

Właściwości fizykochemiczne tworzyw szklano-krystalicznych z układu $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-CaO-MgO}$ z dodatkiem tlenku baru

MGR INŻ. KAROLINA KACZMARCZYK, DR INŻ. JANUSZ PARTYKA

AGH W KRAKOWIE, WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I CERAMIKI, KATEDRA CERAMIKI I MATERIAŁÓW OGNIOTRWAŁYCH, AL. MICKIEWICZA 30/B8 P. 101, 30-059 KRAKÓW

WPROWADZENIE

Tworzywa szklano-krystaliczne wytwarzane są poprzez odpowiednie zaprojektowanie wyjściowego składu tlenkowego i zastosowanie właściwej obróbki termicznej [1, 2].

Oba czynniki decydują o mikrostrukturze tworzyw, finalnym składzie fazowym oraz o składzie chemicznym fazy szklistej wiążącej ziarna krystaliczne, które – z kolei – determinują właściwości materiałów, a przez to również ich potencjalne zastosowanie [1–4].

Najważniejszymi składnikami układu rozpatrywanego w niniejszych badaniach są: tlenek krzemu, który tworzy podstawową strukturę więźby szklistej oraz amfoteryczny tlenek glinu wbudowujący się w sieć krzemio-tlenową poprzez izomorficzne podstawienia jonów Si^{4+} przez Al^{3+} [3, 5, 6]. Wartość stosunku $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ wywiera główny wpływ na temperatury charakterystyczne i zdolność do krystalizacji [3, 4, 7–10]. Temperatury charakterystyczne modyfikuje się poprzez wprowadzenie do układu tlenków metali alkalicznych: Na_2O , K_2O (topniki nisko- i średnotemperaturowe) lub tlenków metali ziem alkalicznych: CaO , MgO , BaO (topniki wysokotemperaturowe), co jest związane z ich właściwościami, jak również z powstawaniem eutektyk [1, 2]. Tlenek baru jest aktywnym topnikiem w temperaturze wyższej niż 1250°C . W obecności tlenków metali alkalicznych faza ciekła pojawia się poniżej 1000°C , dla układu $\text{SiO}_2\text{-BaO-K}_2\text{O}$ temperatura ta wynosi 907°C [8, 9, 11, 12], natomiast w przypadku $\text{SiO}_2\text{-BaO-Na}_2\text{O}$ 785°C [8, 11, 12]. Dodatek BaO korzystnie wpływa na parametry mechaniczne oraz odporność chemiczną tworzyw [1, 2]. Tlenek wapnia jest powszechnie stosowany do produkcji materiałów ogniotrwałych, jednak w obecności tlenków metali alkalicznych oraz krzemionki dochodzi do obniżenia temperatury, w której pojawia się faza ciekła i wynosi ona mniej niż 900°C . Zastosowanie tego tlenku może przyczynić się do wzrostu twardości fazy szklistej, przez co wzrośnie również odporność na korozję kwasową [2, 3]. W przypadku MgO , obecność tlenków metali alkalicznych i SiO_2 również powoduje obniżenie temperatury pojawienia się fazy ciekłej w układzie, niskotopliwe eutektyki mogą powstawać już w temperaturach poniżej 1000°C . Zwiększanie zawartości tlenku magnezu w układzie prowadzi do wzrostu lepkości fazy szklistej, co wpływa na procesy dyfuzyjne w stopie, przez co również na proces krystalizacji. Ponadto MgO obniża współczynnik rozszerzalności cieplnej, dzięki czemu uzyskuje się większą odporność na nagłe zmiany temperatury [1–3, 13].

SŁOWA KLUCZOWE

szklano-krystaliczne, fazy, deformacja, białość, chropowatość, połysk

KEYWORDS

glass-ceramic, phases, deformation, whiteness, roughness, gloss

mgr inż. Karolina Kaczmarczyk



Doktorantka na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH. Laureatka konkursu Sanitec Koło i WIMiC AGH na najlepszą koncepcję pracy magisterskiej w 2016 r. Zajmuje się projektowaniem i otrzymywaniem tworzyw szklano-krystalicznych, a jej zainteresowania naukowe obejmują również ceramikę tradycyjną. e-mail: karolina.kaczmarczyk@agh.edu.pl

STRESZCZENIE

Tworzywa szklano-krystaliczne stają się przedmiotem coraz szerszych badań z uwagi na możliwość kształtowania ich właściwości. Materiały te otrzymuje się w wyniku odpowiedniego doboru składu tlenkowego zestawu oraz na drodze właściwej obróbki termicznej. Niniejsza praca przedstawia wpływ składu surowcowego wyjściowego zestawu na właściwości fizykochemiczne tworzyw szklano-krystalicznych z układu $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-CaO-MgO-BaO}$. Zbadano trzy zestawy różniące się surowcami wprowadzającymi wybrane tlenki do układu. Zastosowano temperatury wypalania: 1190 , 1200 , 1210°C . Dla otrzymanych tworzyw zmierzono takie właściwości jak: chropowatość, połysk, białość w układzie CIELab oraz wytrzymałość mechaniczną na zginanie po wypaleniu. Zaobserwowano zmiany w składzie fazowym wyznaczonym metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD). Temperatury charakterystyczne, zmierzone za pomocą mikroskopu wysokotemperaturowego oraz dylatometru optycznego, również ulegały zmianom.

