

Badania procesu spiekania aragonitu i kalcytu w obecności fluorku litu

DR INŻ. ZBIGNIEW JAEGERMANN, DR INŻ. PIOTR SZTERNER,
MGR PAULINA TYMOWICZ-GRZYB, DR INŻ. MILENA PIĄTEK

ODDZIAŁ CERAMIKI I BETONÓW, INSTYTUT CERAMIKI I MATERIAŁÓW BUDOWLANYCH,
UL. POSTĘPU 9, 02-676 WARSZAWA

WPROWADZENIE

Kiedy węglan wapnia (CaCO_3) rozkłada się podczas ogrzewania, ciśnienia równowagowe CO_2 osiągają ciśnienie cząstkowe CO_2 w powietrzu (300 Pa) w temperaturze 520°C , a ciśnienie atmosferyczne (100 kPa) w temperaturze 890°C . Dlatego próby spiekania CaCO_3 prowadzono na ogół w warunkach wysokiego ciśnienia lub przez spiekanie w temperaturach ograniczonych przez ciśnienia równowagowe. Na przykład, aby otrzymać gęste i przezroczyste, syntetyczne kamienie półszlachetne, zastosowano metodę prasowania proszku węglanu wapnia na gorąco w temperaturze $600\text{--}650^\circ\text{C}$ pod ciśnieniem $58\text{--}65\text{ MPa}$ [1].

Do wytwarzania spieków CaCO_3 zawierających 6% magnezytu (MgCO_3) stosowano prasę do formowania izostatycznego na gorąco (HIP). Wstępnie wypaloną kształtkę umieszczano w mieszaninie proszków tlenku glinu i węglanu wapnia i spiekano w temperaturze 1000°C lub 1100°C pod ciśnieniem $2\text{--}200\text{ MPa}$ [2].

Syntetyczne materiały węglanowe otrzymywano również metodą bezciśnieniowego spiekania CaCO_3 domieszkowanego solami metali alkalicznych.

Już w początku lat 90. Urabe i inni [3] prowadzili badania wpływu różnych dodatków (LiF , Li_3PO_4 , NaCl , Na_2CO_3) na bezciśnieniowe spiekanie węglanu wapnia o czystości 99%. Wszystkie dodatki, a szczególnie LiF , aktywowały proces spiekania CaCO_3 poniżej temperatury rozkładu. Z przytoczonej pracy wynika, że CaCO_3 z dodatkiem LiF w ilości 5% wag. może być spiekany już w temperaturze ok. 500°C . Mikrostruktura powstałego materiału była bardzo zbliżona do materiałów ceramicznych spiekanych z udziałem fazy ciekłej. Skurczliwość wypalania wynosiła 19%, a gęstość pozorna materiału $2,24\text{ g/cm}^3$.

Tetard i inni [4] badali spiekanie CaCO_3 z dodatkiem Li_2CO_3 . Określili oni punkt eutektyczny $\text{CaCO}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3$ na 662°C . W tej temperaturze prowadzili spiekanie ciśnieniowe (10 MPa) i uzyskali gęstość materiału 96% gęstości teoretycznej (przy spiekaniu bezciśnieniowym osiągnęli 94%). Badali także spiekanie CaCO_3 z fazą ciekłą w temperaturach wyższych niż 662°C , które prowadzi do rozkładu CaCO_3 i pęcznienia (rozszerzenia się) materiału. Ocenili także, że spiekanie w atmosferze CO_2 daje gorsze rezultaty niż w powietrzu.

Ci sami autorzy [5] zajmowali się procesem spiekania CaCO_3

SŁOWA KLUCZOWE

aragonit, kalcyt, fluorek litu, spiekanie, badania termiczne

KEYWORDS

aragonite, calcite, lithium fluoride, sintering, thermal analysis

dr inż. Zbigniew Jaegermann



Absolwent Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH w Krakowie. Kierownik Zakładu Biomateriałów Oddziału Ceramiki i Betonów ICiMB w Warszawie. Prowadzi prace naukowo-badawcze z zakresu inżynierii materiałowej, ceramiki, materiałów ceramicznych do zastosowań medycznych. Specjalizuje się w technologii wytwarzania materiałów porowatych i implantów bioceramicznych do regeneracji tkanki kostnej.

e-mail: z.jaegermann@icimb.pl

STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono wyniki badań nad spiekaniem dwóch odmian krystalograficznych węglanu wapnia: aragonitu i kalcytu, z dodatkiem fluorku litu.

