

**Akademia Górniczo-Hutnicza  
im. S. Staszica w Krakowie**

**Wydział Inżynierii Materiałowej  
i Ceramiki**



**Instrukcja**

**SUROWCE MINERALNE**

**Laboratorium II**

**Analizy: rentgenograficzna,  
termiczna i granulometryczna**

**Opracował: mgr inż. Wojciech Panna**

## 1. Cel zajęć laboratoryjnych

- Zapoznanie się z metodami badań surowców skalnych, takimi jak: rentgenowska analiza fazowa, wybrane metody analizy termicznej oraz analiza granulometryczna.
- Analiza jakościowa dyfraktogramów rentgenowskich wybranych próbek.
- Analiza efektów endo- i egzotermicznych termogramów.
- Interpretacja krzywych kumulacyjnych i populacyjnych rozkładu ziaren w próbkach skalnych.

## 2. Wymagane zagadnienia:

- równanie Bragów-Wulfa, ugięcie wiązki promieniowania na ciele krystalicznym, metoda prozkowa DSH;
- diadochia, roztwory stałe, wzór Sherrera;
- analiza termiczna, statyczna i dynamiczna analiza termiczna;
- DTA, TG i DTG, ogólny opis metod, znajomość kształtu i osi na wykresach
- przemiany endo- i egzotermiczne (z czego wynikają);
- metody pomiaru rozkładu ziarnowego: analiza sitowa, analiza sedymentacyjna; sposoby przedstawienia wyników analizy składu ziarnowego: krzywa populacyjna i kumulacyjna, histogram;
- moda i mediana.

## 3. Wstęp teoretyczny:

Do dokładnej charakterystyki surowców mineralnych wykonanie analizy mikroskopowej w świetle przechodzącym jest niewystarczające. Na ogół analiza ta przynosi wiele informacji o badanej próbce skalnej: określa udział poszczególnych faz mineralnych, dostarcza informacji o chemizmie próbki, a także ukazuje strukturalne i teksturalne cechy badanego utworu mineralnego. Niemniej jednak jest to charakterystyka niepełna. Informacje na temat składników skały uzupełniane są poprzez dokładne określenie składu fazowego próbek przy użyciu analizy rentgenograficznej i termicznej. Niemniej ważnym jest określenie rozkładu ziaren w surowym materiale oraz po przetworzeniu (mielenie, ucieranie itp.). Przedstawione poniżej metody badawcze wzajemnie się uzupełniają i są podstawą charakterystyki surowców skalnych.

### a) Analiza rentgenograficzna

Rozwinięcie metody badania monokryształów zainicjowanej przez Laue'go przyczyniło się do szerokiego wprowadzenia do praktyki badawczej metody rentgenograficznej. Stało się tak dzięki opracowaniu w latach trzydziestych XX wieku przez Deby'a, Sherrera i Hulla metody prozkowej DSH (skrót od nazwisk twórców), która pozwala na badanie utworów wielofazowych.

W rentgenograficznej analizie fazowej wykorzystuje się zjawisko dyfrakcji (*ugięcia*) promieni rentgenowskich, które zachodzi na elementach struktury ciała krystalicznego. Spełnia więc ono rolę trójwymiarowej siatki dyfrakcyjnej. Zależność kierunków interferencyjnie wzmacnionego promieniowania rentgenowskiego od odległości międzypłaszczyznowych określa **równanie Bragów-Wulfa**:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\Theta$$

gdzie:

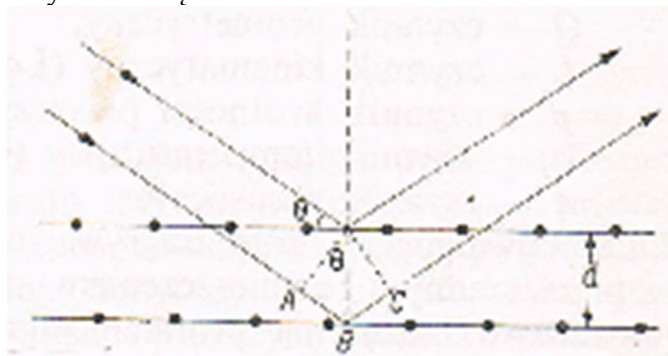
$d_{hkl}$  – odległość między płaszczyznami sieciowymi,

$\Theta$  – kąt odbłyску stanowiący kąt między kierunkiem wiązki pierwotnej i płaszczyzną preparatu,

$\lambda$  – długość fali promieniowania rentgenowskiego (w metodzie DSH jest ono promieniowaniem monochromatycznym),

$n$  - rząd dyfrakcji (kolejne liczby całkowite 1, 2, 3,...).

W badaniach rentgenowskich wykorzystuje się więc **oddziaływanie** monochromatycznej **wiązki promieniowania z atomami obsadzającymi płaszczyznę sieciową  $hkl$  kryształu**. Każdy z tych atomów staje się wówczas źródłem fali elektromagnetycznej i w wyniku interferencji powstaje szereg wiązek. Jedna z nich ma kierunek promienia padającego (wiązka przechodząca), druga odchyła się od płaszczyzny sieciowej pod kątem odbłyску, tj. kątem zawartym pomiędzy płaszczyzną sieciową a promieniem padającym. Wiązki wyższych rzędów odchylają się od kierunku wiązki nieugiętej o kąty odpowiadające wyższym wartościom  $n$  we wzorze Bragga. Płaszczyzna sieciowa ma niejako zdolność do odbijania promieni rentgenowskich. W kryształach istnieje system płaszczyzn równoległych do każdej płaszczyzny sieciowej  $hkl$ , o tych samych wskaźnikach i dlatego promienie odbite od takiego systemu płaszczyzn będą wykazywać różnicę dróg, a tym samym różnicę faz.



