

Płytki ceramiczne

Badania mikroskopowe tekstur w odniesieniu do wytrzymałości na zginanie

SŁOWA KLUCZOWE

wentylacja, wentylacja mechaniczna z ceramicznym odzyskiem ciepła, zmiany środowiskowe, zapylenie, stężenie CO₂, komfort

KEY WORDS

ventilation, mechanical ventilation with ceramic heat recovery, environmental changes, dust, CO₂ concentration, comfort

STRESZCZENIE

Płytki gresowe są wytwarzane głównie z glinki kaolinowej, kwarcu i skaleni. Wiele właściwości technicznych, w tym odporność na zginanie, są związane z teksturą materiału w skali mikroskopowej. Najważniejszymi cechami są: zawartość, rozmiar i kształt różnych ziaren, w tym większych ziaren kwarcu, kryształów mullitu, fazy amorficznej bogatej w krzemionkę i porowatości. Zrozumienie zależności pomiędzy mikrostrukturą a odpornością na zginanie może prowadzić do opracowania efektywniejszych metod wytwarzania cieńszych płytek o większych wymiarach.

SUMMARY

Porcelain tiles are sintered ceramic material made mainly from ball clays, quartz and feldspars. Many technical features, including bending strength, are related to the microtexture of porcelain stoneware. Most important features are content, size and shape of different grains. These include large particles of filler (quartz), mullite crystals, a silica-rich amorphous phase and porosity. The understanding of the relationship between the microstructure and the bending strength of porcelain stoneware can lead to the development the manufacturing of thinner tiles with higher dimensions.

Arkadiusz Gąsiński,
Agnieszka Ducka,
Paulina Tymowicz-Grzyb,
Jacek Kamiński
Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut
Ceramiki i Materiałów Budowlanych

WSTĘP

W artykule przedstawiono wybrane zależności pomiędzy wielkością i kształtem ziaren i porów czerepu ceramicznego a wytrzymałością na zginanie płytek ceramicznych, otrzymywanych klasyczną metodą prasowania i metodą ciągłego prasowania. Badania te mają znaczenie szczególnie dla uzyskiwania wielkoformatowych wyrobów cienkościennych i ceramiki porcelanowej [1].

Ceramiczne wyroby cienkościennie są produktami, które budzą zainteresowanie wśród producentów i klientów. Znalezienie zależności pomiędzy składem surowcowym i cechami teksturalnymi, takimi jak wielkość ziaren i kształt ziaren (wydłużenie), średnice D₅₀ i D₉₀, może pozwolić na opracowaniu płytek cienkich o wzmocnionych parametrach wytrzymałości na zginanie.

METODYKA BADAŃ

Do badań wybrano płytki szklawione o niskiej nasiąkliwości wodnej E≤0,5 % (należące do grupy B1a). Badania wytrzymałości na zginanie wykonano wg metody trzypunktowej opisanej w normie PN-EN ISO 10545-4:2019-04 Płytki i płyty ceramiczne. Część 4 – Oznaczanie odporności na zginanie i siły łamiącej.

Analizę składu mineralnego próbki wykonano metodą dyfrakcji rentgenowskiej w układzie Bragg-Brentano, na dyfraktometrze Bruker-AXS D8 DAVINCI, wyposażonym w lampę z anodą miedzianą. Identyfikacji faz dokonano poprzez porównanie zarejestrowanych dyfraktogramów z wzorcami znajdującymi się w bazie ICDD PDF-2 i PDF-4+ 2016, przy użyciu programu DIFFRACplus EVA-SEARCH. Ilościową analizę rentgenowską przeprowadzono metodą Rietvel-

da w programie Topas v5.0, w oparciu o opublikowane struktury krystaliczne (COD oraz PDF+ 2016 w tym ICSD). Aby umożliwić obserwację zmian tekstury płytek, od powierzchni w głąb masy, przygotowano przekroje próbek, poprzez wycięcie próbek o wymiarach 10 x 10 mm. Tak przygotowane fragmenty (w przekroju prostokątnym do powierzchni płytek) zostały zainkludowane w żywicy termoutwardzalnej, następnie zeszlifowane i polerowane pastami diamentowymi o malejącej gradacji ziaren (9 μm, 3 μm i 1 μm). Otrzymane próbki pokryto materiałem przewodzącym (węglem o grubości ok. 25 nm w napylarce Leica EM SCD500).