SUMMARY

Physicochemical properties of glass-ceramic materials from the $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-CaO-MgO}$ system with barium oxide addition

Glass-ceramic materials are the subject of increasingly broader study due to the possibility of shaping their properties. These materials are obtained as a result of the suitable selection of the initial oxide composition and by suitable heat treatment. This paper presents effect of raw material composition on the physicochemical properties of glass-ceramic materials from the $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-CaO-MgO-BaO}$ system. Three compositions differing in the raw materials introducing selected oxides to the system were examined. Three firing temperatures: 1190 , 1200 , 1210°C were used. As the selected properties, roughness, gloss, whiteness in the CIELab system and flexural mechanical strength after firing were measured. Differences were observed in the phase composition, which were determined by X-ray diffraction (XRD). The characteristic temperatures, which were measured by using hot stage microscopy and optical dilatometry, also showed changes.

METODYKA BADAŃ

W pracy zbadano tworzywa z układu $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-CaO-MgO-BaO}$. Bazując na składzie molowym Segerera ($\text{SiO}_2 = 3,5$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,45$; $\text{CaO+MgO} = 0,52$; $\text{BaO} = 0,18$; $\text{Na}_2\text{O+K}_2\text{O}=0,30$), wyliczono składy surowcowe, korzystając z następujących surowców: węgiel baru, wollastonit, talk, kreda, kaolin, mączka kwarcowa oraz skałki potasowe, skałki sodowe, skałki potasowo-sodowe. Różnice pomiędzy składami surowcowymi polegały na zastosowaniu różnych surowców wprowadzających tlenki: sodu, potasu, wapnia oraz magnezu. Zestaw pierwszy opierał się na skaleniach potasowym i potasowo-sodowym, drugi na skaleniach potasowym i sodowym. Zestaw trzeci dopowiada pierwszemu, w którym tlenek wapnia wprowadzono przez użycie kalcytu zamiast wollastonitu. Pozostałe surowce są wspólne dla wszystkich składów surowcowych. Odchylenia w składach molowych pokazano w tabeli 1.

Zestawy surowców zostały zmielone na mokro w kulowym młynku planetarnym. Kolejnym etapem było wysuszenie gęstw, zaprasowanie krążków o średnicy 50 mm i grubości 7 mm oraz belek o wymiarach $90 \times 10 \times 3,5 \div 4,5$ mm (trzeci wymiar zmieniał się w zależności od prasowalności masy), ciśnienie prasowania wynosiło 30 MPa. Następnie próbki wypalono w temperaturach 1190, 1200, 1210°C. Wypalanie przeprowadzono w elektrycznym piecu laboratoryjnym. Prędkość ogrzewania do temperatury maksymalnej wynosiła 3°/min., w maksymalnej temperaturze próbki zostały przetrzymane przez okres 15 minut, studzenie prowadzone było z prędkością 15°/min.

Pozostała część proszków trzech zestawów została wykorzystana do oznaczenia przebiegu procesu wypalania oraz deformacji piroplastycznej. Pomiar przebiegu wypalania przeprowadzono za pomocą dylatometru optycznego Misura® FLEX-ODLT. Temperatury charakterystyczne oznaczono wykorzystując mikroskop wysokotemperaturowy. Badania wykonano podczas ogrzewania próbek z prędkością 10°C/min. Deformację piroplastyczną surowych mas zbadano, korzystając z urządzenia Misura® FLEX-ODLT, a ogrzewanie próbek prowadzono z prędkością 5°C/min. Rozstaw podpór wynosił 70 mm. Na podstawie wyznaczonych metodą dylatometryczną temperatur transformacji i mięknięcia oraz temperatur półkuli, wyznaczonych w mikroskopie wysokotemperaturowym, określono lepkości badanych materiałów. W tym celu posłużono się oprogramowaniem mikroskopu wysokotemperaturowego Misura HSM 3M, które korzystając z równania Vogela-Fulchera-Tammanna (VFT), wyznacza przebieg logarytmu lepkości w funkcji temperatury.