Aby prześledzić zjawiska termiczne zachodzące podczas ogrzewania, wykonano badania jednoczesnej analizy termicznej TG/DTA próbek modelowych. Oznaczenie zmian wymiarów liniowych próbek przeprowadzono wykonując badania dylatometryczne, a obrazy morfologii proszków i mikrostruktury materiałów wykonano przy użyciu mikroskopu skaningowego.

Wyniki wykonanych badań wykazały, że procesy spiekania aragonitu i kalcytu przebiegają w zbliżony sposób. Podstawową różnicę stanowi zjawisko rozszerzania próbki aragonitu w temp. ok. 330°C , związane prawdopodobnie z przemianą fazową aragonit/kalcyt, co nie ma widocznego wpływu na temperaturę maksymalnej szybkości zmian wymiarów liniowych, ani na poziom zagęszczenia materiałów po wypaleniu.

SUMMARY

Research on the sintering process of aragonite and calcite in the presence of lithium fluoride

The paper presents results of study of sintering process of two crystallographic forms of calcium carbonate: aragonite and calcite, doped with lithium fluoride.

To investigate the thermal phenomena occurring during heating, simultaneous thermal analysis of model samples were carried out. Determination of changes in linear dimensions of the samples was made by dilatometric tests. Microstructure images were taken using the scanning microscope. The results of the tests showed that sintering processes of aragonite and calcite run in a similar manner. The main difference is the phenomenon of aragonite expansion at approx. 330°C , probably related to aragonite/calcite phase transformation, which has no effect on temperature of the maximum rate of change in linear dimensions, nor on the densification degree after firing.

domieszkowanego fosforanem litu – Li_3PO_4 w ilościach 0,5–8% wag., który był aktywatorem zarówno spiekania w fazie stałej, jak też z udziałem fazy ciekłej. Wypalanie prowadzono w atmosferze CO_2 , a krzywe dylatometryczne wykazały, że zagęszczanie materiału następowało pomiędzy 600°C a 765°C. Szczegółowe badania potwierdziły, że maksymalne zagęszczenie materiału (98,6% gęstości teoretycznej) uzyskano przy dodatku Li_3PO_4 w ilości 8% wag., wypalając w atmosferze CO_2 w temperaturze 700°C z 15-godzinnym przetrzymaniem. W podsumowaniu stwierdzono, że dodatek fosforanu litu wpływa zarówno na stopień zagęszczenia, jak też na proces rozrostu ziaren CaCO_3 . Pomiędzy temperaturą 700°C a 730°C ciśnieniem CO_2 – poprzez dyfuzję w fazie gazowej – odgrywa istotną rolę w procesie rozrostu ziaren. W 700°C dyfuzja sieciowa (związana z wakancjami sieciowymi) wpływa na zagęszczenia materiału. W pobliżu temperatury tworzenia fazy ciekłej (740°C) za zagęszczanie CaCO_3 odpowiada dyfuzja po granicach międzyziarnowych.

Tari i Ferreira [6] prowadzili próby spiekania czystego – bez dodatków – węgla wapnia w temperaturze 820°C w atmosferze CO_2 (przy szybkości przepływu 3 dm^3/min). Próbki formowano z masy lejącej o zawartości 60% wag. substancji stałej metodą odlewania na płycie gipsowej. Uzyskano taką metodą gęstość surowej wypraski do 2,0 g/cm^3 , a materiału wypalonego – 2,28 g/cm^3 .

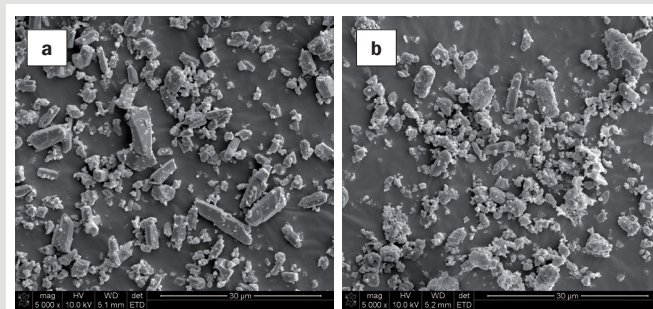
Zasygnalizowane powyżej badania przybliżyły wiedzę na temat warunków spiekania i dodatków wspomagających procesy spiekania węgla wapnia, ale sam mechanizm spiekania nie został określony i potwierdzony. Ponadto w badaniach prowadzonych do tej pory, proszkiem wyjściowym był węgiel wapnia w postaci kalcytu; nie napotkano w literaturze przedmiotu żadnych prac poświęconych spiekaniu aragonitu. Ze względu na inny układ krystalograficzny aragonitu (rombowy) w stosunku do kalcytu (romboedryczny), a także na przemianę fazową zachodzącą w trakcie procesu spiekania (w temperaturze 450–490°C [7]) interesujące wydawało się porównanie przebiegu procesu spiekania aragonitu i kalcytu.