Badania mikroskopowe przeprowadzono przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego z emisją polową firmy FEI, model Nova NanoSEM 200. Obrazowanie mikrostruktury wykonano w warunkach wysokiej próżni, przy napięciu wzbudzającym 10 kV, z zastosowaniem detektora vCD (obrazowanie elektronami wstecznie rozproszonymi BSE – *backscattered electrons*, dające informację o zróżnicowaniu składu chemicznego). Analizę EDS (bezwzorcową) wykonano z zastosowaniem detektora Octane Elect firmy EDAX. Wykonano mapowanie (obrazy dokumentujące stężenie wybranych pierwiastków na powierzchni przekroju) w trybie Multi Stage (mapowanie średnio około 100 obszarów z zachowaniem wspólnego fragmentu dla sąsiadujących obrazów).

Uzyskane obrazy zostały przeanalizowane przy wykorzystaniu oprogramowania ImageJ [2] i następujących skryptów:

- skrypt do odczytywania położenia zdjęć (autorstwo własne) – język Jython;
- skrypt do łączenia zdjęć [3], wraz ze skryptem do automatyczne-

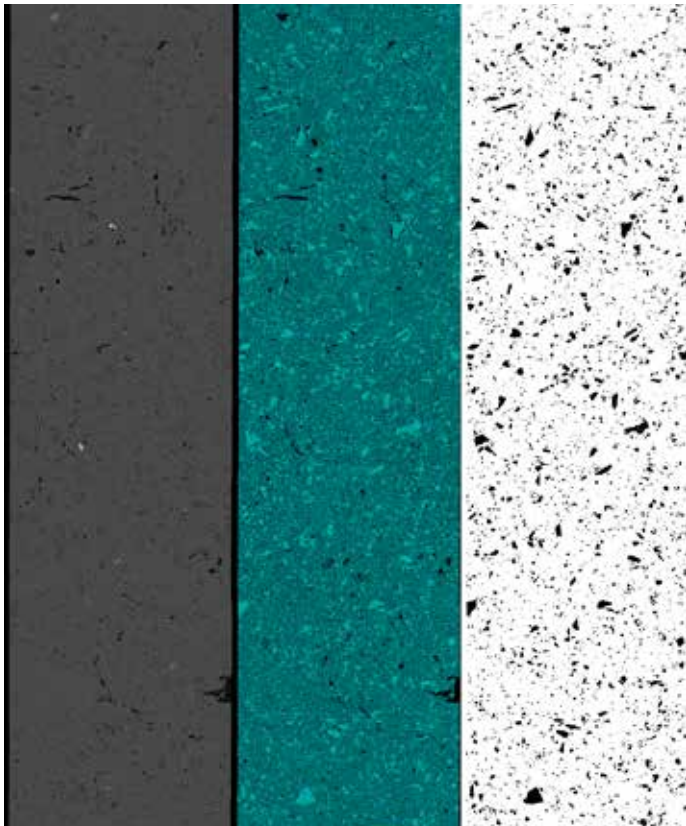
- go łączenia serii zdjęć (autorstwo własne, język Jython);
- skrypt GrainSizeTools do oceny wielkości ziaren [4], zmodyfikowany do potrzeb pracy i automatycznej analizy ziarnowej metodą Sałtykowa;
- szereg skryptów własnych do analizy wyników opartych na języku Python i bazach Pandas i Matplotlib.

Otrzymane połączone obrazy zostały poddane automatycznej analizie. Skrypty autorstwa własnego pozwoliły na automatyczne przekształcenie poszczególnych map pierwiastków do postaci binarnej (czarno-białej, gdzie wartość piksela 255 – czarny, oznaczała obecność danej fazy, piksel 0 – biały to inne fazy lub szkliwo; rys. 1). Rozpoznanie głównych faz pozwoliło na uzyskanie informacji o teksturze, w szczególności o wielkości i wydłużeniu ziaren poszczególnych faz (oczywiście tylko tych, które można wyodrębnić z matrycy ceramicznej). Można także wnioskować o kształcie ziaren poszczególnych faz, np. współczynnika okrągłości, obwodzie, średnicy Fereta czy wskaźniku wydłużenia. Dla każdej próbki uzyskano informacje o ponad milionie obiektów (ziaren). Faza szklista obecna w próbkach stanowiła matrycę dla faz krystalicznych i nie była poddawana analizie kształtu i wielkości.

