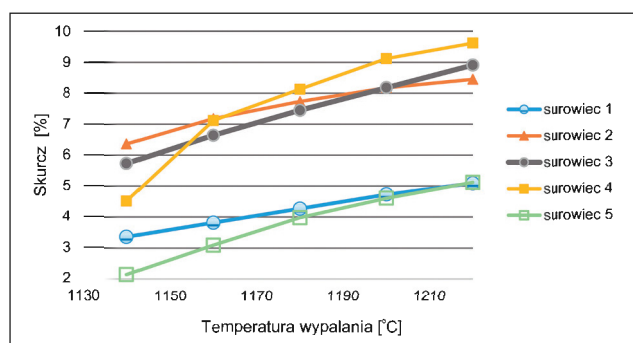
Na kolejnych wykresach (Rys. 5 i 6) zaprezentowano przykładowe wyniki badań dla zastosowanych surowców ilastych.

Na podstawie uzyskanych wyników badań surowców, dla których zostały spełnione założone kryteria, określono optymalne składy recepturalne masy ceramicznej. Badania przydatności opracowanej receptury polegały na fizycznym wykonaniu danej masy ceramicznej, następnie jej wyprasowaniu w warunkach laboratoryjnych oraz wypaleniu w różnych temperaturach w celu skontrolowania jej zachowania. Uzyskane próbki poddane zostały dalszym badaniom parametrów fizykomechanicznych, które mają znaczący wpływ na prowadzenie i jakość produkcji, a uzyskane rezultaty zostały porównane do określonych wytycznych.

optimal ceramic compositions were determined. Testing of the suitability of the recipe developed consisted in the physical execution of a given ceramic mass, then its compaction in laboratory conditions and firing at different temperatures in order to control its behaviour. Obtained samples were subjected to further research of physico-mechanical parameters, which have a significant impact on the conduct and quality of production, and the results obtained were compared to specific guidelines.

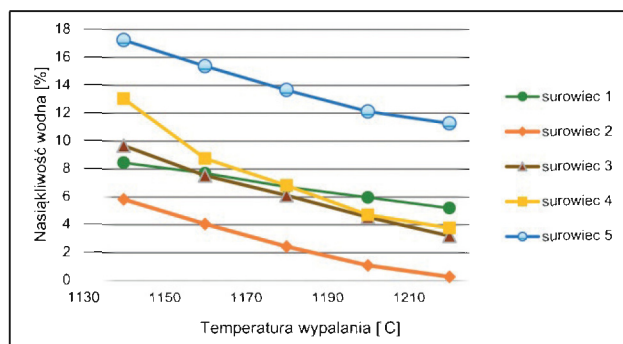
Analyzes and measurements of parameters for raw materials as well as ready-made ceramic masses were carried out with the use of currently owned laboratory equipment and devices and in cooperation with the Institute of Ceramics and Building Materials in Warsaw and the Lubrina company from Łódź. The individual tests were carried out using the laboratory equipment listed below, which is part of the company's equipment:

- Strength of raw materials and ceramic masses was made on the device for measurement of breaking force, bending strength CR5-E3 / 650 by Gabbriella.



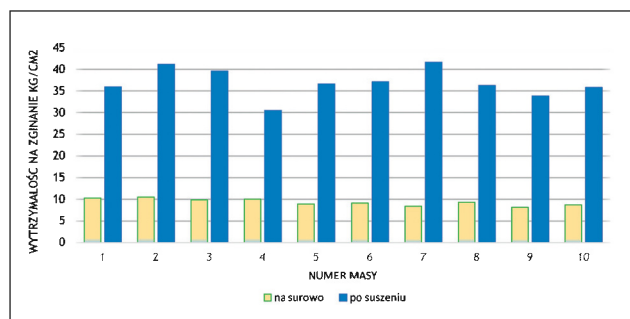
Rys. 5. Zależność skurczu wybranych surowców ilastych od temperatury wypalania.

Fig. 5. The dependence of the selected clayey raw materials shrinkage on the firing temperature.



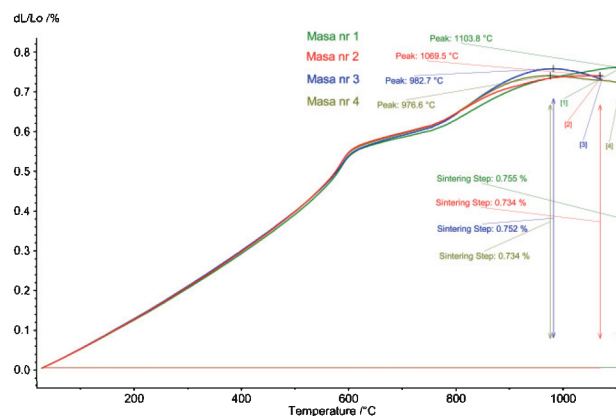
Rys. 6. Zależność nasiąkliwości wodnej wybranych surowców ilastych od temperatury wypalania.