*Warunek Bragga (Bolewski, Żabiński 1979)*

W ujęciu Bragga zjawisko dyfrakcji traktujemy więc z punktu widzenia jego geometrii jako rezultat odbicia promieni rentgenowskich od systemu równoległych płaszczyzn sieciowych, podczas gdy w istocie mamy do czynienia ze zjawiskiem ugięcia. Różnica pomiędzy tymi zjawiskami polega m.in. na tym, że odbicie promieni świetlnych następuje od powierzchni warstwy danego ciała przy dowolnych kątach padania, ugięcie natomiast związane jest z interferencją fal elementarnych „odbitych” od systemu równoległych płaszczyzn sieciowych i zachodzi tylko przy kątach padania określonych wzorem Bragga. Ponadto w analizie rentgenograficznej ważne znaczenie ma intensywność interferencyjnie wzmocnionych promieni rentgenowskich, która zależy od wielu właściwości analizowanego ciała krystalicznego.

Aktualnie najczęściej wykorzystywana jest dyfraktometria rentgenowska, której zaletami są m.in.: łatwość rejestracji refleksów niskokątowych (jest to szczególnie istotne w analizie surowców ilastych), łatwość pomiaru intensywności refleksu (co jest ważne z punktu widzenia analizy ilościowej), możliwość analizy profilu linii dyfrakcyjnej (co stanowi podstawę rentgenowskiej metody oznaczania wielkości krystalitów i stopnia uporządkowania substancji słabokrystalicznych). Niedogodnością dyfraktometrii rentgenowskiej jest natomiast potrzeba użycia stosunkowo dużej masy próbki do sporządzenia preparatu oraz niemożność jednoczesnego zarejestrowania pełnego zakresu pomiarowego.

- **Metoda proszkowa Debye'a Sherrera-Hulla**

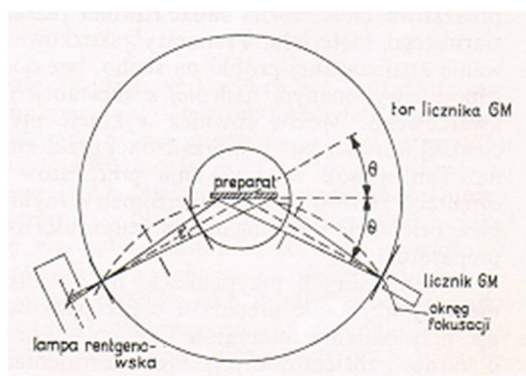
Nazwa metody pochodzi od formy materiału, który poddawany jest badaniu. Są to próbki polikrystaliczne uzyskiwane głównie przez sproszkowanie minerału lub skały (Bolewski, Żabiński 1979).

Próbki przeznaczone do analizy metodą proszkową DSH powinny być rozdrobnione do uziarnienia ok. 5  $\mu\text{m}$ . Stosowanie wyraźnie drobniejszego materiału w standardowej analizie dyfraktometrycznej jest niepożądane, gdyż pojawia się już wówczas efekt poszerzenia profilu piku dyfrakcyjnego. Do sporządzenia typowego, płaskiego preparatu należy przeznaczyć 100-500 mg próbki.

W metodzie proszkowej zakładamy, że w naświetlonej promieniami rentgenowskimi polikrystalicznej próbce, złożonej z kryształów zorientowanych w sposób przypadkowy, zawsze pewna ich liczba jest tak usytuowana względem padającej wiązki promieni, że określone ich płaszczyzny sieciowe  $hkl$  spełniają warunek interferencji Bragga.

Bardzo ważnym elementem analizy fazowej jest dobór odpowiedniej długości fali  $\lambda$ . Najczęściej stosowane w badaniach surowców skalnych jest zmonochromatyzowane rentgenowskie promieniowanie charakterystyczne o długości fali  $\lambda_{K\alpha} \approx 1,542 \text{ \AA}$ . Uzyskane jest ono przez odpowiedni dobór materiału na antykatodę. Zastosowanie lampy Cu pozwala na uzyskanie promieniowania o takiej charakterystyce.

Metoda proszkowa DSH w najbardziej efektywny sposób wykorzystywana jest w dyfraktometrii rentgenowskiej, w której stosuje się rejestrację licznikową wykorzystującą jonizujące działanie promieni rentgenowskich. Śledzimy w niej refleksy kolejno przesuwać licznik wokół preparatu. Prędkość kątowna licznika musi być przy tym dwa razy większa od prędkości kątownej preparatu. Stosuje się tu preparaty płaskie lub wklęsłe nieruchome lub obracane wokół osi prostopadłej do preparatu. Refleksy uzyskuje się wówczas, gdy płaszczyzny  $hkl$  zorientowane równoległe do powierzchni preparatu spełniają warunek Bragga.