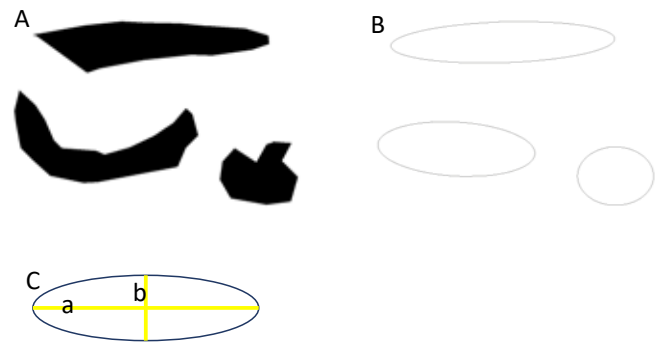
Metodykę wykonanych analiz zaprezentowano na rys. 2. Dokonano zamiany kształtu ziarna na najlepiej dopasowaną do niego elipsę. Elipsa ta ma taką samą powierzchnię, orientację i ten sam punkt centralny, liczony jako średnia współrzędnych x i y dla wszystkich pikseli. Dzięki temu było możliwe obliczenie wskaźnika wydłużenia ziaren, mierzonego jako iloraz długości półosi wielkiej do półosi małej. Współczynnik okrągłości wyznaczono jako:

$$\text{współczynnik okrągłości} = \frac{(4 \times \text{Area})}{(\pi \times [\text{Major axis}]^2)}$$

gdzie „Area” to powierzchnia przekroju ziarna a „Major axis” to półoś wielka elipsy (a) opisanej na przekroju ziarna.



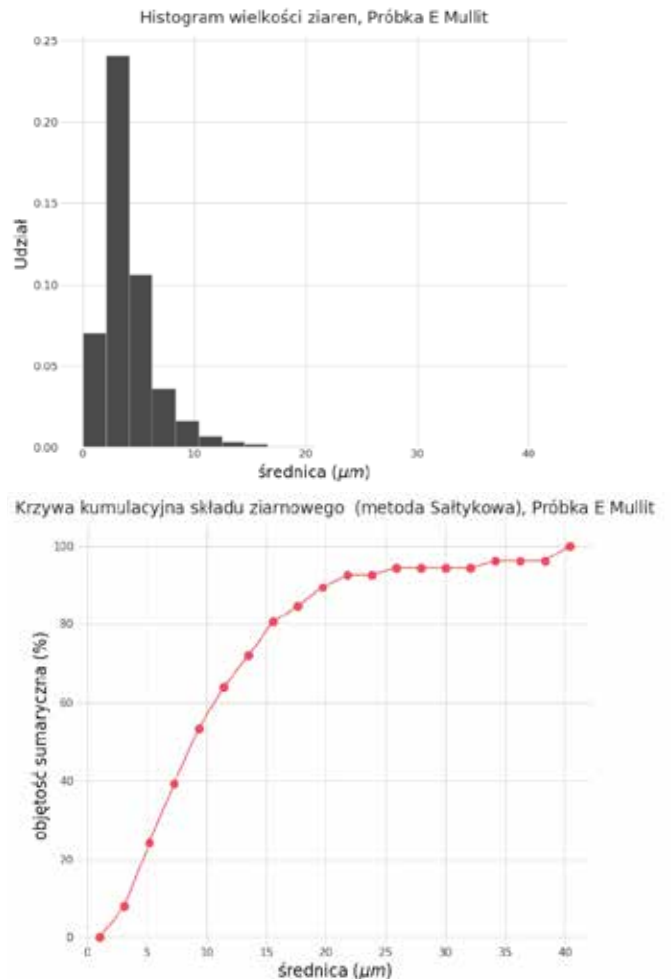
Rys. 1. Połączone obrazy BSE (z lewej), mapa Si (w środku), obraz binarny dla kwarcu (z prawej).



$$\text{Wydłużenie (AR)} = a/b$$

Rys. 2. Metodyka badań kształtu i orientacji ziaren mineralnych. A – oryginalny obraz ziarna na powierzchni płytki cienkiej. B – dopasowanie elipsy o tej samej powierzchni i orientacji jak ziarno. C – obliczenie wskaźnika wydłużenia – iloraz półosi wielkiej do półosi małej.