MATERIAŁY

Do przeprowadzenia zaplanowanych eksperymentów użyto dwóch rodzajów proszków wyjściowych CaCO_3 : proszek aragonitu otrzymany metodą strącania opisaną w [8], oznaczony (Aragonit-S), oraz proszek kalcytu otrzymany przez prażenie proszku Aragonit-S w temp. 510°C w czasie 2 godz. (Kalcyt-A), które domieszkowano 1% wag. fluorku litu LiF cz. (Riedel-de Haen, nr kat. O1140). Zestawy mielono w młynku obrotowo-wibracyjnym w czasie 2 godz. (50 g proszku, 400 g młynków i 50 ml wody destylowanej). Po zmiełeniu pobierano próbki do oznaczenia uziarnienia proszków metodą niskokątowego rozpraszania światła laserowego (LALLS) (tabela 1) oraz przeprowadzono obserwacje morfologii proszków wyjściowych w mikroskopie skaningowym (rysunek 1). Po wysuszeniu proszki oznaczono symbolami: Aragonit-S-1LiF, Kalcyt-A-1LiF i wyprasowano z nich próbki do badań: krążki (do badań spiekania) oraz belki (do badań dylatometrycznych).

Tab. 1. Uziarnienie proszków po zmiełeniu.

Symbol proszku	Uziarnienie [μm]		
	D(0,1)	D(0,5)	D(0,9)
Aragonit-S-1LiF	0,73	2,88	6,71
Kalcyt-A-1LiF	0,79	2,61	5,81



Rys. 1. Obrazy mikroskopowe morfologii proszków: a) Aragonit-S-1LiF, b) Kalcyt-A-1LiF (SEM).

METODY BADAŃ

Jednoczesną analizę termiczną TG/DTA przeprowadzono dla proszkowych próbek węgla wapnia domieszkowanych fluorkiem litu (Aragonit-S-1LiF, Kalcyt-A-1LiF). Zakres badań obejmował pomiar zmian masy i efektów cieplnych w funkcji temperatury przy pomocy analizatora termogravimetrycznego STA 449 F1 Jupiter firmy Netzsch. Analizę prowadzono w przepływie powietrza (50 ml/min), w zakresie temperatur 30–700°C, z szybkością ogrzewania 10°C/min oraz w przepływie CO_2 (50 ml/min), w zakresie temperatur 30–1000°C, z szybkością ogrzewania 10°C/min.

Badanie dylatometryczne przeprowadzono przy użyciu dylatometru niskotemperaturowego DIL 402C firmy Netzsch i obejmowało pomiar zmian wymiarów liniowych próbek: Aragonit-S-1LiF i Kalcyt-A-1LiF w zakresie temperatur od 30 do 550°C, z szybkością ogrzewania 2°C/min, w atmosferze powietrza. Z proszków węgla wapnia domieszkowanych 1% LiF, przygotowano próbki w kształcie belek o długości około 13–14 mm. W celu wyznaczenia sygnałów związanych z rozszerzalnością elementów urządzenia i korekcji wyników uzyskanych podczas pomiaru właściwego, przeprowadzono pomiar kalibracyjny standardu alundowego w takich samych warunkach przebiegu krzywej temperaturowej i atmosfery co pomiary właściwe.

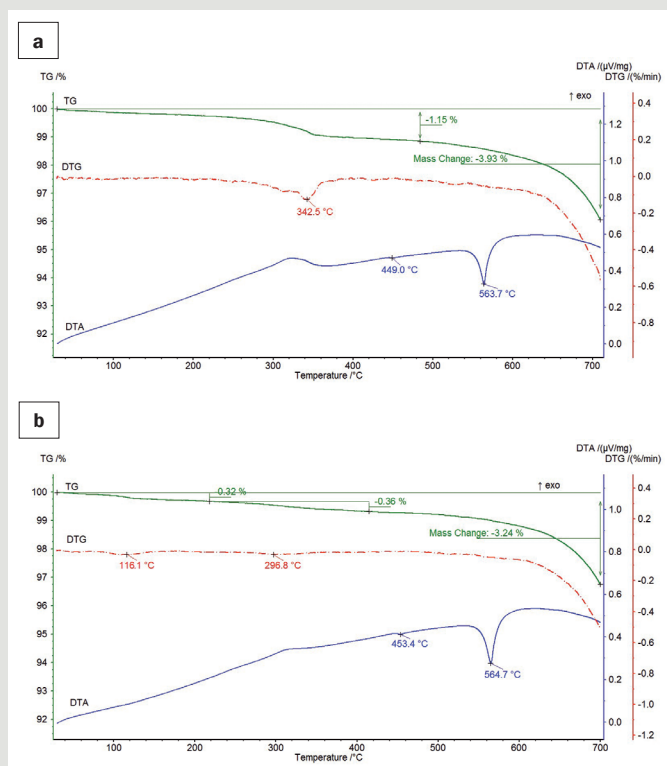
Badanie składu ziarnowego proszków wykonano metodą niskokątowego rozpraszania światła laserowego (LALLS) przy pomocy analizatora Mastersizer 2000 firmy Malvern.