Fig. 6. The dependence of the selected clayey raw materials water absorption on the firing temperature.



Rys. 7. Wyniki oznaczeń wytrzymałości na zginanie dla opracowanych mas ceramicznych.

Fig. 7. Testing results of the flexural tensile strength for the developed ceramic bodies.



Rys. 8. Analiza dylatometryczna opracowanych i przebadanych w warunkach produkcyjnych mas ceramicznych.

Fig. 8. The dilatometric analysis of the developed ceramic bodies tested in the production conditions.

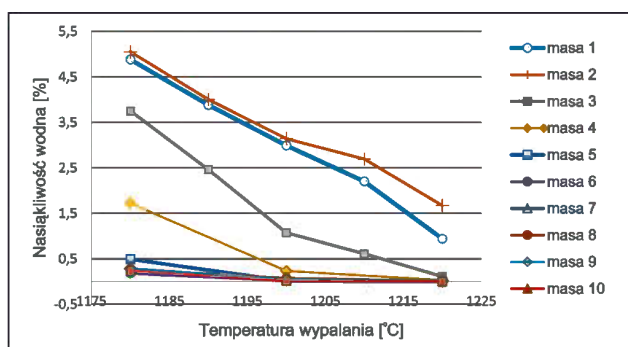
Analizy i pomiary parametrów dla surowców, jak i gotowych mas ceramicznych, przeprowadzono z wykorzystaniem posiadanego obecnie sprzętu i urządzeń laboratoryjnych oraz przy współpracy z Instytutem Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie i firmą Lubrina z Łodzi. Poszczególne badania odbyły się przy zastosowaniu poniżej wymienionego sprzętu laboratoryjnego, będącego na wyposażeniu przedsiębiorstwa:

- Wytrzymałość surowców oraz mas ceramicznych została wykonana na urządzeniu do pomiaru siły łamiącej, wytrzymałości na zginanie CR5-E3/650 firmy Gabbrielli.
- Urządzenie do określania nasiąkliwości wodnej: deprymometr DP/450 wraz z oprzyrządowaniem.
- Stwierdzenie obecności bądź braku czarnego rdzenia zostało dokonane za pomocą mikroskopu stereoskopowego Motic SMZ 168.
- Współczynnik rozszerzalności liniowej określono za pomocą dylatometru DIL 402PC firmy Netzsch.

- Device for determining water absorption: DP/450 depriometer together with accessories.
- Determination of the presence or absence of a black core was made with the Motic SMZ 168 stereomicroscope.
- The linear expansion factor was determined using the Netzsch DIL 402PC dilatometer.
- Deviations from the ideal plane were measured using a manual planner from Gabbrielli and the automated company System.
- Measurement of hairline cracks was performed on the Autoclave C6 device.
- Instrumentation for determining thermal shock: Binder FD dryer.

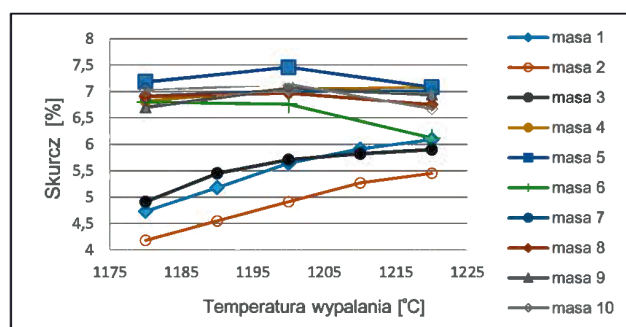
Figs. 7-10 presents examples of results of bending strength tests, linear expansion coefficients, water absorption, shrinkage after firing for developed ceramic masses.

As part of the development work, 12 collections were designed in the new technology, comprising



Rys. 9. Wpływ temperatury wypalania na nasiąkliwość wodną opracowanych mas ceramicznych.

Fig. 9. The effect of the firing temperature on water absorption of the developed ceramics bodies.



Rys. 10. Wpływ temperatury wypalania na skurcz opracowanych mas ceramicznych.

Fig. 10. The effect of the firing temperature on shrinkage of the developed ceramics bodies.



Rys. 11. Wybrane kolekcje wyprodukowane w technologii walcowego prasowania.