Ponadto powierzchnia obszaru zajmowanego przez dane ziarno umożliwiła przyznanie ziarnu średnicy zastępczej, obliczanej jako średnica koła o takiej samej powierzchni, jak dane ziarno. Analizę stereologiczną przeprowadzono przy zastosowaniu metody Sałtykowa, która jest podstawową metodą służącą do określania średniej liczby NA płaskich ziaren na 1 mm² powierzchni. Metoda ta została użyta w skrypcie GrainSizeTools i umożliwiła określenie krzywej kumulacyjnej uziarnienia i średnic zastępczych D₅₀ i D₉₀ dla poszczególnych faz w badanych próbkach (rys. 3).



Rys. 3. Przykładowa krzywa uziarnienia i histogram uzyskany z analizy obrazu.

WYNIKI BADAŃ

Badania przeprowadzono na 9. próbkach otrzymywanych klasyczną metodą prasowania (próbki oznaczone symbolami A-I) i 9. próbkach otrzymywanych metodą ciągłego prasowania („continua”, próbki oznaczone symbolami 1–9).

Badania rentgenowskie dyfrakcyjne wykazały, że głównymi składnikami krystalicznymi próbek są kwarc, mulit i albit (tab. 1). Badania mikroskopowe wykazały, że próbki prasowane metodą tradycyjną zawierają więcej faz krystalicznych (ok. 40-50% obj.), natomiast w próbkach z linii „continua” zawartość faz krystalicznych jest niższa (ok. 30-35%). Ponadto w próbkach z linii „continua” wyraźnie niższa jest zawartość kwarcu, natomiast wyższa skaleni (albitu). Zawartości mullitu (na obrazach widoczny jako faza wysokoglinowa) mieszczą się w podobnym zakresie dla obydwu serii.

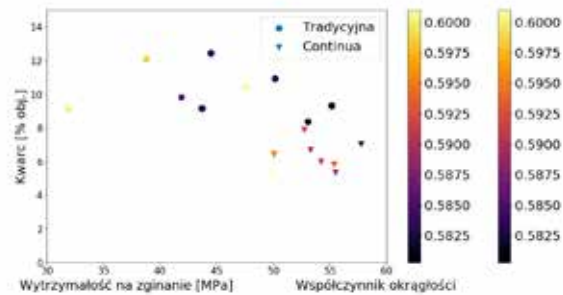
Średnice zastępcze D_{50} różnią się wyraźnie dla mullitu, będąc wyraźnie niższe dla próbek z serii „continua” (1–9). Podobna tendencja, choć nieco mniej wyraźna, jest obserwowana dla ziaren kwarcu. Z kolei ziarna albitu są podobnej wielkości dla obydwu serii próbek. Nieco większe różnice obserwowane są dla średnicy D_{90} (tab. 1). Niemal dla każdej fazy, poza albitem, wartości te są wyraźnie niższe dla próbek z serii „continua”.

Próbka	Mullit		Albit		Kwarc	
	D_{50} (μm)	D_{90} (μm)	D_{50} (μm)	D_{90} (μm)	D_{50} (μm)	D_{90} (μm)
1	7,83	16,92	29,50	65,42	19,79	55,49
2	7,71	21,55	21,91	49,59	21,50	63,69
3	8,05	21,57	20,64	40,58	20,00	50,97
4	8,81	22,70	33,19	56,12	23,09	49,88
5	14,54	38,44	22,73	41,26	25,82	51,36
6	17,02	50,41	25,30	44,62	25,46	51,95
7	17,07	47,26	21,65	51,73	25,14	42,53
8	19,21	40,34	20,34	45,60	22,99	43,47
9	17,99	49,12	17,20	32,86	22,38	43,45
A	7,53	25,90	20,30	53,56	17,99	49,37
B	7,49	27,19	25,26	46,95	20,16	55,82
C	7,71	52,59	22,28	59,50	19,20	52,75
D	6,72	18,28	24,11	54,69	16,82	39,95
E	8,82	20,06	30,14	65,56	20,31	61,74
F	7,93	17,58	25,55	65,18	20,99	50,56
G	8,62	45,85	25,99	54,72	21,52	57,49
H	7,56	17,30	26,50	48,76	20,40	36,72
I	7,72	18,74	25,82	54,54	18,72	38,93