Oznaczenie gęstości pozornej przeprowadzono metodą geometryczną, poprzez zmierzenie próbek z dokładnością do 0,01 mm i zważenie z dokładnością do 0,001 g.

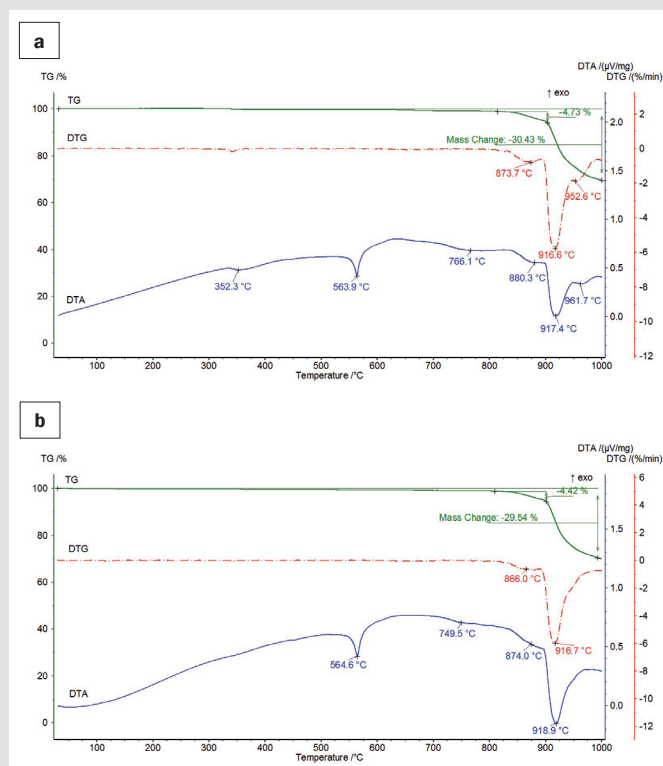
Obrazowanie mikrostruktury prowadzono przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego z emisją polową firmy FEI. Obserwacje wykonano w warunkach wysokiej próżni, przy użyciu detektora ETD (obrazowanie elektronami wtórnymi SE). Przed badaniem próbki pokryto materiałem przewodzącym (warstwą złota o grubości 10 nm) w napylarce Leica EM SCD500. Do obserwacji powierzchni przełamu polerowanego, próbki przed badaniem zainkludowano w żywicy termoutwardzalnej, następnie zeszlifowano i wypolerowano.

WYNIKI BADAŃ I DISKUSJA

Aby porównać zachowanie się próbek Aragonit-S-1LiF, Kalcyt-A-1LiF podczas ogrzewania, przeprowadzono jednoczesną analizę termiczną TG/DTA. Metoda ta jest szeroko stosowana do badania zachowania się CaCO_3 podczas ogrzewania [9–11]. Jej zaletą jest m.in. to, że zapewnia dobrą kontrolę warunków termicznych podczas rozkładu CaCO_3 . Na kinetykę i mechanizm termicznego rozkładu silnie wpływa wiele różnych czynników zewnętrznych, takich jak: atmosfera i ciśnienie CO_2 . Rozkład węgla inicjuje tworzenie się dużej ilości zarodków CaO. W miarę wzrostu ciśnienia CO_2 , szybkość tworzenia zarodków zmniejsza się i morfologia produktu – tak



Rys. 2. Wyniki jednoczesnej analizy termicznej TG/DTA w powietrzu próbek: a) Aragonit-S-1LiF, b) Kalcyt-A-1LiF.