W celu zbadania składu chemicznego oraz składu fazowego wypalone tworzywa rozdrobniono do wielkości ziaren poniżej 0,063 mm. Skład chemiczny określono metodą fluorescencji rentgenowskiej rozproszenia fali (WDXRF), wykorzystując urządzenie WDXRF AxiosMAX firmy PANalytical. Do wyznaczenia składu fazowego zastosowano metodę dyfrakcji rentgenowskiej XRD, stosując aparat X'Pert. Pomiarzy zostały przeprowadzone w zakresie kątów 10–90° (2θ) z szybkością pomiaru 0,05° 2θ/2s. Analizę mikrostrukturalną zglądów powierzchni wypalonych tworzyw wykonano przy użyciu mikroskopu elektronowego NOVA NANO SEM 200, współpracującego z analizatorem EDS firmy EDAX. Na wypalonych tworzywach przeprowadzono również badanie białości, gładkości powierzchni, połysku oraz wytrzymałości na zginanie. Badanie białości powierzchni zostało przeprowadzone z zastosowaniem spektrofotometru Konica Minolta CM 700D; uzyskano wartości współrzędnych $L^*a^*b^*$ w układzie CIELab. Trójwymiarową analizę powierzchni wykonano przy pomocy laserowego konfokalnego skaningowego mikroskopu Olympus LEXT OLS4000, wyznaczając parametr R_a – średnie arytmetyczne odchylenie profilu chropowatości. Połysk wyznaczono w geometrii pomiarowej 60°, korzystając z połyskomierza Elcometer 406L-2060. Pomiarzy wytrzymałości na

zginanie po wypaleniu wykonano na zaprasowanych, wypalonych, prostopadłościennych belkach. Trzypunktowe badanie przeprowadzone było z wykorzystaniem zintegrowanego z komputerem urządzenia Zwick/Roell.

WYNIKI I DYSKUSJA

Tlenkowa analiza molowa otrzymanych tworzyw została przedstawiona w tabeli. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono poprawność teoretycznych założeń – wyklucza się inny, niż wynikający z zastosowania różnych składów surowcowych oraz temperatur wypalania, wpływ na parametry badanych tworzyw.

Tab. 1. Uproszczony tlenkowy skład molowy badanych tworzyw po wypaleniu.

Tworzywo	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ [% wag.]	$\text{CaO} + \text{MgO}$ [% wag.]	BaO [% wag.]
SzCer_1	6,67	8,46	7,49	4,53
SzCer_2	7,13	7,23	7,25	4,17
SzCer_3	6,69	8,13	7,38	4,43

Przebieg wypalania, lepkość

Pierwszym krokiem było określenie wpływu rodzaju zastosowanych surowców o charakterze topnikowym (skalenie, wollastonit) na temperatury charakterystyczne. Tabela 2 przedstawia wyniki pomiarów przy użyciu mikroskopu wysokotemperaturowego oraz uzyskane poprzez pomiary dylatometryczne temperatury transformacji i mięknięcia.

Tab. 2. Temperatury charakterystyczne badanych tworzyw: DL – pomiary dylatometryczne, HSM – pomiary mikroskopem wysokotemperaturowym.

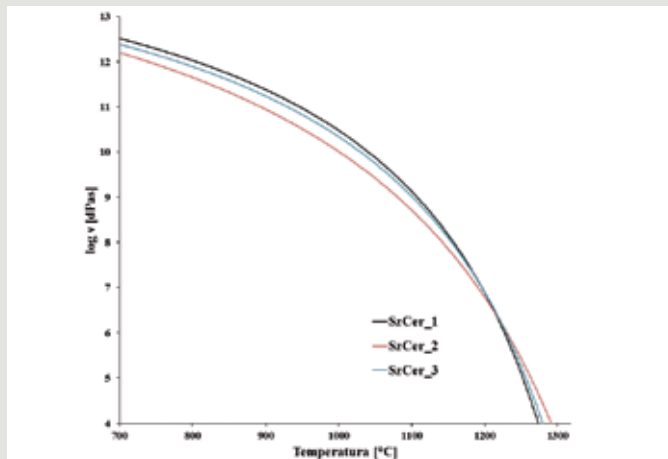
Tworzywo	Transformacji DL	Mięknięcia DL	Kuli HSM	Półkuli HSM	Rozplywu HSM
	Temperatura [°C]				
SzCer_1	565	1020	1241	1262	1291
SzCer_2	500	977	1247	1276	1304
SzCer_3	528	1008	1239	1267	1302

Wyniki badań pokazują, że zestawy różniące się zastosowanymi surowcami charakteryzują się odmiennym przebiegiem wypalania, o czym świadczą różne wartości temperatur charakterystycznych (tabela 2). W przypadku tworzywa SzCer_2 obserwowane są największe odchylenia w stosunku do pozostałych – temperatura transformacji i mięknięcia dylatometrycznego przyjmują mniejsze wartości, natomiast temperatury: kuli, półkuli i rozplywu są większe niż u innych materiałów.