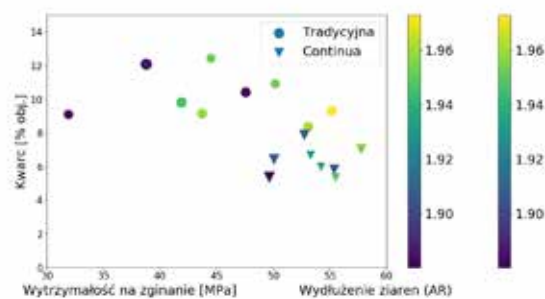
Tab. 1. Wielkość średnic zastępczych D_{50} i D_{90} dla poszczególnych faz.

Analiza ziaren kwarcu pozwoliła zaobserwować, że dla próbek z serii „continua”, zarówno udział tych faz, jak i wielkości ziarna D_{50} i D_{90} są wyraźnie niższe w porównaniu do próbek z serii tradycyjnej (rys. 4 i 5). Szczególnie duże znaczenia ma parametr D_{90} , którego wyższe wartości korelują się z niższymi wartościami wytrzymałości na zginanie. Jest to zauważalne dla każdej serii z osobna. Rozpatrując wydłużenie ziarna i zaokrąglenie, bardzo wyraźnie, szczególnie dla kwarcu, zaznacza się zwiększenie wytrzymałości na zginanie wraz ze zwiększeniem wydłużenia ziarna. Z uwagi na niewielką zmienność parametrów D_{50} i D_{90} dla albitu, trudno ocenić wpływ tego parametru na właściwości mechaniczne materiału (rys. 8 i 9). Można stwierdzić jedynie nieco wyższą zawartość albitu w serii próbek „con-

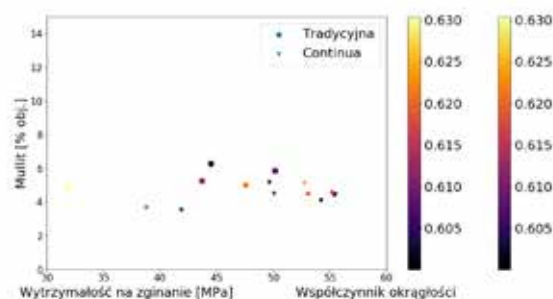
tinua”, co może się wiązać z większą zawartością fazy szklistej w tych próbkach. W przypadku mullitu najbardziej widoczny jest wpływ wielkości ziarna – próbki z serii „continua” zawierają drobniejsze frakcje (rys. 6 i 7). Dla porowatości zależność jest bardzo prosta – im większa porowatość i większa średnica porów, tym niższa wytrzymałość na zginanie (rys. 10). Wyraźnie niższa jest porowatość próbek płytek prasowanych metodą ciągłą.



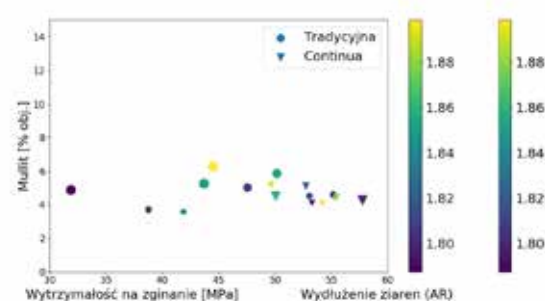
Rys. 4. Zależność wytrzymałości na zginanie od zawartości kwarcu i średnicy zastępczej D_{50} oraz współczynnika okrągłości. Powierzchnia znacznika jest proporcjonalna do średnicy (D_{50} lub D_{90} na kolejnych obrazach).



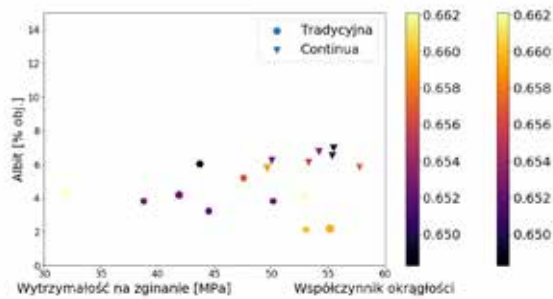
Rys. 5. Zależność wytrzymałości na zginanie od zawartości kwarcu i średnicy zastępczej D_{90} oraz średniego wydłużenia ziarna (AR).