Rys. 3. Wyniki jednoczesnej analizy termicznej TG/DTA w atmosferze CO₂ próbek: a) Aragonit-S-1LiF, b) Kalcyt-A-1LiF.

samo jak aktywność reakcji odwracalnej – różni się od CaO otrzymanego na przykład w próżni [12]. Kiedy w atmosferze jest obecny CO₂, rozkład CaCO₃ następuje w wyższych temperaturach niż w przypadku kiedy CO₂ nie występuje [12]. Podobnie jest, kiedy wzrasta ciśnienie CO₂ w atmosferze reakcji [13]. Według Fausta [14], temperatura rozkładu dla dwóch polimorficznych odmian węgla wapnia: kalcytu i aragonitu, w powietrzu wynosi 615 °C. Przemiana aragonitu w kalcyt ma monotropowy charakter, jest nieodwracalna i zachodzi w temperaturze około 450 °C [13]. Kōzu i Kani [7] zaobserwowali przemianę podczas ogrzewania kryształu aragonitu w temperaturze 450–490 °C.

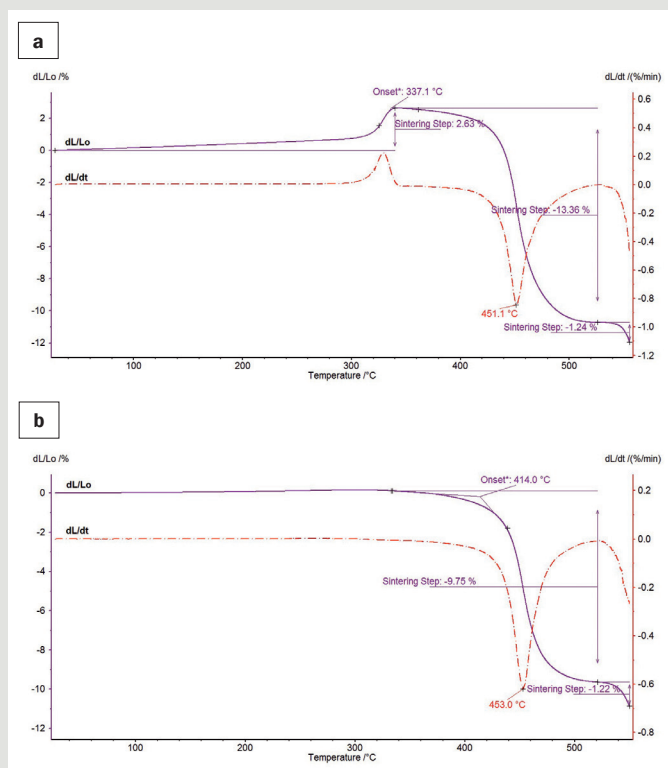
W celu dokładnej analizy przemian zachodzących w kalcydzie i aragonicie podczas ogrzewania, wykonano termogramy dla próbek proszkowych Aragonit-S, Kalcyt-A, Aragonit-S-1LiF i Kalcyt-A-1LiF w powietrzu i atmosferze dwutlenku węgla. Dla próbek Aragonit-S i Kalcyt-A nie zaobserwowano efektów termicznych w czasie ich ogrzewania ani w powietrzu (do temp. ok. 600 °C), ani w CO₂ (do temp. ok. 880 °C). Dla termogramów próbek Aragonit-S-1LiF i Kalcyt-A-1LiF wykonanych w powietrzu, w temperaturze ok. 600 °C widoczny jest początek rozkładu termicznego CaCO₃, związanego z wydzielaniem CO₂ i ubytkiem masy badanej próbki. Dla Aragonitu-S-1LiF najszybszy spadek masy następuje w temperaturze 342,5 °C (rysunek 2a). Dla próbki Kalcyt-A-1LiF chwilowy, szybki spadek masy obserwuje się w temperaturze 116,1 °C i 296,8 °C (rysunek 2b). Ubytek masy przy temperaturze około 100 °C oraz 300 °C stopni może być związany odpowiednio z odparowaniem wody (wilgość) oraz uwolnieniem wody chemicznie związanej. Egzotermiczny pik występujący przy temperaturze około 300 °C, któremu towarzyszy ubytek masy (ok. 1%), może sugerować rozkład zanieczyszczeń lub pozostałości substancji użytej np. do syntezy węgla wapnia. Na krzywych DTA, dla próbek Aragonit-S-1LiF i Kalcyt-A-1LiF, pojawiają się ponadto efekty endotermiczne odpowiednio przy temp. 563,7 °C, 564,7 °C. Może to być związane z topnieniem eutektyku CaCO₃-LiF-CaF₂, CaF₂

tworzy się w próbce w czasie spiekania w wyniku reakcji fluorku litu z węglanem wapnia [1]: CaCO₃ + 2LiF → CaF₂ + Li₂CO₃.