Bazując na pomiarach temperatur charakterystycznych (dylatometr optyczny, mikroskop wysokotemperaturowy), wyznaczono graficzną zależność pomiędzy lepkością a temperaturą. W obliczeniach posłużono się równaniem Vogela-Fulchera-Tammanna (VFT) [14]:

$$\log \eta = A + B / (T - T_0) \quad (1)$$

gdzie A, B i T_0 to stałe. Graficznie równanie VFT przedstawione jest w postaci liniowej zależności $\log \eta$ względem $1/(T - T_0)$, gdzie parametr A jest punktem przecięcia z osią rzędnych, natomiast B określany jest poprzez kąt nachylenia wykresu. T_0 jest stałą empiryczną, która służy do linearyzacji krzywej. Lepkość powstających stopów wyznacza się, przyjmując jako punkty odniesienia wartości temperatur odpowiadających lepkościom: $\eta = 10^{12}$ Pa s – temperatura transformacji; $\eta = 10^{9,25}$ Pa s – temperatura dylatometrycznego mięknięcia



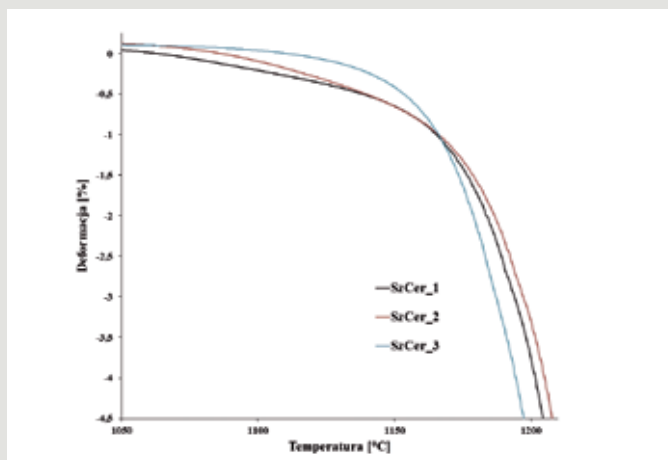
Rys. 1. Przebieg krzywych logarytmu lepkości w funkcji temperatury badanych materiałów.

oraz $\eta = 10^{3,55}$ Pa s – temperatura półkuli [14]. Przebieg krzywych lepkości dla badanych materiałów, wyrażonych jako logarytm z dPa s w funkcji temperatury przedstawia rysunek 1.

Do temperatury około 1210°C największą lepkością charakteryzuje się tworzywo SzCer_1, którego temperatura transformacji przyjmuje największą wartość. Po przekroczeniu tej temperatury największą lepkością odznacza się tworzywo o najwyższych temperaturach: kuli, półkuli, rozplywu. Wzrost temperatury wywołuje dwa skutki: zmniejszenie lepkości oraz zwiększenie udziału fazy ciekłej, co ma istotny wpływ na lepkość w tworzywach, w których występuje faza krystaliczna [15].

Deformacja piroplastyczna

Rysunek 2 przedstawia wykresy zmian deformacji piroplastycznej materiału, czyli ugięcia następującego na skutek sił grawitacji podczas ogrzewania. Materiał o największej lepkości (SzCer_1) ulega deformacji w niższych temperaturach w porównaniu do pozostałych. Bardzo istotny wpływ na zachowanie wyrobu ma ilość oraz pokrój faz krystalizujących podczas obróbki termicznej [17]. Deformacje zachodzące podczas obróbki termicznej materiału są funkcją zarówno jego składu chemicznego i struktury, jak i przebiegu krzywej wypalania [17, 18]. Tworzywo SzCer_3 odznacza się największą odpornością na deformację piroplastyczną do temperatury w zakresie 1165÷1170°C. Powyżej wspomnianej temperatury najmniejsza deformacja występuje w materiale charakteryzującym się – po przekroczeniu 1200°C – największą lepkością.



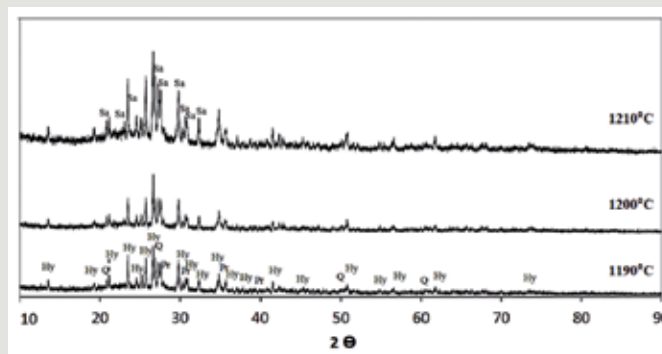
Rys. 2. Przebieg krzywych deformacji piroplastycznej badanych tworzyw.