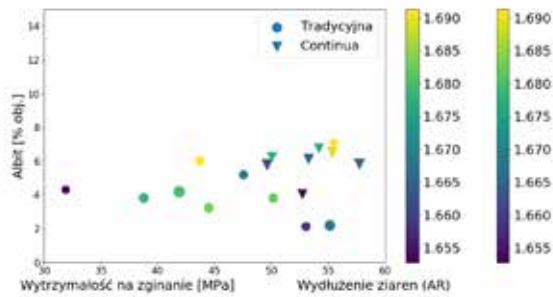
Rys. 6. Zależność wytrzymałości na zginanie od zawartości mullitu i średnicy zastępczej D_{50} oraz współczynnika okrągłości.



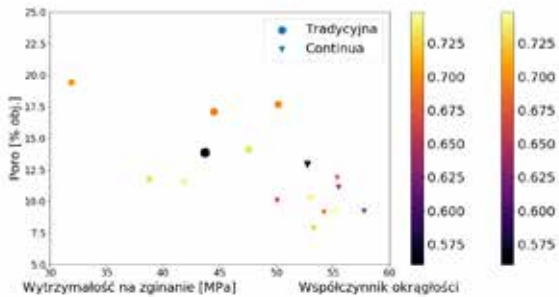
Rys. 7. Zależność wytrzymałości na zginanie od zawartości mullitu i średnicy zastępczej D_{90} oraz średniego wydłużenia ziarna (AR).



Rys. 8. Zależność wytrzymałości na zginanie od zawartości albitu i średnicy zastępczej D_{50} oraz współczynnika okrągłości.



Rys. 9. Zależność wytrzymałości na zginanie od zawartości albitu i średnicy zastępczej D_{50} oraz średniego wydłużenia ziarna (AR).



Rys. 10. Zależność wytrzymałości na zginanie od porowatości (symbol Poro) i średnicy zastępczej D_{50} porów oraz współczynnika okrągłości porów.

PODSUMOWANIE

Do przeprowadzenia badań zastosowano analizy obrazu, oparte w znacznej mierze na zautomatyzowanych procedurach. Było to możliwe dzięki zastosowaniu otwartego oprogramowania i własnych autorskich skryptów.

Podsumowując wpływ tekstury poszczególnych ziaren, można stwierdzić, że generalnie wyższe wytrzymałości charakteryzują płytki uzyskiwane metodą prasowania ciągłego. Analiza tekstury próbki ujawniła, że nie sama metoda prasowania jest tu decydująca, bardzo ważną rolę odgrywają też składniki surowcowe. Zatem dla zwiększenia wytrzymałości płytki na zginanie korzystne jest:

- zastosowanie mniejszej zawartości surowców krzemionkowych (kwarcu), równocześnie stosowanie ich w drobniejszej frakcji i przy większym zróżnicowaniu morfologicznym, szczególnie zapewniając ziarna o kształcie bardziej wydłużonym,
- zastosowanie drobniejszej frakcji surowca kaolinowego, co przełoży się na obecność w produkcie drobniejszych kryształów mullitu,
- zastosowanie większej ilości surowców topnikowych (skaleni).

Literatura:

- [1] Romero M., Perez M. J. (2015). Relation between the microstructure and technological properties of porcelain stoneware. A review. *Materiales de Construction* 65(320), 1-16
- [2] Schindelin, J., Arganda-Carreras, I., Frise, E., Kaynig, V., Longair, M., Pietzsch, T., ... Cardona, A. (2012). Fiji: an open-source platform for biological-image analysis. *Nature Methods*, 9(7), 676–682
- [3] Preibisch S., Saalfeld S., Tomancak P. (2009). (Globally optimal stitching of tiled 3D microscopic image acquisitions", *Bioinformatics*, 25(11):1463-1465
- [4] Lopez-Sanchez Marco A. (2018). GrainSizeTools: a Python script for grain size analysis and paleopiezometry based on grain size. *Journal of Open Source Software*, 3(30), 863