Fig. 11. Selected collections produced in the rolling pressing technology.

– Odchyłki od idealnej płaszczyzny zostały zmierzone przy wykorzystaniu planimetru ręcznego firmy Gabbrielli i automatycznego firmy System.

– Pomiar pęknięć włoskowatych wykonano na urządzeniu Autoklaw C6.

– Oprządkowanie do określania szoku termicznego: suszarka Binder FD.

Na Rys. 7-10 zaprezentowano przykładowe wyniki badań wytrzymałości na zginanie, współczynniki rozszerzalności liniowej, nasiąkliwości wodnej, skurczu po wypaleniu dla opracowanych mas ceramicznych.

W ramach prac rozwojowych zaprojektowano w nowej technologii 12 kolekcji obejmujących 52 pozycje o różnych kolorystykach i formatach: 59,8 × 59,8,

52 items with different color schemes and formats: 59.8 × 99.8, 75 × 75, 59.8 × 119.8, 19.4 × 90, 19.4 × 120, 29.8 × 180 [cm] (Fig. 11).

The AVEIRO collection has been registered by the European Union Office for Intellectual Property – Registration Certificate No. CRD0044269906.

All manufactured items have been tested for compliance with the PN-EN 14411 standard in the company's laboratory. The test results were confirmed in the research laboratory of the Institute of Ceramics and Building Materials.

The basic characteristics of tiles produced by roll pressing are shown in Table 1.

Tabela 1. Podstawowe parametry płytek wytworzonych metodą prasowania walcowego [2].

Table 1. Basic parameters of the tiles produced by the rolling pressing method [2].

Parametr / Parameter	Wartość uzyskana / Obtained value	Wartość normowa / Standard value	Norma / Standard
Nasiąkliwość wodna / Water absorption [%]	< 0,2	≤ 0,5	PN-EN ISO 10545-3
Wytrzymałość na zginanie / Bending strength [N/mm ²]	śr. 62,0	min. 35	PN-EN ISO 10545-4
Siła łamiąca / Breaking force [N]	śr. 3200	min. 1300	PN-EN ISO 10545-4
Mrozoodporność / Frost resistance	spełnia / Fulfills	wymagana / Required	PN-EN ISO 10545-12
Odporność na plamienie / Resistance to staining	klasa 5	min. klasa 3	PN-EN ISO 10545-14
Odporność na ścieranie powierzchni szklawionej / Resistance to abrasion of glazed surface	klasa 3-5	wartość deklarowana / Declared value	PN-EN ISO 10545-7
Przeciwoślizgowość / Slipperiness	R9, R10	wartość deklarowana / Declared value	DIN 51130
Odporność na szok termiczny / Thermal shock resistance	spełnia / Fulfills	wymagana / Required	PN-EN ISO 10545-9

75 × 75, 59,8 × 119,8, 19,4 × 90, 19,4 × 120, 29,8 × 180 [cm] (Rys. 11).

Kolekcja AVEIRO została zarejestrowana przez Urząd Unii Europejskiej ds. Własności Intelektualnej – Świadectwo Rejestracji nr: CRD0044269906.

Wszystkie wyprodukowane pozycje zostały przebadane na zgodność z normą PN-EN 14411 w zakładowym laboratorium. Wyniki badań potwierdzono w laboratorium badawczym Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych. Podstawowe charakterystyki płytek wytworzonych metodą prasowania walcowego przedstawiono w Tabeli 1.

4. Podsumowanie

Rezultatem prowadzonych w projekcie prac badawczych było opracowanie 52 nowych pozycji wielkoformatowych płytek ceramicznych o unikalnych efektach zdobniczych oraz podwyższonej odporności i wytrzymałości. Dla partii pilotażowych wdrażanych kolekcji, głównym wyróżnikiem charakteryzującym jakość uzyskanych efektów wzorniczych i parametrów fizyko-mechanicznych była techniczna jakość produkcji na poziomie 85% (gatunkowość wraz z brakowością). Pro-

4. Summary

The result of the research work carried out in the project was the development of 52 new items of large-format ceramic tiles with unique decorative effects and increased resistance and durability. For the pilot parties of the collections being implemented, the main quality distinguishing the quality of the obtained design effects and physico-mechanical parameters was the technical quality of production at the level of 85% (species with its lack). The project has finished the development of a new recipe for ceramic mass, intended for the technology of cylindrical pressing process and prototypes of large-format tiles. The research work was carried out in production conditions until all project assumptions were achieved, including: shrinkage and burn-up loss after burning, water absorption, mechanical strength on raw, linear expansion coefficient, deviation from flatness for total flat area less than one mm, frost resistance, resistance for thermal shock and lack of black core.