Analiza fazowa i mikroskopowa

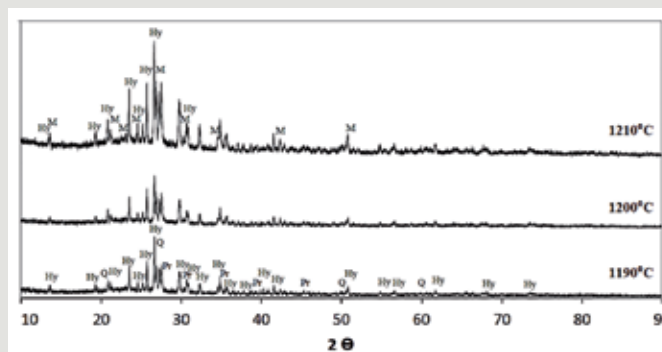
Dyfraktogramy (rysunki 3–5) oraz skład fazowy otrzymanych tworzyw pokazują zmienność w zależności od zastosowanych surowców (tabela 3). W przypadku tworzyw SzCer_1 i SzCer_2 stwierdzono wpływ warunków obróbki termicznej na skład fazowy. Niezależnie od zmiennych, w każdym tworzywie występuje skaień barowy hyalofan (K, Ba) $[Al(Si,Al)Si_2O_8]$ z grupy tektokrzemianów.

Tab. 3. Skład fazowy badanych tworzyw szklano-krystalicznych.

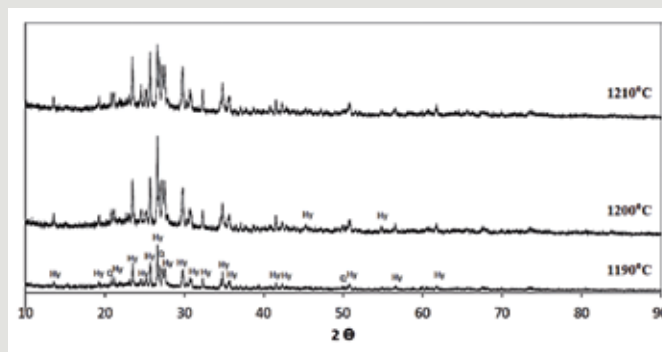
Tworzywo	1190 °C	1200 °C	1210 °C
	Fazy krystaliczne		
SzCer_1	hyalofan kwarc protoenstatyt	hyalofan kwarc protoenstatyt	hyalofan sanidyn
SzCer_2	hyalofan kwarc protoenstatyt	hyalofan kwarc	hyalofan mikroklin
SzCer_3	hyalofan kwarc	hyalofan kwarc	hyalofan kwarc



Rys. 3. Dyfraktogramy rentgenowskie tworzywa SzCer_1: Hy – hyalofan, Q – kwarc, Pr – protoenstatyt, Sa – sanidyn.



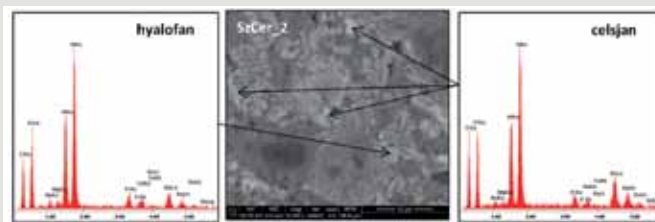
Rys. 4. Dyfraktogramy rentgenowskie tworzywa SzCer_2: Hy – hyalofan, Q – kwarc, Pr – protoenstatyt, M – mikroklin.



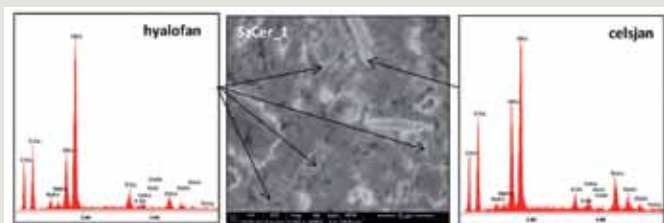
Rys. 5. Dyfraktogramy rentgenowskie tworzywa SzCer_3: Hy – hyalofan, Q – kwarc.



Rys. 6. Obrazy SEM-EDS tworzywa SzCer_1 wypalonego w temperaturze 1190 °C.