Zasada fokosacji w goniometrze dyfraktometru rentgenowskiego (Żabiński, Bolewski 1979)

- **Analiza jakościowa**

Identyfikacja minerałów metodą proszkową DSH opiera się na założeniu, że każdą substancję krystaliczną charakteryzuje zbiór odległości międzypłaszczyznowych  $d$ . Zbiór ten, uszeregowany według malejących wartości liczbowych i uzupełniony intensywnościami odpowiednich refleksów, stanowi cechę rozpoznawczą minerałów. Wartości  $d$  oblicza się – korzystając z odpowiednich tablic (np. Giller 1966, Gawęł, Muszyński 1996) – na podstawie odczytanych z rentgenogramu kątowych położań pików dyfrakcyjnych  $\theta$ . Wartości  $d$  uzupełnia się szacunkową oceną intensywności danego refleksu. W analizie jakościowej jej miarą może być np. wysokość piku na dyfraktogramie. Interpretacja dyfraktogramu

rentgenowskiego jest podstawową czynnością wykonywaną po zakończeniu pomiaru polegającą na przyporządkowaniu kolejnym refleksom odpowiadającym im kątów odbłyśku  $\theta$ , a następnie odległości międzypłaszczyznowych  $d$  oraz względnych intensywności  $I$ . Tradycyjną identyfikację przeprowadza się dwustopniowo. Polega ona na:

- stwierdzeniu zgodności wartości  $d$  i  $I$  kilku - najczęściej pięciu - pików dyfrakcyjnych analizowanej próbki z danymi wzorcowymi określonego minerału. Te ostatnie są ujęte w indeksie rentgenowskim katalogu (tzw. *klucz rentgenowski*), którym się posługujemy. Pozwala to na wstępną identyfikację analizowanego minerału,
- stwierdzeniu zgodności wszystkich pozostałych pików zarejestrowanych w zakresie pomiarowym z danymi wzorcowymi określonego minerału.

W przypadku mieszaniny minerałów należy pamiętać, że przy małej zawartości określonego składnika na dyfraktogramie pojawiają się tylko jego najmocniejsze piki, a gdy jest ona bliska progu wykrywalności - zaledwie jeden. Zdaniem Kubisza i in. (1988) liczba składników mieszaniny, możliwych do zidentyfikowania metodami rentgenowskimi, jest ograniczona (6-10). Wykrywalność minerałów w mieszaninie zmienia się w szerokim zakresie, zwykle w granicach 0,5-40%. Metodą rentgenograficzną można też przeprowadzić analizę ilościową składu mineralnego, porównując intensywność linii danego minerału z linią czystego minerału (wzorca) (Wyszomirski, Galos 2007).

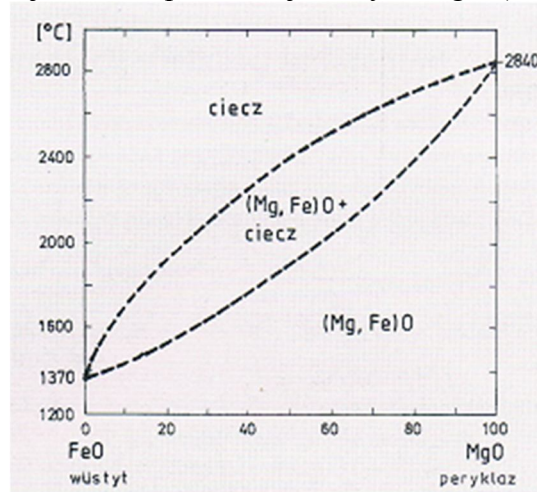
#### • Analiza rentgenograficzna w badaniach roztworów stałych

W niektórych przypadkach fazy krystaliczne występujące w surowcach mineralnych mają charakter roztworów stałych, zarówno ciągłych, jak i nieciągłych. Ich skład chemiczny często wpływa w znacznym stopniu na jakość tych surowców.

Klasycznymi przykładami są m.in.:

- roztwór stały forsterytu  $Mg_2[SiO_4]$  i fayalitu  $Fe_2[SiO_4]$  (*oliwiny*),
- roztwór stały peryklazu  $MgO$  i wüstytu  $FeO$  (rys. 2.6);
- roztwór stały magnezytu  $MgCO_3$ , i syderytu  $FeCO_3$ .

W powyższych roztworach ma miejsce diadochia izowalentna  $Mg^{2+} \rightarrow Fe^{2+}$ , która jest m.in. następstwem zbliżonej wartości promieni jonowych  $Mg^{2+}$  (0,66 Å) i  $Fe^{2+}$  (0,74 Å).



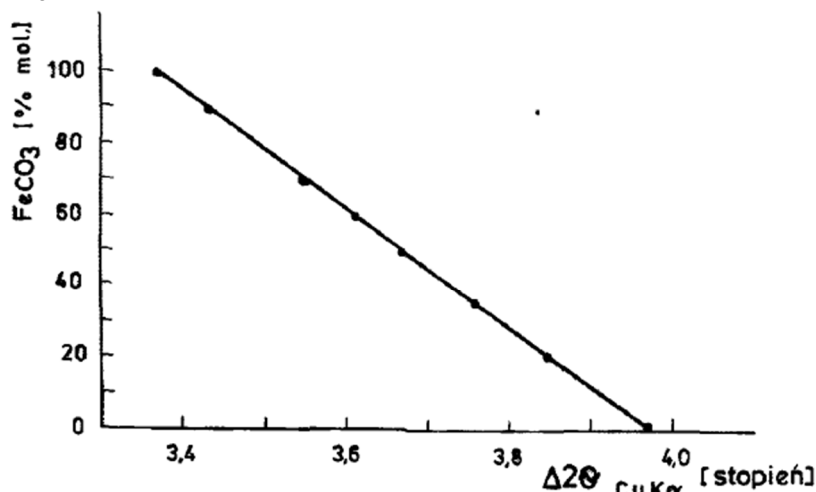
Roztwór stały peryklaz  $MgO$  – wüstytn  $FeO$

