

Wpływ składu mineralnego wybranych ilów na właściwości tworzyw gresowych

Streszczenie

Płytki gresowe to tworzywa otrzymywane z uformowanej pod wysokim ciśnieniem (35–45 MPa) odpowiedniej masy ceramicznej, w procesie jednokrotnego wypalania szybkościowego (40–50 minut) w piecach rolkowych w maksymalnej temperaturze około 1200–1230°C. Są to tworzywa ceramiczne silnie spieczone, o bardzo zwartej mikrostrukturze, niskiej nasiąkliwości i porowatości otwartej bliskiej zeru. Dzięki temu wykazują bardzo dobre parametry fizykomechaniczne, m.in. wysoką twardość i niską ścieralność, dużą wytrzymałość na zginanie, odporność na wstrząsy cieplne i działanie niskich temperatur.

Korzystne właściwości płytek gresowych w istotnym stopniu są pochodną składu mineralnego stosowanych surowców oraz procesu przygotowania masy ceramicznej i jej wypalania. Jako składniki główne stosuje się – w odpowiedniej proporcji – plastyczne ły kaolinitowe lub kaolinitowo-illitowe, kaolin szlamowany, surowce skaleniowo-kwarcowe oraz czyste piaski kwarcowe. Każdy z nich spełnia określone funkcje w procesie technologicznym. Ich wspólną cechą jest niska zawartość tlenków barwiących (Fe_2O_3 , TiO_2). W procesie wypalania następuje rozkład termiczny większości faz krystalicznych występujących w wyjściowym zestawie surowcowym (poza kwarcem), a ich kosztem powstają nowe fazy krystaliczne (głównie mullit) oraz zróżnicowana pod względem składu chemicznego faza szklista.

Plastyczne ły białe wypalające się w procesie produkcji tworzyw gresowych zapewniają podatność zestawu surowcowego na formowanie oraz wytrzymałość mechaniczną płytki surowej po wysuszeniu. Obecność w nich kaolinitu sprzyja powstawaniu mullitu, a udział innych minerałów ilastych – illitu i minerałów grupy smektytu – przyczynia się częściowo do powstania fazy szklistej zapewniającej w trakcie wypalania odpowiednie zagęszczenie tworzywa, a w rezultacie – jego bardzo niską porowatość i nasiąkliwość oraz doskonałe parametry mechaniczne. Wysoka białość po wypaleniu stosowanych ilów przyczynia się do uzyskania wybitnie białego czerepu otrzymanego tworzywa gresowego.

Ły białe wypalające się są składnikiem mas gresowych wykazującym największą zmienność w zakresie charakterystyki jakościowej, co ma wpływ na parametry użytkowe otrzymywanych tworzyw. W Polsce źródła takich ilów są ograniczone, ich produkcja krajowa zaspokaja do 20% popytu, a ich parametry jakościowe nie są optymalne w aspekcie pro-

dukcji płytek gresowych. Większość zapotrzebowania na takie surowce jest zaspokajana dostawami z zagranicy – głównie z regionu donieckiego na Ukrainie oraz regionu miśnieńsko-łużyckiego w Niemczech, w niewielkiej ilości z Czech i innych krajów.

W Polsce brak było do tej pory kompleksowych prac dotyczących właściwości plastycznych iłów biało wypalających się oraz ich wpływu na cechy otrzymywanego tworzywa gresowego. Zagadnienie to stało się zasadniczym przedmiotem niniejszej pracy. Jej celem było ustalenie związku pomiędzy składem mineralnym i ziarnowym oraz właściwościami technologicznymi omawianych iłów a parametrami fizykomechanicznymi, składem fazowym i mikrostrukturą tworzywa gresowego otrzymanego w wyniku ich stosowania. Dodatkowym, bardziej użytkowym celem była próba określenia optymalnego składu zestawu surowcowego do produkcji płytek gresowych w Polsce w zakresie plastycznych iłów biało wypalających się, z uwzględnieniem dostępnych krajowych i zagranicznych źródeł tych surowców.