Rys. 11. Obrazy SEM-EDS tworzywa SzCer_2 wypalonego w temperaturze 1210 °C.



Rys. 7. Obrazy SEM-EDS tworzywa SzCer_1 wypalonego w temperaturze 1200 °C.



Rys. 12. Obrazy SEM-EDS tworzywa SzCer_3 wypalonego w temperaturze 1190 °C.



Rys. 8. Obrazy SEM-EDS tworzywa SzCer_1 wypalonego w temperaturze 1210 °C.



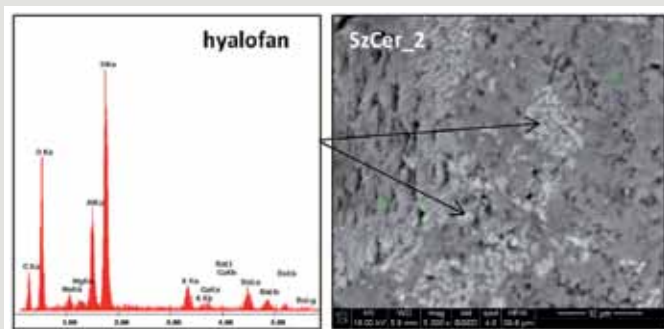
Rys. 13. Obrazy SEM-EDS tworzywa SzCer_3 wypalonego w temperaturze 1200 °C.



Rys. 9. Obrazy SEM-EDS tworzywa SzCer_2 wypalonego w temperaturze 1190 °C.



Rys. 14. Obrazy SEM-EDS tworzywa SzCer_3 wypalonego w temperaturze 1210 °C.



Rys. 10. Obrazy SEM-EDS tworzywa SzCer_2 wypalonego w temperaturze 1200 °C.

Obecność kwarcu może wynikać z kilku powodów. Dopuszcza się niską aktywność topienia tlenku baru – w układzie nie powstają niskotopliwe eutektyki $\text{SiO}_2\text{-BaO-Na}_2\text{O}$ oraz $\text{SiO}_2\text{-BaO-K}_2\text{O}$, które spowodowałyby utworzenie fazy ciekłej w niskich temperaturach [16]. Powodem może być również zastosowanie niskich temperatur wypalania – znacznie niższych od temperatury 1250°C , w której BaO zwiększa swoją siłę topnienia. Również wysoka lepkość stopu – hamująca procesy dyfuzji – wpływa na powstawanie lokalnych przesyceń stopu w krzemionkę i spowolnienie rozpuszczania ziaren kwarcu.

Dla dwóch materiałów wykryto również protoenstatyt krystalizujący w układzie dwuskładnikowym $\text{SiO}_2\text{-MgO}$. Zastosowanie

najwyższej temperatury wypalania – w przypadku tych tworzyw – wywołuje krystalizację skalenia potasowego, przy czym w zależności od surowców występuje on w odmiennych strukturach: mikroklin – odmiana o największym stopniu uporządkowania strukturalnego oraz sanidyn – najmniej uporządkowana odmiana.

Wszystkie otrzymane tworzywa charakteryzowały się obecnością fazy szklistej, o czym świadczą: podniesione tło widoczne na diagramach fazowych (rysunki 3–5) oraz zdjęcia z mikroskopu skaningowego.

Obrazy mikrostruktur (rysunki 6–14) wykonane przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego pokazują różnice wynikające również z zastosowania odmiennych składów surowcowych, jak i warunków obróbki termicznej.

Wyniki analizy EDS różnią się od uzyskanych z wykorzystaniem dyfraktometru rentgenowskiego. Oprócz hyalofanu zidentyfikowano również fazę krystaliczną o składzie chemicznym zbliżonym do składu chemicznego skalenia barowego celsjanu, która nie została wykryta w badaniach rentgenostrukturalnych. Kryształy te muszą występować w ilości mniejszej niż próg wykrywalności i/lub refleksy pochodzące od tej fazy są zakryte przez podniesione tło na rentgenogramach. Zróżnicowany pokrój kryształów hyalofanu wskazuje na obecność dwóch mechanizmów krystalizacji: dendrytycznego oraz kierunkowego.

Na obrazach mikrostruktury próbek SzCer_3 obserwuje się

wzrost rozmiarów kryształów i ilości fazy krystalicznej następujący ze zwiększaniem temperatury wypału, co jest szczególnie widoczne w przypadku kryształów hyalofanu. Na obrazach mikrostruktur wszystkich tworzyw widoczne są kryształy będące produktami krystalizacji zachodzącej podczas procesów topnienia i chłodzenia, o czym świadczy szeroki zakres ich rozmiarów i stopnia krystalizacji. Dla próbki SzCer_2 zastosowanie temperatury wypalania 1200°C skutkuje otrzymaniem tworzywa odmiennego od pozostałych pod względem pokroju kryształów. W tej temperaturze obserwuje się jednak również charakterystyczne skupisko kryształów hyalofanu obecne także w materiale SzCer_3 wypalonym w temperaturze 1190°C.