Źródło: wg Levina i in. 1974

**Roztwór stały** – ciało stałe, które jest jednorodną pod względem fizycznym fazą krystaliczną, zawierającą dwa lub więcej składników, np. dwa lub więcej rodzajów jonów w sieci krystalicznej. Taką fazę nazywa się roztworem stałym, jeżeli po dodaniu substancji rozpuszczonych do dominującego składnika (rozpuszczalnika) typ struktury krystalicznej nie zmienia się, a parametry sieci zmieniają się stopniowo, wraz ze wzrostem stężenia substancji rozpuszczonych.

Do oceny jakości stosowanych surowców mineralnych przydatna jest metoda rentgenograficzna. Wiadomo bowiem, że zmiana parametrów sieciowych komórki elementarnej roztworu stałego jest w przybliżeniu funkcją liniową jego składu chemicznego (*reguła Vegarda*).

Charakter chemiczny roztworu stałego  $MgCO_3 - FeCO_3$  można też określić na podstawie badań rentgenograficznych. Położenie refleksu magnezytu zmienia się bowiem w zależności od udziału  $Fe^{2+}$  w jego strukturze. Precyzyjny pomiar położenia tego refleksu, wykonany przy użyciu wzorca wewnętrznego (może być nim np. fluorek kadmu  $CdF_2$ , którego pik dyfrakcyjny 111 leży blisko refleksu 1014 magnezytu), umożliwia zatem określenie na podstawie krzywej kalibracyjnej udziału molowego  $FeCO_3$  w roztworze stałym  $MgCO_3 - FeCO_3$ .



Krzywa kalibracyjna do określenia udziału cząsteczki  $FeCO_3$  w  $(Mg,Fe)CO_3$  metodą rentgenograficzną (Rosenberg 1963).  $\Delta 2\theta_{Cu} = 2\theta_{magnezyt(10\bar{1}4)} - 2\theta_{CdF_2(111)}$

- **Analiza rentgenograficzna w badaniach wielkości krystalitów**

Możliwości metody rentgenograficznej w badaniach wielkości krystalitów dotyczą zakresu od 0,1 um do 0,001 um (tj. do 1 nm). W przedziale tym obserwuje się bowiem poszerzenie dyfrakcyjne B refleksów rentgenowskich, które jest uzależnione od wielkości krystalitów  $D$ . Zależność ta została ustalona przez **Scherrera** w roku 1918, który podał następujący wzór:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos\theta_B}$$

gdzie:

$D$  - pozorna rentgenograficzna wielkość krystalitu [ $\text{\AA}$ ],

$B$  - poszerzenie dyfrakcyjne stanowiące szerokość maksimum interferencyjnego [radian],

$K$  - wielkość stała uzależniona od symetrii krystalitów,

$\lambda$  - długość fali promieniowania rentgenowskiego [ $\text{\AA}$ ],

$\theta_B$  - kąt odbłyску [stopień].

Szerokość linii dyfrakcyjnych zależy od wielu parametrów trudnych do skontrolowania. Są to: kształt ogniska lampy rentgenowskiej, absorpcja promieniowania przez preparat i in. Aby uniknąć tych niedogodności, stosuje się metodę wzorców. Wzorce powinny charakteryzować się takim uziarnieniem, aby poszerzenie wybranej linii wzorca, spowodowane wielkością ziarna, było mniejsze od zakresu mierzalności.

Wielkość kryształitu, wyznaczona ze wzoru Scherrera, odnosi się do wymiaru prostopadłego do płaszczyzny (*hkl*) dającej refleks pod kątem  $\Theta$ . W przypadku zatem substancji wysoko symetrycznych krystalizujących w układzie regularnym, które na ogół tworzą ziarna izometryczne, można przyjąć, że ich wymiary we wszystkich kierunkach są do siebie zbliżone.

W związku z tym rentgenograficzna metoda badania wielkości kryształitów jest najbardziej przydatna dla substancji krystalizujących w układzie regularnym. Zakres wielkości ziaren, dla którego metoda rentgenograficzna jest użyteczna, odnosi się zwłaszcza do cząstek nanometrycznych.

## **b) Analiza termiczna**

Nazwą **analiza termiczna** określa się zespół metod badania zmian wybranych właściwości fizycznych substancji pod wpływem zmian temperatury. Metody te wykorzystywane są do badania reakcji chemicznych i przemian fazowych zachodzących w trakcie ogrzewania substancji. Niektóre z nich pozwalają również na wyznaczenie parametrów termodynamicznych i kinetycznych reakcji. Analiza termiczna służy do określania składu fazowego i czystości surowców oraz badania reakcji wysokotemperaturowych związanych z wytwarzaniem wielu tworzyw.

W zależności od sposobu ogrzewania próbki, **metody termiczne** dzieli się na **statyczne i dynamiczne**. W trakcie **termicznej analizy statycznej** temperatura próbki zmienia się skokowo i utrzymywana jest na danym poziomie aż do osiągnięcia przez składniki próbki stanu równowagi. Metodami statycznymi bada się najczęściej dysocjację termiczną substancji przez pomiar zmiany ich ciężaru oraz krystalizację, obserwując zmiany składu fazowego. **Analiza termiczna dynamiczna** wykonywana jest przy stopniowym wzroście lub obniżeniu temperatury. Obecnie stosuje się niemal wyłącznie metody dynamiczne, gdyż pozwalają one szybko uzyskiwać wyniki.