Pierwsza część prac badawczych dotyczyła wybranych 21 gatunków iłów biało wypalających się. Analiza składu mineralnego iłów wykazała, że w każdym z nich jako trzy główne składniki występują: kaolinit, illit i β -kwarc, choć w zmiennej proporcji. Bardzo istotnym składnikiem iłów ukraińskich są także minerały mieszanopaketowe illit/smektyt. Zwraca uwagę zróżnicowany stopień uporządkowania struktury wewnętrznej kaolinitu i illitu: najwyższy w iłach regionu bolesławieckiego, a najniższy w iłach ukraińskich. Udział kaolinitu wynosi około 50% w iłach krajowych, natomiast w iłach ukraińskich może być niekiedy mniejszy od 20%. Odwrotnie, udział illitu i minerałów mieszanopaketowych illit/smektyt (I/S) w iłach ukraińskich często przekracza 60%. Badane iły wykazują duże zróżnicowanie składu ziarnowego: od bardzo drobnodziarnistych iłów z rejonu Doniecka (mediana uziarnienia $<0,5 \mu\text{m}$, powyżej 80% frakcji $<2 \mu\text{m}$), po stosunkowo gruboziarniste iły krajowe oraz iły niemieckie (mediana uziarnienia $1,3\text{--}3,6 \mu\text{m}$, 38–55% frakcji $<2 \mu\text{m}$). Decydujący wpływ ma tu wielkość osobników kaolinitu, np. w iłach regionu bolesławieckiego zazwyczaj $2\text{--}10 \mu\text{m}$, podczas gdy w iłach ukraińskich $0,5\text{--}1 \mu\text{m}$, oraz osobników illitu: odpowiednio $0,3\text{--}0,6 \mu\text{m}$ i $0,1\text{--}0,2 \mu\text{m}$. Stwierdzono także bardzo silny związek między wartością mediany uziarnienia iłu i jego powierzchnią właściwą a sumą zawartości illitu i smektytów.

Powyższe cechy przyczyniają się do zróżnicowania parametrów technologicznych iłów. Iły ukraińskie zaliczane są do bardzo plastycznych (wytrzymałość na zginanie po wysuszeniu $5\text{--}9 \text{MPa}$), iły krajowe do średnio plastycznych ($<2 \text{MPa}$), pozostałe do iłów plastycznych ($2\text{--}3 \text{MPa}$). Zwraca także uwagę dobra spiekalność iłów ukraińskich (nasiąkliwość po wypaleniu w 1250°C $<0,3\%$), przy bardzo słabej spiekalności większości iłów krajowych (8–12%) oraz przeciętnej – iłów niemieckich i czeskiego. Stwierdzono wyraźną korelację wytrzymałości na zginanie po wysuszeniu oraz nasiąkliwości po wypaleniu iłu w 1250°C iłu z jego medianą uziarnienia, a zwłaszcza z udziałem frakcji ziarnowej $<2 \mu\text{m}$ oraz z łączną zawartością illitu, smektytów i minerałów mieszanopaketowych I/S.

Wspólną cechą badanych iłów jest wysoka białość po wypaleniu: najwyższa dla iłów regionu bolesławieckiego ($L > 85\%$), najniższa (L ok. 71–72%) dla niektórych odmian iłów

ukraińskich i niemieckich. Stopień białości jest związany z obecnością tlenków barwiących (Fe_2O_3 , TiO_2 , MnO) w łącznej ilości do 2,5%. TiO_2 związany jest niemal wyłącznie z jego własnymi fazami tlenkowymi (anataz, rutil), natomiast Fe_2O_3 – w 30–40% z własnymi fazami tlenkowymi żelaza (hematyt, goetyt), a w pozostałej części – z obecnością jonów żelaza (głównie Fe^{3+}) w strukturze krystalicznej minerałów ilastych.