Parametry powierzchniowe tworzyw szklano-krystalicznych

W tabeli 5 zestawiono wyniki pomiarów gładkości, połysku i białości.

Zastosowanie konfokalnego mikroskopu skaningowego umożliwiło określenie gładkości powierzchni poprzez parametr R_a oznaczający średnie arytmetyczne odchylenie profilu chropowatości. Dla badanych tworzyw mieści się on w zakresie 0,991±1,709 μm . Największe wartości przyjmuje dla środkowej temperatury wypalania, natomiast najgładszą powierzchnią odznacza się tworzywo SzCer_3 (niezależnie od temperatury wypalania).

Niewątpliwym wpływem na gładkość powierzchni ma lepkość fazy ciekłej powstającej podczas wypalania, większa lepkość utrudnia wygładzanie powierzchni, a w odpowiednich temperaturach umożliwia otrzymanie dużej ilości kryształów o małych rozmiarach. Natomiast mniejsza lepkość ułatwia uzyskanie kryształów o dużych rozmiarach. Sam fakt występującej na powierzchni krystalizacji nie powoduje od razu wzrostu chropowatości powierzchni, istotnym parametrem jest morfologia kryształów oraz ich wysunięcie ponad powierzchnię [19]. Do niepełnego wygładzenia powierzchni podczas wypalania mogą również przyczyniać się gazowe produkty powstające w wyniku rozkładu składników wyjściowych, ponieważ w masach nie zastosowano fryt.

Połysk badanych tworzyw mieści się w zakresie 10,79÷19,37%. Powierzchnie materiałów odznaczają się wysokim stopniem białości, określanym poprzez parametr L^* , który przyjmuje wartości pomiędzy 85,30 a 88,42. Niewielkie wartości parametrów a^* i b^* oznaczają tendencję do achromatyczności.

Nie znaleziono ścisłej zależności wiążącej badane parametry z różnicami w składzie surowcowym ani też z temperaturami wypalania.

Tab. 5. Chropowatość, połysk (60°) i białość (L^* , a^* , b^*) badanych tworzyw.

Tworzywo	Temp. wypalania [°C]	R_a [μm]	Połysk [%]	Białość		
				L^*	a^*	b^*
SzCer_1	1190	1,149±0,139	10,71±1,20	87,90	-0,14	6,57
	1200	1,624±0,152	13,61±0,53	87,77	-0,04	6,93
	1210	1,150±0,098	14,80±1,14	87,43	-0,13	6,92
SzCer_2	1190	1,394±0,112	13,25±0,57	85,30	0,69	8,11
	1200	1,709±0,180	11,69±0,91	85,37	0,77	8,18
	1210	1,402±0,203	11,99±0,91	84,51	0,79	8,03
SzCer_3	1190	0,991±0,100	12,97±1,09	87,03	0,01	7,16
	1200	1,471±0,071	12,44±0,74	85,70	-0,01	7,02
	1210	1,065±0,099	19,37±0,47	88,42	-0,20	6,46

Parametry mechaniczne po wypaleniu

Tabela 6 przedstawia wyniki pomiarów wytrzymałości mechanicznej na zginanie po wypaleniu. Obecne w otrzymanych tworzywach fazy krystaliczne wzmacniają je, sprawiając, że wszystkie odznaczają się wysoką wytrzymałością na zginanie, przekraczającą 55 MPa.

Tab. 6. Wytrzymałość na zginanie po wypaleniu badanych tworzyw.

Tworzywo	1190 °C	1200 °C	1210 °C
	σ [MPa]		
SzCer_1	60,3±4,3	63,6±3,7	60,8±5,2
SzCer_2	57,8±4,0	58,5±2,6	60,3±2,7
SzCer_3	61,1±3,6	66,0±4,2	60,0±9,6

WNIOSKI

Poniżej przedstawiono główne wnioski z przeprowadzonych badań.