### **• Termiczna analiza różnicowa**

Najwcześniej do identyfikacji metodami termicznymi składników fazowych występujących w surowcach mineralnych zastosowano termiczną analizę różnicową. Jak już podano, polega ona na rejestrowaniu zmian różnicy temperatur  $\Delta T$ , jaka powstaje pomiędzy próbką badaną a substancją termicznie obojętną w czasie ich ogrzewania (lub chłodzenia) w określonym interwale temperatur. Różnica ta jest wynikiem zachodzących w badanej substancji reakcji endo- lub egzotermicznych, które powodują obniżenie lub podwyższenie jej temperatury  $T_p$  w stosunku do temperatury  $T_s$  substancji wzorcowej, termicznie obojętnej. Ta ostatnia musi być tak dobrana, aby w zakresie temperatur przeprowadzenia pomiaru nie podlegała jakimkolwiek przemianom chemicznym lub fizycznym. Najczęściej stosuje się do tego celu  $\alpha$ - $Al_2O_3$ , MgO lub prażony kaolinit. Technika termicznej analizy różnicowej polega na ciągłym i równomiernym ogrzewaniu lub studzeniu próbki badanej i obojętnej, w których zanurzone są końcówki termopar (zwykle Pt-PtRh) połączone w układzie różnicowym. Do ogrzewania stosuje się piec elektryczny, w którym umieszczone są tygielki (ceramiczne lub platynowe) z próbkami: badaną i wzorcową.

Wynik analizy rejestrowany jest zwykle w postaci wykresu przedstawiającego różnicę temperatur obu próbek jako funkcję temperatury mierzonej w próbce wzorcowej, tj.  $\Delta T = f(T_s)$ . Rezultatem pomiaru jest krzywa termicznej analizy różnicowej – krzywa DTA. Na krzywej tej różnica temperatur  $\Delta T$  odkładana jest na osi rzędnych, a na osi odciętych temperatura lub czas wzrastające od lewej ku prawej. Jeżeli w czasie ogrzewania nie zachodzą w badanej próbce przemiany połączone z pobieraniem lub wydzielaniem ciepła, wykres stanowi poziomą linią prostą.



Jeżeli natomiast w pewnej temperaturze próbka ulega **przemianie endo- lub egzotermicznej**, to wówczas jej ogrzewanie ulega chwilowemu zahamowaniu lub przyspieszeniu w porównaniu z próbką wzorcową. Powoduje to wytworzenie się między obu tymi próbkami różnicy temperatur  $\Delta T = T_p - T_s$ , ujemnej lub dodatniej. Zostaje ona zarejestrowana na krzywej DTA jako efekt termiczny zwany też pikiem. Aparatura pomiarowa jest skonstruowana w ten sposób, że efekty endotermiczne są zwrócone w dół, a egzotermiczne - w górę.

Najbardziej pospolite przemiany związane z pobieraniem lub wydzielaniem ciepła zestawiono poniżej. Ogólnie można wyróżnić wśród nich:

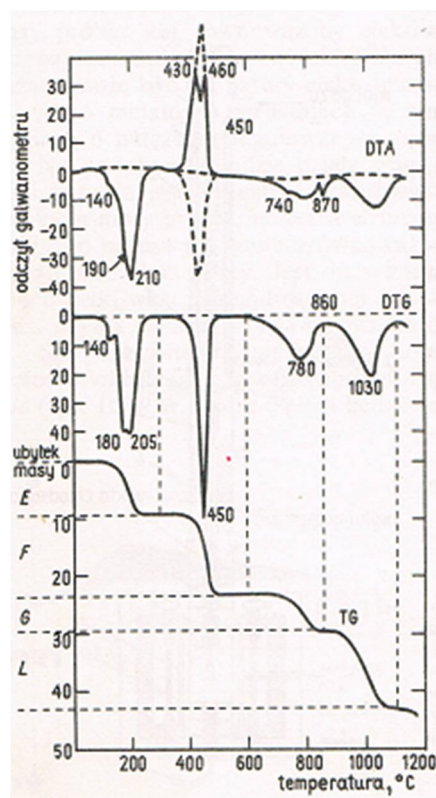
- dla procesów endotermicznych:
  - reakcje chemiczne: dysocjacja z wydzielaniem (lub bez wydzielania) faz gazowych,
  - przemiany fizyczne: przemiany polimorficzne (przejście odmian nisko- w wysokotemperaturowe), zmiana stanu skupienia, utrata wody zaadsorbowanej powierzchniowo lub wewnętrznie
- dla procesów egzotermicznych:
  - reakcje chemiczne: utlenianie, synteza
  - procesy fizyczne: przemiany polimorficzne (przejście odmian wysoko- w niskotemperaturowe).

#### • Termograwimetria (TG, DTG)

Termograwimetria TG polega na rejestrowaniu zmian masy substancji w czasie ogrzewania lub studzenia w funkcji czasu lub temperatury, lub na pomiarze zmian masy substancji ogrzewanej izotermicznie w funkcji czasu. Urządzenie używane do tego celu nosi nazwę termowagi. Składa się ona z wagi, do której szalki umocowany jest tygiel z badaną próbką umieszczony w piecu elektrycznym. Ogrzewanie pieca odbywa się za pośrednictwem układu programującego zapewniającego liniowy wzrost temperatury. Zmiany masy próbki zapisywane są przez układ rejestrujący.