Druga część prac badawczych dotyczyła tworzyw ceramicznych otrzymanych w wyniku zastosowania mas surowcowych z udziałem wybranych 13 spośród 21 badanych wcześniej iłów, oraz wypalania tych mas w temperaturze 1200°C w piecu przemysłowym. Przyjęcie standardowego składu masy surowcowej – przy jednej tylko zmiennej, jaką był rodzaj stosowanego iłu białego wypalającego się – pozwoliło na określenie wpływu cech jakościowych poszczególnych gatunków iłów na właściwości otrzymywanego tworzywa. Tylko w nielicznych przypadkach tworzywa spełniały wymagania stawiane tworzywom gresowym. Szczególnie trudne było osiągnięcie wartości nasiąkliwości tworzywa poniżej 0,5%, co było spełnione tylko dla kilku tworzyw otrzymanych z mas z udziałem iłów ukraińskich. Pozostałe tworzywa były bardziej porowate, a nasiąkliwość przekraczała 2%. Z drugiej strony wszystkie tworzywa spełniały wymagania co do wytrzymałości na zginanie i ścieralności wgłębnej. Badane właściwości sprężyste tworzyw (m.in. moduł Younga E i moduł sztywności G) były najkorzystniejsze dla tworzyw uzyskanych z udziałem iłów ukraińskich, a najmniej interesujące dla tworzyw z udziałem iłów krajowych i niemieckich (wartości modułów niższe nawet o 1/4).

Obserwacje mikrostrukturalne otrzymanych tworzyw prowadzą do wniosku, że w wyniku krótkiego okresu wypalania (łącznie cykl: 42 minuty) w ich obrazie mikrostrukturalnym silnie uwidacznia się układ i morfologia ziaren pierwotnych faz występujących w wyjściowej masie surowcowej, zaprasowanej pod ciśnieniem 40 MPa. Ilość powstającej fazy mullitowej jest znacznie mniejsza niż w klasycznym tworzywie porcelanowym (i to tylko w formie nanokryształów). Krótki czas wypalania utrudnia dyfuzję poszczególnych składników chemicznych w obrębie tworzącej się fazy szklistej, stąd skład chemiczny tej fazy jest zróżnicowany. Wyróżnić można dwie zasadnicze jej odmiany: tzw. „poskaleniową” w miejscach, gdzie zlokalizowane były uprzednio ziarna skalenia, oraz tzw. „pokaolinitową” powstałą kosztem minerałów ilastych, w obszarach pomiędzy drobnymi ziarnami kwarcu. W przypadku tworzyw o wyższej porowatości pory wyraźnie koncentrują się w obrębie fazy szklistej „pokaolinitowej” pomiędzy ziarnami kwarcu, co prowadzi do wniosku, że bardzo istotny wpływ na stopień spieczenia tworzywa ma charakterystyka surowcowo-technologiczna stosowanego iłu, w tym m.in. stopień uporządkowania struktury wewnętrznej kaolinitu oraz udział illitu i smektytów. Niższy stopień uporządkowania struktury wewnętrznej kaolinitu oraz – równolegle – wyższy udział illitu i minerałów grupy smektytu, prowadzą do wyższej reaktywności minerałów ilastych oraz do zapoczątkowania przemian fazowych w niższych temperaturach, co przyczynia się do lepszego zagęszczenia otrzymanego tworzywa oraz bardzo niskiej jego porowatości i nasiąkliwości.

Badania zależności właściwości fizyko mechanicznych tworzyw od parametrów jakościowych stosowanych iłów pozwoliły na określenie kilku zasadniczych cech, które powinien

wykazywać optymalny plastyczny ił biało wypalający się, przydatny jako komponent mas do otrzymywania tworzyw gresowych. Wymienić tu należy przede wszystkim parametry będące odzwierciedleniem składu mineralnego tych surowców, tj. wskaźnik Stocha oraz zaproponowane przez autora wskaźniki IR 3620/3700 i XRIR. Związane są one ze stopniem uporządkowania struktury wewnętrznej kaolinitu w badanym iłu oraz z proporcjami udziału wybitnie drobnoziarnistych minerałów ilastych (illit, smektyty, minerały mieszanopakietowe I/S) w odniesieniu do kaolinitu, charakteryzującego się na ogół nieco grubszym uziarnieniem. Innymi ważnymi cechami w tym względzie są – mające związek ze składem mineralnym – parametry uziarnienia iłów, a także wytrzymałość iłu na zginanie po jego wysuszeniu. Przy założeniu stałej zawartości – w masie surowcowej do produkcji tworzywa gresowego – pozostałych składników (surowców skaleniowo-kwarcowych, kaolinitu szlamowanego i piasku kwarcowego), w świetle wyników badań optymalny ił do takiej masy powinien wykazywać następujące cechy:

- wartość wskaźnika Stocha – co najmniej 4,3;
- wartość zaproponowanego przez autora wskaźnika IR 3620/3700 – powyżej 1,2;
- wartość zaproponowanego przez autora wskaźnika XRIR, będącego iloczynem wskaźnika Stocha oraz wskaźnika IR 3620/3700 – co najmniej 4,8;
- mediana uziarnienia – co najwyżej 0,27 μm ;
- udział frakcji ziarnowej $< 2 \mu\text{m}$ – min. 85%;
- wytrzymałość na zginanie po wysuszeniu iłu w 110°C – min. 7,5 MPa.

Dwa spośród wymienionych parametrów – wskaźnik IR 3620/3700 oraz wskaźnik XRIR – to oryginalne, zaproponowane przez autora wskaźniki pozwalające w stosunkowo prosty sposób wstępnie określać przydatność iłu do produkcji tworzywa gresowego. Szczególnie interesujący w tym względzie wydaje się być wskaźnik XRIR iłu, którego wartość wykazuje bardzo dobrą korelację z wartościami kluczowych parametrów fizykomechanicznych tworzywa gresowego: nasiąkliwości, ścieralności wgłębnej i modułu Younga.

Powyższe wskaźniki oraz – szerzej ujmując – wskazane w pracy związki pomiędzy składem mineralnym stosowanych iłów biało wypalających się a parametrami fizycznymi, składem fazowym i mikrostrukturą otrzymanych tworzyw, mogą – zdaniem autora – znaleźć swe praktyczne zastosowanie w krajowych zakładach produkcji płytek gresowych, w procesie optymalizacji składu zestawów surowcowych do produkcji takich tworzyw. Biorąc pod uwagę wyniki badań oraz dostępność surowców na rynku polskim przedstawione wyżej warunki mogą spełnić praktycznie tylko niektóre gatunki iłów ukraińskich z regionu donieckiego, a iły pochodzące z innych źródeł (krajowe, niemieckie, czeskie) mogą być co najwyżej komponentami uzupełniającymi. Optymalny wydaje się zatem udział gatunków ukraińskich (w tym obiecujących, do tej pory nie użytkowanych gatunków z zakładów Oktiabrskoje, Zapadodonskoje, Toreckoje) w łącznej ilości stosowanych w masie surowcowej iłów biało wypalających się na poziomie min. 80%, podczas gdy łączny udział iłów krajowych (zwłaszcza bolesławieckich) oraz iłów saksońskich nie powinien przekraczać 20%.

Influence of mineral composition of selected clays on properties of porcelain tiles

Summary

Porcelain tiles belong to the group of ceramic materials obtained by forming of appropriate ceramic batch under high pressure (35–45 MPa), and by its single fast-firing (40–50 minutes cycle) in roll furnaces up to maximum temperature of 1200–1230°C. They are strongly sintered, with very compact microstructure. Their water absorption and open porosity are close to zero. Thanks to that, such tiles possess very good physical and mechanical properties: high hardness, bending strength and abrasion resistance, good resistance to thermal shock.

Advantageous properties of porcelain tiles are distinctly related to mineral composition of applied raw materials, as well as to process of ceramic batch preparation and firing. The main components of such batch, in appropriate proportions, are: plastic ball clays, kaolin, feldspar-quartz raw materials and pure quartz sand. Each of these components plays specified function in the technological process. Low content of dyeing oxides (Fe_2O_3 , TiO_2) is the common feature of all these raw materials. During firing, thermal decomposition of the majority of initial crystalline phases occurs (except of quartz), while new crystalline phases (especially mullite) and chemically differentiated glassy phase, are formed.