1. Zastosowanie różnych surowców (skaleni oraz CaCO_3) w poszczególnych składach powoduje wyraźne zmiany w przebiegu procesu obróbki termicznej tworzyw.
2. Podobne zjawisko zaobserwowano w przebiegu krzywych zależności logarytmu lepkości fazy szklistej powstającej podczas wypalania od temperatury, ponadto zaznacza się również wpływ na deformacje piroplastyczne.
3. Zarówno surowce, jak i temperatura wypalania wpływają w znaczący sposób na skład fazowy i mikrostrukturę materiałów. Niezależnie od temperatury i zastosowanych surowców w układzie $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-CaO-MgO-BaO}$ obecność tlenku baru powoduje wystąpienie skalenia barowego hyalofanu.
4. Analiza EDS wykazała obecność niewykrytych w analizie rentgenograficznej kryształów celsjanu.
5. W przypadku badań gładkości, połysku, białości oraz wytrzymałości na zginanie po wypaleniu nie można przypisać ścisłej zależności tych parametrów względem zmiennych.
6. Uzyskane materiały szklano-krystaliczne charakteryzują się średnim odchyleniem profilu chropowatości na poziomie 0,991±1,709 μm .
7. Powierzchnia badanych tworzyw szklano-krystalicznych z układu $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-CaO-MgO-BaO}$ jest matowa oraz odznacza się wysokim stopniem białości.
8. Wytrzymałość mechaniczna na zginanie po wypaleniu otrzymanych materiałów przekracza 55 MPa.

LITERATURA

- [1] W. Holand, G.H. Beall (2012), *Glass ceramic technology*. 2nd ed. London: Wiley, ISBN 978-0-470-48787-7
- [2] T. Manfredini, G.C. Pellacani, J.M. Rincon (1997), *Glass-ceramic materials. Fundamentals and applications*. Modena: Mucchi Editore, ISBN-10: 887000287X
- [3] D.R. Eppler, R.A. Eppler (2000), *Glazes and Glass Coatings*, The American Ceramic Society, Westerville, Ohio
- [4] R.K. Brow (1993), *Inorganic glasses and glass-ceramics chapter 6 in characterization of ceramics*, Stoneham: Butterworth-Heinemann, 103–118
- [5] I. Atkinson, M.E. Smith, M. Zaharescu (2012), *Examining correlations between composition, structure and properties in zircon-containing raw glazes*, "Ceram. Int.", 38, 1827–1833
- [6] W. Mozgawa, M. Sitarz, M. Rokita (1999), *Spectroscopic studies of different aluminosilicate structures*, "J. Mol. Struct.", 251–257, 511–512.
- [7] H.A. Seger, *The Collected Writings of Hermann August Seger*, vol. II, Chemical Publishing, New York, 1902, 557
- [8] Z. Xiao, J. Cheng, H. Wu (2012), *Effect of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ratio on the viscosity and workability of high-alumina soda-lime-silicate glasses*, "J. Chin. Ceram. Soc.", 40 (7), 1001–1007
- [9] M. Ahmed, A. Earl (2002), *Characterizing glaze melting behaviour via HSM Hot Stage Microscopy*, "Am. Ceram. Soc. Bull.", 81(3), 47–51
- [10] J. Partyka, M. Sitarz, M. Leśniak, K. Gasek, P. Jelen (2015), *The effect of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio on the structure and microstructure of the glazes from $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$ system*, "Spectrochim. Acta Part A", 134, 621–630
- [11] L. Lambrinou, O. Van der Bies (2007), *Study of the devitrification behaviour of a barium magnesium aluminosilicate glass-ceramic*, "J. Eur. Ceram. Soc.", 27, 1805–1809
- [12] M. Szumera (2013), *Charakterystyka wybranych metod termicznych*. 2nd ed., „LAB Laboratoria, Aparatura, Badania”, 18 (1), 24–33
- [13] M. Szumera (2014), *The structural role of manganese ions in soil active silicate-phosphate glasses*, "Spectrochim. Acta Part A", 129, 602
- [14] P. Hrma (2008), *Arrhenius model for high-temperature glass-viscosity with a constant pre-exponential factor*, "J. Non-Cryst. Solids", 354, 1962–1968
- [15] J. Martin-Marquez, J.Ma. Rincon, M. Romero (2010), *Mullite development on firing in porcelain stoneware bodies*, "J. Eur. Ceram. Soc.", 30, 1599–1607
- [16] J. Partyka (2015), *Effect of BaO ratio on the structure of glass-ceramic composite materials from the $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-CaO}$ system*, "Ceram. Int.", 41, 9337–9343
- [17] D.Y. Tunçel, E. Özel (2012), *Evaluation of pyroplastic deformation in sanitaryware porcelain bodies*, "Ceram. Int.", 38, 1399–1407
- [18] F. Porte, R. Brydson, B. Rand, F.L. Riley (2004), *Creep viscosity of vitreous china*, "J. Am. Ceram. Soc.", 87 (5), 923–928
- [19] M. Sheikhattar, H. Attar, S. Sharafi, W.M. Carty (2016), *Influence of surface crystallinity on the surface roughness of different ceramic glazes*, "Materials Characterization", 118, 570–574