projekt ukończył się opracowaniem nowej receptury dla masy ceramicznej, przeznaczonej do technologii walcowego procesu prasowania oraz prototypów płytek wielkoformatowych. Prace badawcze prowadzone były w warunkach produkcyjnych do momentu osiągnięcia wszystkich założeń projektu, między innymi: skurczu i straty prażenia po wypaleniu, nasiąkliwości wodnej, wytrzymałości mechanicznej na surowo, współczynnika rozszerzalności liniowej, odchylenia od płaskości dla całkowitej powierzchni płaskiej poniżej jednego mm, mrozoodporności, odporności na szok termiczny i braku czarnego rdzenia.

Podziękowanie

Projekt współfinansowany ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Regionalnego Programu Operacyjnego Województwa Łódzkiego na lata 2014–2020.

Acknowledgement

Project co-financed from the European Regional Development Fund under the Regional Operational Program of the Łódź Voivodship for 2014–2020.

Bibliografia / References

[1] Materiały firmy Sacmi, producenta ciągu technologicznego Continua +

[2] Norma PN-EN 14411 „Płytki ceramiczne. Definicje, klasyfikacja, właściwości, ocena zgodności i znakowanie”

*Otrzymano 3 grudnia 2018, zaakceptowano 17 grudnia 2018.
Received on December 3, 2018, accepted on December 17, 2018.*

**PRODUCENT WYSOKIEJ JAKOŚCI WYROBÓW OGNIOTRWAŁYCH
OD KRZEMIONKOWYCH DO ZASADOWYCH**



OFERUJEMY:

KOMPLEKSOWĄ OBSŁUGĘ CERAMICZNĄ

PROJEKTOWANIE WYŁOŻEŃ OGNIOTRWAŁYCH I KOMPLETACJE DOSTAW

SERWIS I DORADZTWO TECHNICZNE

PEŁNY ENGINEERING

KOMPLEKSOWĄ OBSŁUGĘ SERWISOWĄ MASZYN I URZĄDZEŃ DO APLIKACJI

WYROBÓW OGNIOTRWAŁYCH

INSTALACJĘ WYROBÓW ORAZ SERWIS EKSPLOATACYJNY

REALIZACJĘ INNOWACYJNYCH PROJEKTÓW KONSTRUKCYJNO-MATERIAŁOWYCH

ZAKŁADY MAGNEZYTOWE „ROPCZYCE” S.A.

UL. PRZEMYSŁOWA 1; 39-100 ROPCZYCE
WWW.ROPCZYCE.COM.PL





STRZEBLOWSKIE KOPALNIE SUROWCÓW MINERALNYCH



Główny producent wyrobów skaleniowych, kwarcowych i granitowych



WYROBY SKALENIOWO – KWARCOWE

Grysy oraz mączki skaleniowo-kwarcowe są wyrobami stosowanymi w przemysłach: ceramiki szlachetnej, płytek ceramicznych, wyrobów sanitarnych, hutnictwie szkła, w przemyśle chemii gospodarczej, emalierskim, materiałów ściernych oraz innych.



WYROBY KWARCOWE

Mączki kwarcowe są stosowane jako komponent w przemysłach: ceramicznym, odlewniczym, chemicznym, w przemyśle farb i lakierów, w produkcji tynków i zapraw budowlanych, włókien szklanych, materiałów ściernych oraz w chemii gospodarczej.



KRUSZYWA

Nasze kruszywa mogą być stosowane do mieszanek bitumicznych i powierzchniowych utrwaleń stosowanych na drogach, lotniskach, w kolejnictwie i innych powierzchniach przeznaczonych do ruchu wg klasyfikacji PN-EN 12620, PN-EN 13043 oraz PN-EN 13242.



CERAMIKA ARTYSTYCZNA

SPÓŁDZIELNIA RĘKODZIEŁA ARTYSTYCZNEGO



PL 59-700 Bolesławiec
ul. Tadeusza Kościuszki 23
Tel. 75 732 40 51, 52
www.ceramika-artystyczna.pl
e-mail: poczta@ceramika-artystyczna.pl