Na rysunku 3 przedstawiono wyniki analizy TG/DTA próbek ogrzewanych w atmosferze dwutlenku węgla. Przy temperaturach 916,6 °C i 916,7 °C, odpowiednio dla Aragonitu-S-1LiF i Kalcytu-A-1LiF, widoczne są efekty związane ze zmianą masy próbek, świadczące o procesie rozkładu CaCO₃ i wydzielania CO₂. Widoczny jest również wpływ atmosfery ogrzewania na temperaturę rozkładu węgla wapnia – w porównaniu do wyników otrzymanych w atmosferze powietrza temperatura rozkładu w atmosferze CO₂ jest wyższa o ponad 300 °C.

Termogramy pokazują także efekty endotermiczne przy temperaturach 563,9 °C i 564,6 °C, związane z topnieniem eutektyku CaCO₃-LiF-CaF₂. Temperatury te są praktycznie takie same jak w przypadku ogrzewania próbek w atmosferze powietrza, co wskazuje na brak wpływu atmosfery dwutlenku węgla na proces topnienia eutektyku.

Aby przygotować program wypalania próbek przeprowadzono pomiary zmian wymiarów liniowych w funkcji temperatury, co pozwoliło na określenie charakterystycznych punktów procesu spiekania (rysunek 4). Próbka Kalcyt-A-1LiF zachowuje się stabilnie do temperatury ok. 350 °C, w zakresie 350–530 °C skurczy się o 9,75%. Natomiast próbka Aragonit-S-1LiF zachowuje się odmiennie. Początkowo, do temperatury ok. 350 °C, rozszerza się o 2,63% (do temp. ok. 300 °C wolno, a w zakresie 300–350 °C znacznie szybciej), a następnie, w zakresie 350–530 °C kurczy się o 13,36%. Dla próbek Aragonit-S-1LiF i Kalcyt-A-1LiF maksymalna szybkość zmian wymiarów liniowych następuje w temperaturze nieco powyżej 450 °C, odpowiednio 451,1 °C i 453,0 °C, co świadczy o bardzo zbliżonej dynamice procesu spiekania tych dwóch materiałów od temperatury 350 °C. Ciekawym zjawiskiem jest ponad 2,6% wzrost wymiaru liniowego (rozszerzenie) próbki Aragonit-S-1LiF. Nie zaobserwowano takiego zjawiska w przypadku próbki Kalcyt-A-1LiF, co



Rys. 4. Wykres zmian wymiarów liniowych w funkcji temperatury (w zakresie wzrostu temperatury) wraz z pochodną krzywej zmian wymiarów liniowych próbek: a) Aragonit-S-LiF, b) Kalcyt-A-LiF

może świadczyć o tym, że efekt ten jest związany z przemianą polimorficzną aragonitu w kalcyt. Wzrost wymiaru liniowego spowodowany jest prawdopodobnie przejściem od odmiany krystalograficznej o większej gęstości (aragonit – 2,947 g/cm³ [16]) do fazy o mniejszej gęstości (kalcyt – 2,71 g/cm³ [15]). Zjawisko to nie ma jednak istotnego wpływu na temperaturę maksymalnej szybkości zmian wymiarów liniowych.

Po analizie wyników badań dylatometrycznych ustalono, że próbki zostaną wypalone w powietrzu w temp. 410, 430, 450 i 470 °C. Przeprowadzone badania stopnia zagęszczenia próbek po wypalaniu wykazały, że próbki Aragonit-S-1LiF i Kalcyt-A-1LiF osiągnęły najwyższą gęstość (pozorną – ok. 2,56 g/cm³, względną – ok. 94%) w temperaturze wypalania 430 °C (tabela 2). Próbki wypalone w temp. 470 °C były zdeformowane, co świadczyło o zbyt wysokiej temperaturze wypalania.

Interesujące było też, czy przemiana fazowa aragonit/kalcyt wpływa na przebieg procesu spiekania proszku. Zaobserwowano, że pomimo wzrostu wymiarów liniowych układu (o około 2,6%) w momencie przemiany (rysunek 4a) końcowe gęstości pozorne wypalonych próbek Aragonit-S-1LiF i Kalcyt-A-1LiF są bardzo do siebie zbliżone (tabela 2). Świadczy to o tym, że pomimo różnic w dynamice procesu zmian liniowych, przemiana fazowa nie ma wpływu na

Tab. 2. Gęstość pozorna próbek oznaczona metodą geometryczną [g/cm³] (w nawiasie odchylenie standardowe SD).