Za pomocą tak skonstruowanych termowag wykonuje się analizę termograwimetryczną w warunkach statycznych lub dynamicznych. Analiza statyczna polega na izometrycznym oznaczaniu zmian ciężaru próbki. Rejestruje się wówczas zależność jej ciężaru od czasu w stałej temperaturze. Zapis ten nosi nazwę **krzywej izometrycznych zmian masy próbki** i rejestrowany jest w ten sposób, że na osi rzędnych zaznacza się ciężar próbki malejący w kierunku ku dołowi, a na osi odciętych czas rosnący od lewej ku prawej.

Najszerze zastosowane znajdują jednak badania dynamiczne w warunkach liniowo wzrastającej lub obniżającej się temperatury. Również termograwimetria rozumiana jest potocznie jako metoda pomiaru zmian masy próbki w warunkach dynamicznych. W rezultacie tak wykonanej analizy otrzymuje się wykres zwany **krzywą termograwimetryczną**. Na osi rzędnych rejestrowana jest masa próbki (malejąca ku dołowi) a na osi odciętych czas lub temperatura. Krzywa TG przedstawia zatem stopnie odpowiadające ubytkowi lub przyrostowi masy próbki.



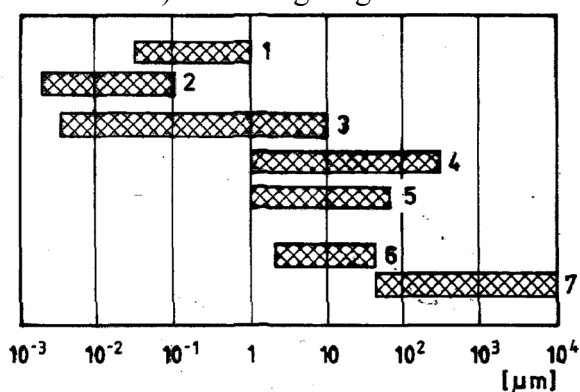


W celu poprawienia czytelności krzywych TG wykonuje się równoległe analizę termogravimetryczną różnicową (DTG). Metoda ta daje pierwszą pochodną krzywej termogravimetrycznej względem czasu  $t$  lub temperatury  $T$ . **Krzywa DTG** przedstawia zmianę szybkości rozkładu substancji ze wzrostem lub spadkiem temperatury. Całkowity ubytek masy próbki równy jest powierzchni pików na tej krzywej.

### c) Analiza granulometryczna

W technologii ceramicznej znajomość składu ziarnowego surowców, przygotowanych z nich zestawów oraz otrzymanych produktów jest zagadnieniem niezwykle ważnym. Znaczenie znajomości składu ziarnowego wynika m.in. z jego wpływu na kształtowanie się tekstury wyrobów i przebieg wysokotemperaturowych procesów w czasie obróbki cieplnej. Jest ona szczególnie istotna w odniesieniu do surowców ilastych i decyduje o ich właściwościach użytkowych, którymi m. in. są: plastyczność, skurczliwość suszenia, właściwości sorpcyjne i katalityczne.

Skład ziarnowy określa się głównie za pomocą analizy sitowej i metod sedymentacyjnych. W szczególnych przypadkach używane są także metody: mikroskopowa (zarówno optyczna, jak i elektronowa) oraz rentgenograficzna.



Zakres stosowania różnych metod badania uziarnienia: 1 – ultrawirówka, 2 – metoda rentgenograficzna, 3 – mikroskop elektronowy, 4 – mikroskop optyczny, 5 – analiza sedymentacyjna, 6 – mikrosita, 7 – analiza sitowa

#### • Analiza sitowa

Analiza sitowa jest najstarszą metodą określania składu ziarnowego. Metodą tą oznacza się ziarna o rozmiarach od 5 - 125000  $\mu\text{m}$  (125 mm), stosując sита o znormalizowanych rozmiarach oczek. Sita mają postać siatki o oczkach kwadratowych, a bok kwadratu stanowi nominalny wymiar sita. Siatki sit mogą być tkane z drutu albo mieć postać płyty perforowanej (z otworami o obrysie kwadratowym lub kołowym) wzgl. płytek elektroformowanych. Rozmiary oczek oraz wymagania techniczne sit podają międzynarodowe normy ISO, jak też normy stosowane w poszczególnych krajach.

Analiza sitowa polega na rozdzieleniu badanego materiału na frakcje ziarnowe określane rozmiarami oczek odpowiednich sit. Odbywa się to na zestawie sit o wzrastającym od dołu wymiarze oczek. Na powierzchni górnego sita umieszczana jest badana próbka. Zestaw sit jest zamknięty od dołu szczelnym pojemnikiem, a od góry pokrywą. Liczba sit i rozmiar oczek stosowanych w analizie zależy od uziarnienia materiału i celu przeprowadzenia badań. Materiał, który przechodzi przez oczka danego sita, stanowi nadawę do następnego sita.

Rozsiewanie przeprowadza się ręcznie lub mechanicznie przy użyciu wytrząsarek, na sucho lub na mokro. Na sucho rozsiewa się na ogół ziarna grube. Surowce zawierające ziarna bardzo drobne, pomiędzy którymi mają miejsce oddziaływania kohezyjne, rozsiewa się na mokro, przemywając wodą cały zestaw sit poddawanych mechanicznym wibracjom.