Ekohigiena Aparatura Ryszard Putyra Sp.J.
ul. Strzelecka 19, 55-300 Środa Śląska
✉ **biuro@ekohigiena.com.pl**
tel. 71 317 - 68 - 50, kom. 601 777 433

www.ekohigiena.com.pl

MICROTRAC SYNC

ANALIZATOR ROZMIARU I KSZTAŁTU CZĄSTEK

Microtrac

Total Solutions in Particle Characterization

www.microtrac.com



ZAKRES
0,01 - 4000 μ m

JEDEN
ANALIZATOR
=
4 METODY
POMIAROWE

DYFRAKCJA LASEROWA NA MOKRO
+
DYNAMICZNA ANALIZA OBRAZU NA MOKRO

} JEDNOCZEŚNIE

DYFRAKCJA LASEROWA NA SUCHO
+
DYNAMICZNA ANALIZA OBRAZU NA SUCHO

} JEDNOCZEŚNIE



LATWE PRZELĄCZANIE POMIĘDZY POMIAREM NA SUCHO I NA MOKRO

Young Ceramists Network

The Young Ceramists Network (YCN) aims at connecting young students and professionals currently carrying out research on ceramic-related fields

Build your Network !

**Increase
contacts !**



JOIN US !!
Ceramic social club



Meet people, keep connected, attend workshops, discuss with other ceramic researchers all over the world, exchange ideas, find funding, etc.



New social event

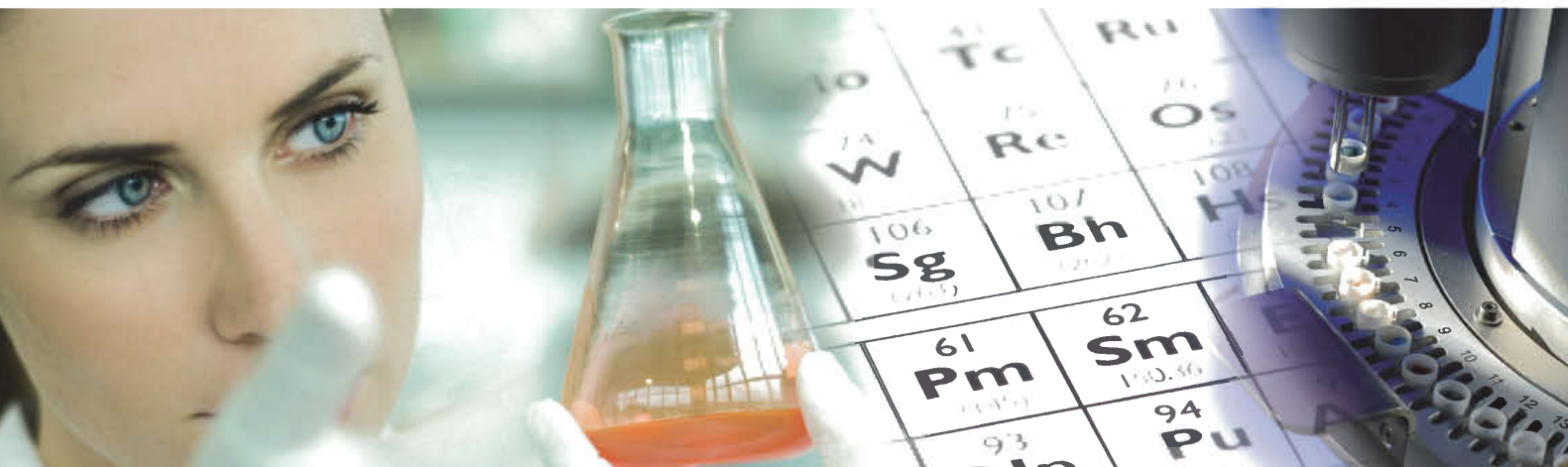
every 2 years, a network workshop

New committee

composed of young ceramic researchers



Analiza Termiczna



Termograwimetria (TGA)



Skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC)



Przewodność cieplna (LFA)



Jednoczesna analiza termiczna (STA)



Kalorymetria adyabatyczna (MMC)



Dylatometria (DIL)

NETZSCH oferuje kompleksowe rozwiązania w zakresie aparatury do analizy termicznej. Możliwość wykonywania pomiarów w niskich i wysokich temperaturach oraz w specjalnych atmosferach gazowych pozwala na charakterystykę – nawet najbardziej zaawansowanych materiałów.

NETZSCH to gwarancja najwyższej jakości i innowacyjnej technologii w dziedzinie technik termooanalitycznych. Unikalne rozwiązania stwarzają szerokie możliwości zastosowań naszej aparatury w dziedzinach, takich jak kosmonautyka, nanotechnologia, nadprzewodnictwo czy energetyka jądrowa.

NETZSCH

NETZSCH Instrumenty Sp. z o.o.

ul. Halicka 9
31-036 Kraków
Poland
Tel.: +48 12 4240920
Fax: +48 12 4240939
www.netzsch.com.pl