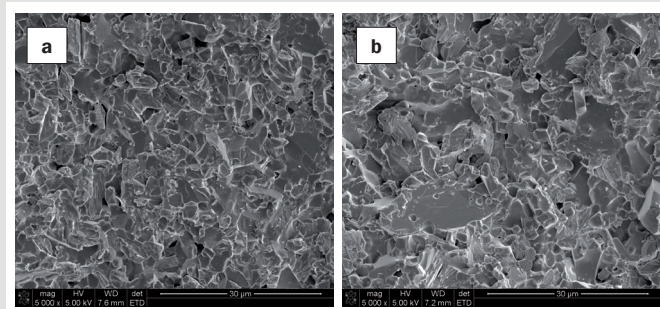
Symbol próbki	Temperatura wypalania [° C]		
	410	430	450
Aragonit-S-1LiF	2,10 (0,023)	2,56 (0,004)	2,51 (0,050)
Kalcyt-A-1LiF	2,12 (0,033)	2,56 (0,036)	2,44 (0,035)

stopień końcowego zagęszczenia próbek.

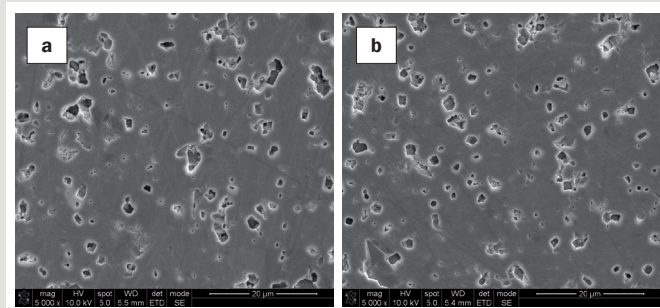
Obserwacje mikrostruktury wypalonych w temperaturze 430 °C próbek badanych materiałów potwierdziły zbliżony stopień zagęszczenia.

Obrazy powierzchni przełamu próbek Aragonit-S-1LiF i Kalcyt-A-1LiF są bardzo zbliżone do siebie (rysunek 5). Procesy spiekania doprowadziły do tego, że ziarna są ze sobą mocno zintegrowane i nie jest łatwo określić kształty i rozmiary ziaren.

Obrazy powierzchni polerowanej próbek uwidaczniają zbliżoną porowatość resztkową materiałów (rysunek 6), co świadczy o porównywalnym stopniu zagęszczenia obu badanych materiałów.



Rys. 5. Obrazy SEM powierzchni przełamu próbek: a) Aragonit-S-1LiF, b) Kalcyt-A-1LiF, wypalonych w temperaturze 430 °C.



Rys. 6. Obrazy SEM powierzchni nietrawionych zgładów: a) Aragonit-S-1LiF, b) Kalcyt-A-1LiF, wypalonych w temperaturze 430 °C.

PODSUMOWANIE

Opierając się na wynikach badań jednoczesnej analizy termicznej TG/DTA można stwierdzić, że spiekanie aragonitu i kalcytu domieszkowanych fluorkiem litu przebiega bez udziału lub z udziałem minimalnych ilości fazy ciekłej w mikroobszarach. Świadczy o tym to, że na krzywej DTA efekty endotermiczne związane z topieniem eutektyku CaCO₃-LiF-CaF₂ pojawiają się przy temperaturach około 560 °C, natomiast zarówno dla próbki Aragonit-S-1LiF, jak i Kalcyt-A-1LiF początki procesu spiekania następują w temperaturze ok. 130 °C niższej od temperatury tworzenia się eutektyku.

Widoczny jest również wpływ atmosfery ogrzewania na temperaturę rozkładu węgla wapnia. Wykazano, że temperatura rozkładu węgla wapnia w obecności domieszki fluorku litu w atmosferze CO₂ jest wyższa o ponad 300 °C od temperatury rozkładu w atmosferze powietrza. Ponadto wyniki analizy termicznej wykazały brak wpływu rodzaju atmosfery (powietrza i dwutlenku węgla) na temperaturę topienia eutektyku CaCO₃-LiF-CaF₂.

Badania dylatometryczne pokazały, że wzrost wymiaru liniowego próbki Aragonit-S-1LiF w temperaturze około 330 °C jest prawdopodobnie związany z przemianą polimorficzną aragonitu w kalcyt, czyli

z przejściem od odmiany węgla wapnia o większej gęstości (aragonit) do fazy o mniejszej gęstości (kalcyt).

Badania stopnia zagęszczenia materiałów wykazały dużą zbieżność wartości gęstości dla próbek Aragonit S-1LiF i Kalcyt-A-1LiF. Maksymalne wartości gęstości pozornej – 2,56 g/cm³, materiały osiągnęły w temperaturze spiekania 430°C.