Plastic white-firing clays (ball clays) assure good molding properties of ceramic batch and high mechanical strength of raw tile after drying. Presence of kaolinite promotes mullite formation, while occurrence of illite and smectites contributes to formation of glassy phase assuring good densification of ceramic material during its firing, and – as a result – very low porosity and water absorption of this material, as well as its perfect mechanical properties. High whiteness after firing of the applied clays contributes to similar whiteness of the obtained ceramic material.

Ball clays are these components of ceramic batch for porcelain tiles production, which have the largest quality variability among applied raw materials. It strongly influences values of basic parameters of obtained tiles. In Poland, sources of ball clays are very limited, their domestic production assures max. 20% of demand, and their quality parameters are not optimal for the porcelain tiles production. The majority of demand is met by imports – primarily from Donetsk region (Ukraine) and Meissen region (Germany), smaller amounts – from the Czech Republic and other countries.

Until now, there was a lack of complex studies on properties of ball clays and their influence on quality parameters of obtained porcelain tiles in Poland. This topic was the main subject of present work. Its aim was to establish correlation between mineral and grain composition and technological properties of investigated clays, and physical parameters, phase composition and microstructure of porcelain tile obtained from batch with share of these clays. Trial of determination of optimal composition of raw materials batch for porcelain tiles production in Poland, regarding ball clays, with respect to available domestic and imported grades of such clays, was the additional, applied aim of this study.

First part of the work was related to selected 21 grades of ball clays from Poland, Ukraine, Germany and the Czech Republic. Mineral composition analysis shows that kaolinite, illite and β -quartz are always their three main components, with variable share of each of them. Mixed-layered illite/smectite minerals are another very important component of Ukrainian clays. It should be noted that degree of structural order of kaolinite and illite is very variable among studied clays: the highest one in domestic clays from Bolesławiec area, the lowest one in Ukrainian clays. Kaolinite share varies from ca. 50% in domestic clays to even less than 20% in some Ukrainian clays. On the contrary, share of illite and illite/smectite minerals in Ukrainian clays is often higher than 60%. The analyzed clays show large variation of grain composition: from very fine-grained clays from Donetsk area (median $<0,5 \mu\text{m}$, over 80% of $<2 \mu\text{m}$ grains) to relatively coarse-grained domestic and German clays (median $1,3\text{--}3,6 \mu\text{m}$, 38–55% of $<2 \mu\text{m}$ grains). It is primarily due to size of kaolinite crystals, e.g. $2\text{--}10 \mu\text{m}$ in clays from Bolesławiec area and $0,5\text{--}1 \mu\text{m}$ in Ukrainian clays, as well as size of illite crystals: $0,3\text{--}0,6 \mu\text{m}$ and $0,1\text{--}0,2 \mu\text{m}$, respectively. Very strong correlation between grain median of clay, its specific surface, and total illite and smectite content, was also found.

Above-mentioned features contribute to wide variety of technological parameters of studied clays. Ukrainian clays are very plastic (bending strength after drying: 5–9 MPa), domestic clays – medium plastic ($<2 \text{MPa}$), other clays – plastic (2–3 MPa). It should be noted that Ukrainian clays show very good sintering properties (water absorption after firing at 1250°C : $<0,3\%$), sinterability of the majority of domestic clays is very weak (water absorption: 8–12%), whereas sinterability of German and Czech grades – average. Distinct correlation of clay's bending strength after drying and water absorption after firing at 1250°C , with its grain median and – especially – with share of $<2 \mu\text{m}$ grains and total illite, smectite and illite/smectite content, was also found.

High whiteness is the common feature of the analyzed clays: it is the highest in case of clays from Bolesławiec area ($L > 85\%$), the lowest (71–72%) for some varieties of Ukrainian and German clays. Level of whiteness is related to the presence of dyeing oxides (Fe_2O_3 , TiO_2 , MnO) in the total amount up to 2.5%. TiO_2 occurs almost entirely in titanium minerals (anatase, rutile), while 30–40% Fe_2O_3 – in iron minerals (hematite, goethite), and the rest – as iron ions (primarily Fe^{3+}) in the crystal structure of clay minerals.