- **Metody sedymentacyjne**

Podstawę teoretyczną wszystkich metod sedymentacyjnych stanowi prawo Stokesa, które stwierdza, że w środowisku lepkiem ziarna opadające pod wpływem siły grawitacji poruszają się ruchem jednostajnym z prędkością zależną od ich wielkości. Po upływie czasu  $t$ , z wysokości  $h$  z prędkością opadania  $v = h/t$  sedymentuje frakcja ziarnowa, której średnica ziaren wynosi:

$$d = \sqrt{\frac{h}{ct}}$$

gdzie  $c$  jest stałym współczynnikiem równania Stokesa wynoszącym:

$$c = \frac{\Delta q g}{18\eta}$$

w którym:

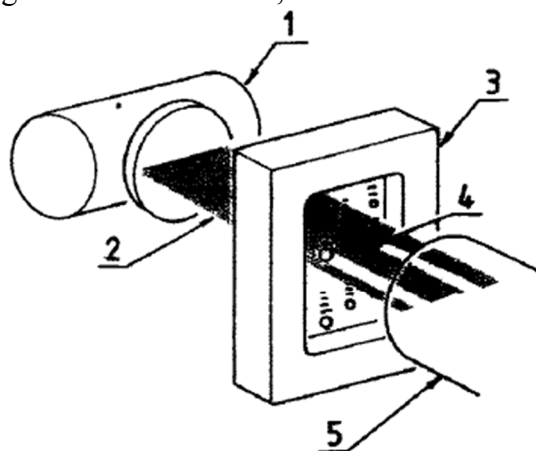
$\Delta q$  - różnica gęstości ziaren i cieczy sedymentacyjnej,

$\eta$  - współczynnik lepkości dynamicznej cieczy sedymentacyjnej,

$g$  - przyspieszenie ziemskie.

Pomijając starsze rozwiązania metodyczne – takie jak pipeta Andreasena i wagę sedymentacyjną – szczególną uwagę należy zwrócić na rentgenowskie analizatory uziarnienia, których najlepszym przykładem jest analizator SediGraph 5100. Zasada jego działania polega na precyzyjnym pomiarze zmian natężenia ciągłego (a więc o różnej długości fali) promieniowania rentgenowskiego małej mocy, po jego przejściu przez naczynie pomiarowe wypełnione cieczą z sedymentującymi ziarnami.

Promieniowanie rentgenowskie nie ulega - praktycznie rzecz biorąc – rozproszeniu i odbiciu, zatem mierzona wielkość pochłaniania zależy jednoznacznie od wielkości ziaren i ilości analizowanego materiału. Naczynie pomiarowe przyjmuje zmienne położenie - poruszając się pionowo, prostopadle do kierunku emitowanego promieniowania rentgenowskiego. Umożliwia to znaczne skrócenie pomiaru poprzez zmniejszenie czasu, po którym wiązka promieni rentgenowskich napotyka ziarna określonej wielkości. Intensywność promieniowania rejestrowana przez detektor jest funkcją koncentracji ziaren substancji stałej w cieczy. Proces ich sedymentacji zależy w dużej mierze od lepkości cieczy i jej gęstości, dlatego w urządzeniu SediGraph 5100 utrzymywana jest stała temperatura w układzie pomiarowym i mieszającym z dokładnością do 0,2°C. Urządzenie to przeznaczone jest do badania składu ziarnowego w zakresie 300 - 0,1  $\mu\text{m}$ .



Schemat działania rentgenowskiego analizatora uziarnienia SediGraph 5100:

1 – źródło promieniowania rentgenowskiego, 2 – wiązka promieni rentgenowskich, 3 – naczynie pomiarowe, 4 – opadające ziarna, 5 – detektor promieniowania rentgenowskiego

- **Sposoby przedstawiania wyników analizy składu ziarnowego**

Wyniki analizy składu ziarnowego przedstawiane są w postaci tabelarycznej lub graficznej jako krzywe kumulacyjne i populacyjne oraz histogramy.

**Krzywa kumulacyjna składu ziarnowego**, zwana również krzywą sumacyjną, przedstawiona jest w układzie współrzędnych, w którym na osi odciętych zaznaczono średnicę zastępczą ziaren wyrażoną w  $\mu\text{m}$ , a na osi rzędnych procentową zawartość w badanym materiale ziaren o średnicach mniejszych od wybranej średnicy  $D$ . Krzywa kumulacyjna jest funkcją ciągłą. Średnica ziaren naniesiona jest w skali logarytmicznej, co umożliwia bardziej szczegółowe przedstawienie danych w zakresie ziaren najdrobniejszych. Zaletą takiego przedstawienia wyników jest możliwość oszacowania udziału dowolnej frakcji (klasy) ziarnowej w analizowanej próbce.