Obrazy powierzchni polerowanej i przełamów próbek Aragonit S-1LiF i Kalcyt-A-1LiF uwiadcniają zbliżoną porowatość resztkową materiałów (rysunek 6), co świadczy o porównywalnym stopniu zagęszczenia obu badanych materiałów. Procesy spiekania doprowadziły do tego, że ziarna są ze sobą mocno zintegrowane i nie jest łatwo określić kształty i rozmiary ziaren (rysunek 5).

Wyniki wykonanych badań wykazały, że procesy spiekania aragonitu i kalcytu przebiegają w zbliżony sposób. Podstawową różnicę stanowi zjawisko rozszerzania próbki aragonitu w temp. ok. 330°C, związane prawdopodobnie z przemianą fazową aragonit/kalcyt, co nie ma widocznego wpływu na temperaturę maksymalnej szybkości zmian wymiarów liniowych, ani na poziom zagęszczenia materiałów po wypaleniu.

LITERATURA

- [1] T. Shirakami, S. Hara, K. Urabe (2002), *Liquids formation during pressureless sintering of calcite doped with lithium fluoride*, "J. Ceram. Soc. Jap." 110, ss. 1053–1057
- [2] T. Fujikawa, Y. Manabe, T. Tatsuno, T. Miyabe (1991), *Atmosphere control in the HIP treatment of ceramics*, w: *Hot Isostatic Pressing – Theory and Application*, Proceedings of the Third International Conference, Osaka, Japan, 10-14 June 1991, edited by M. Koizumi, ss. 135–142
- [3] K. Urabe, T. Kojima, Y. Goto (1995), *Effect of additives on the pressureless sintering of calcite*, "J. Ceram. Soc. Jap." 103, ss. 1097–1098
- [4] F. Tetard, D. Bernache-Assollant (1995), *Sintering of Li₂CO₃-doped CaCO₃*, "Ceram. Trans.", 51, ss. 561–565
- [5] F. Tetard, D. Bernache-Assollant, (1995), *Calcium carbonate densification with Li₃PO₄*, *Fourth Euro Ceramics*, Bioceramics, vol. 8, ss. 169–176
- [6] G. Tari, J.M.F. Ferreira (1998), *Colloidal processing of calcium carbonate*, "Ceram. Int." 24, ss. 527–532
- [7] K. Kôzu, K. Kani (1934), *Thermal expansion of aragonite and its atomic displacements by transformation into calcite between 450°C and 490°C in air*, "Imp. Acad. Japan Proc.", 10 Part I, no. 4, 222–225; Part II, no. 5, ss. 271–273
- [8] G.T. Zhou, Y.F. Zheng (1998), *Synthesis of aragonite-type calcium carbonate by over growth technique at atmospheric pressure*, "J. Mater. Sci. Lett.", 17 17, ss. 905–908
- [9] V. Satava (1973), *Fundamental principles of kinetic data evaluation from thermal analysis curves*, "J. Thermal Anal.", 5, ss. 217–226
- [10] D. Blecic, Z.D. Zivkovic (1983), *A new method for the determination of reaction kinetics from DTA and TG curves. Part II. Application of the method to the thermal decomposition of carbonates*, "Thermochim. Acta", 60, ss. 69–76
- [11] A. Palandri, P. Gilot, G. Prado (1993), *A kinetic study of the decarbonation of CaCO₃*, "J. Anal. Appl. Pyrolysis", 21, ss. 119–130
- [12] M. Maciejewski, H.R. Oswald (1985), *Morphological observations on the thermal decomposition of calcium carbonate*, "Thermochim. Acta", 85, ss. 39–42
- [13] J.M. Criado, F. Rouquerol, J. Rouquerol (1980), *Thermal decomposition reactions in solids: comparison of the constant decomposition rate thermal analysis with the conventional TG method*, "Thermochim. Acta", 38, ss. 109–115
- [14] G.T. Faust (1950), *Thermal Analysis Studies on Carbonates, I-Aragonite and Calcite*, "Amer. Mineral.", 35, ss. 207–224
- [15] <https://www.mindat.org/min-307.html> (29.05.2018)
- [16] <https://www.mindat.org/min-859.html> (29.05.2018)

ARTYKUŁY NAUKOWE

Nowe technologie, odkrycia historyczne, prace badawcze – artykuły naukowe w naszym czasopiśmie są recenzowane i otrzymują 7 pkt. w ocenie MNiSW.

Informacje dla autorów: www.szklo-ceramika.pl

Materiały można przysyłać na: redakcja@szklo-ceramika.pl

S+C
Szkło i Ceramika

**Nie wystarczy czytać czasopismo,
trzeba z nim współpracować**

Szkło i Ceramika nr 12 (1962), s. 33