Second part of the work was related to ceramic materials obtained from ceramic batches with share of selected 13 from among 21 clays studied before, after their firing at maximum

temperature 1200°C in industrial furnace. Assumption of the standard composition of ceramic batch, with only one variable – white-firing ball clay, allowed to establish influence of quality parameters of applied clays on properties (mainly physical properties) of obtained ceramic materials. It was especially difficult to fulfill requirements for porcelain tiles regarding water absorption value under 0.5%, what was met only for a few materials obtained from batches with share of Ukrainian clays. Other produced materials were more porous, with water absorption value being over 2%. On the other hand, all obtained materials met requirements regarding bending strength and abrasion resistance. Some other physical parameters (Young modulus E, modulus of rigidity G) were also the most favorable for materials obtained with use of Ukrainian clays, and notably worse for materials with use of domestic and German clays (E and G modulus were lower even by 1/4).

Studies of microstructure of the obtained ceramic materials led to conclusion, that due to short period of firing (total cycle: 42 minutes) their microstructure maintains strongly setup and morphology of the initial phases occurring in ceramic batch, being pressed at 40 MPa. Quantity of the formed mullite in such material is much smaller than in typical porcelain materials (and only as nanocrystals). Short time of firing hampers diffusion of individual chemical components within glassy phase being formed, so chemical composition of this phase is very differentiated. Two basic types of such glassy phase can be distinguished: “feldspar” glassy phase in the places, where feldspar grain were previously located, and “kaolinite” glassy phase formed from clay minerals, in the areas between small grains of quartz. In case of materials showing higher porosity, pores are distinctly concentrated in the areas of “kaolinite” glassy phase. It leads to the conclusion that mineralogical and technological characteristics of the applied clay has strong influence on the level of sintering of produced material. It depends mainly on the level of structural order of kaolinite and share of illite and smectite. Lower structural order of kaolinite and – in parallel – higher share of illite and smectite lead to higher reactivity of clay minerals and initiation of phase reactions in lower temperatures. As a result, material is better sintered, showing lower porosity and water absorption.

Studies on dependence of physical properties of obtained porcelain tiles on quality of applied clays have allowed to define a few important features of the optimal plastic ball clay for the production of porcelain tile. Some parameters reflecting mineral composition of these clays, i.e. Stoch index and – proposed by author – IR 3620/3700 index and XRIR index, are the most important of them. These indices are connected with the level of structural order of kaolinite and proportion of total amount of fine-grained illite and smectite to amount of coarser-grained clay mineral: kaolinite. The other important features – also related to mineral composition – are: grain size distribution of clay and its bending strength after drying. Assuming – in the ceramic batch – constant content of other raw materials (feldspar-quartz raw materials, washed kaolin, quartz sand), according to results of this work optimal ball clay for porcelain tile production should exhibit:

- Stoch index – min. 4.3;
- IR 3620/3700 index (proposed by author) – min. 1.2;

- XRIR index (proposed by author), i.e. Stoch index multiplied by IR 3620/3700 index – min. 4.8;
- grain size median – max. 0,27 μm ;
- bending strength after drying at 110°C – min. 7.5 MPa.

Two of the mentioned above parameters – IR 3620/3700 index and XRIR index – are original indices, proposed by author, which in a simple way allow to establish – initially – usefulness of ball clay for porcelain tile production. XRIR index is the most interesting. Its value shows good correlation with key physical parameters of obtained porcelain tile: water absorption, abrasion resistance and Young modulus.

The aforementioned indices and – in the wider context – relations between mineral composition of applied ball clays, and physical parameters, phase composition and microstructure of obtained porcelain tile, indicated in this work, may – according to author – find their practical application in the domestic porcelain tile plants, in the process of optimization of raw materials batch for production of such tiles. Presented above requirements may directly fulfill only some grades of Ukrainian clays from Donetsk region, while other clays – domestic, German, Czech ones – may play only a role of a supplementary component. Optimal share of Ukrainian grades (including very promising, not yet applied grades from Oktyabrskoye, Zapadodonskoye and Toretskoye mines) in the total quantity of ball clays applied in ceramic batch, should be min. 80%, while total share of domestic clays (primarily from Bolesławiec area) and Saxonian clays should not exceed 20%.