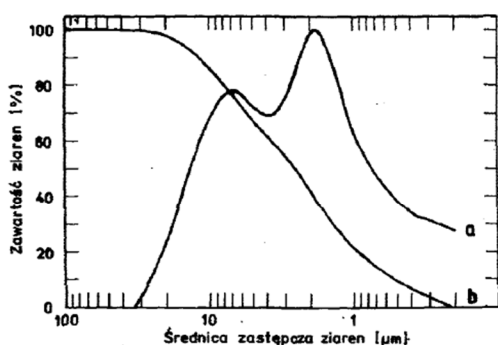
Krzywe kumulacyjne nie zawsze dostatecznie wyraźnie ujawniają subtelne cechy rozkładu ziaren np. w przypadku rozkładów dwu- i wielomodalnych. Dlatego stosowany jest też inny typ wykresów obrazujących zależność funkcji częstości od wielkości ziaren. Otrzymuje się je np. poprzez graficzne różniczkowanie krzywej kumulacyjnej, a uzyskany wykres nosi nazwę **krzywej populacyjnej** lub różniczkowej. Powierzchnia pod nią odpowiada udziałowi frakcji ziarnowej w określonym zakresie wielkości ziaren.

Najprostszym wykresem obrazującym rozkład wielkości ziaren w materiale jest **histogram**. Przedstawia on w formie słupków procentową zawartość ziaren o wielkościach mieszczących się w wybranych przedziałach uziarnienia. Wysokość słupka odpowiada udziałowi frakcji ziarnowej zawartej w przedziale określonym jego szerokością. Ta ostatnia nie powinna być zbyt duża, gdyż wpływa to ujemnie na rozdzielczość opisaney metody przedstawiania wyników rozkładu wielkości ziaren.

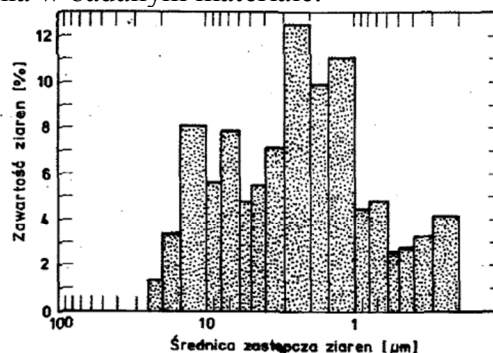
Graficzne wykresy rozkładu wielkości ziaren stanowią podstawę do wyznaczenia wielkości reprezentujących całą zbiorowość, którymi są: mediana i wartość modalna (moda).

**Medianę** definiuje się jako taką średnicę, dla której zawartość ziaren większych od niej jest równa zawartości ziaren drobniejszych. Można ją łatwo wyznaczyć z krzywej kumulacyjnej odpowiadającej rzędnej równej 50%.

**Moda** określa średnicę ziaren, przy której funkcją częstości osiąga maksimum i odpowiada ekstremum na krzywej populacyjnej. Innymi słowy, wartość modalna określa średnicę ziaren o największej częstości występowania w badanym materiale.



Krzywa populacyjna (a) i kumulacyjna (b) składu ziarnowego kaolinu szlamowanego KOC



Histogram składu ziarnowego kaolinu szlamowanego KOC

#### 4. Literatura:

- Bolewski A., Żabiński W. [red.], 1979, Metody badań minerałów i skał. Wyd. Geol., Warszawa.
- Gawel A, Muszyński M., 1996, Tablice do identyfikacji minerałów metodą rentgenograficzna. Skrypt AGH nr 1463. Wyd. AGH, Kraków.

- Levin E.M., Robbins CR., McMurdie H.F., 1974, Phase diagrams for ceramists. Publ. by Amer. Cer. Soc, Columbus, Ohio, USA.
- Giller J.L., 1966, Tablicy meżploskostnykh rasstojanij. Izd. Nedra, Moskva.
- Rosenberg P.E., 1963, Synthetic solid solutions in the system MgCO<sub>3</sub>, FeCO<sub>3</sub>. Am. Miner. 48, 1396-1400.
- Wyrwicki R., 1988 – Analiza derywatograficzna skał ilastych. Wydawnictwa Uniwersytetu Warszawskiego.
- Wyszomirski P., Galos K., 2007 – Surowce mineralne i chemiczne przemysłu ceramicznego. Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków.

## 5. Przebieg zajęć laboratoryjnych:

### Część A Analiza rentgenograficzna

1. Przekształć wzór Braggów-Wulfa ze względu na odległość międzypłaszczyznową  $d$ :  
 $n\lambda = 2d_{hkl} \sin\Theta$ .
2. Wykorzystując dyfraktogram „Próbka Q-1” wyznacz  $d$  dla pięciu najwyższych pików. Przypisując:  $\lambda=1,542 \text{ \AA}$ ;  $n=1$ .
3. Odszukaj minerał badanej fazy w tablicach identyfikacyjnych. Minerał ten jest jednym z wymienionych: Albit, Anortyt, Andaluzyt, Biotyt, Chromit, Cyrkon, Dolomit, Hematyt, Illit, Kalcyt, Kaolinit, Klinoptilolit, Kwarc- $\beta$ , Magnetyt, Piryt, Rutyl, Syderyt.
4. Z podanego wykresu odszukaj w kluczu fazę zaznaczoną pytajnikami. Faza mineralna zawiera się w grupie wymienionych minerałów w pkt 3.

### Część B Analiza termiczna

1. Określ temperatury maksimum efektu, temperatury końca i początku efektu. Czy jest to reakcja endo- czy egzotermiczna?
2. Oceń z jaką przemianą w minerale związana jest ta przemiana.
3. Za pomocą wyznaczonych temperatur w pkt 1 określ jakie minerały występują na derywatogramach.

### Część C Analiza granulometryczna

1. Przy użyciu danych dostarczonych przez prowadzącego sporządź wykresy z krzywymi: populacyjną i kumulacyjną.
2. Określ modę i medianę, oraz wartości  $d_{25}$  i  $d_{75}$ .