

DOLOČANJE STRUKTURE GLINENEGA OBLIKOVANCA Z OPTIČNIM MIKROSKOPOM

IDENTIFICATION OF THE CLAY BODY STRUCTURE BY THE OPTICAL MICROSCOPE

Mojca Planjšek, Breda Mirtič

Univerza v Ljubljani, NTF, Oddelek za geologijo, Aškerčeva 12, 1000 Ljubljana, Slovenija

Prejem rokopisa - received: 1999-11-22; sprejem za objavo - accepted for publication: 1999-12-20

Za izdelavo gradbene keramike uporabljamo v Sloveniji plastično glino, ki da po žganju rdečo črepinjo. Za optimizacijo sestave mase glede procesa izdelave oblikovanca, žganja ter za doseganje spreminjanja končnih lastnosti in videza izdelka uporabljajo proizvajalci različne dodatke. V sestavku so predstavljeni rezultati preiskav glinenih oblikovancev po žganju v oksidacijski in redukcijski atmosferi pri različnih končnih temperaturah z dodatki opečnega zdroba, MnO_2 , TiO_2 , kremenovega peska in frite. S preiskavo v presevalni in odsevni svetlobi smo dokazali nastanek črnih jeder, zmanjševanje poroznosti v odvisnosti od končne temperature in dodane frite, delno taljenje posameznih zrn dodatkov ter vpliv na makroskopski videz izdelka.

Ključne besede: glina, glineni oblikovanec, žganje, struktura, optični mikroskop

Plastic clay is used for manufacturing of the building ceramic. Low amounts of different mineral components are added in order to optimise the manufacturing process and to modify the properties as well as the product image. Results of the investigations of the fired clay bodies are presented in the article. The clay bodies were fired in the oxidation and in the reduction atmosphere at different temperatures. Different amounts of grog, MnO_2 , TiO_2 , quartz sand and frita were added. Investigations of the thin and polished sections of the fired bodies by optical microscope proved the existence of black cores as well as a relationship between porosity, the firing temperature and the amount of the frita added. In addition, a partial melting of the added mineral components and the influence of the added mineral components on the macroscopic image of the clay product was also proved.

Key words: clay, clay body, firing, structure, optical microscope

1 UVOD

Glina je sediment in je med sedimentnimi kamninami najpogostejša. Skoraj polovico vseh sedimentnih kamnin so gline (40%). Gline pa so tudi pomembna nekovinska surovina. Uporabnost jim določajo njene osnovne značilnosti. Gline so drobnozrnate, imajo veliko sposobnost oblikovanja, če jim dodamo že manjšo količino vode, pri žganju se zgostijo, postanejo trde in obstojne proti mehanskim, toplotnim in delno kemičnim vplivom¹. Zato je glina pomembna surovina za izdelavo velikega števila različnih keramičnih izdelkov. Poleg tega uporabljajo gline še v različnih vrstah industrije v osnovni (nežgani) obliki kot glavno ali kot stransko sestavino².

Uporabna vrednost gline je odvisna od vrste, količine, strukture glinenih in drugih mineralov, ki jih glina vsebuje, ter od porazdelitve velikosti delcev^{3,4}.

V ta namen določamo kemično in mineralno sestavo ter fizikalne lastnosti, kot so plastičnost, odpornost proti ognju, skrčki pri sušenju in žganju, vpijanje vode po žganju, trdnost surovega in žganega oblikovanca.

Glino maso je navadno treba sestaviti za izdelavo keramičnih izdelkov iz različnih vrst gline. Dodajamo lahko tudi druge surovine, s katerimi izboljšamo ali spremenimo lastnosti keramičnega izdelka. Taki dodatki so kremen, ki je pustilo v preveč plastični glini, uravnava zrnastost, vpliva na temperaturo žganja in na skrček pri

ohlajanju. Podoben učinek ima tudi opečni zdrob. Dodatek frite vpliva na temperaturo žganja in trdnost črepinje po njem. Na barvo črepinje po žganju lahko vplivamo z oksidi, pigmenti. Takšna oksida sta MnO_2 in TiO_2 . Hkrati pa barvajoči oksidi vplivajo tudi na temperaturo žganja. Količino dodatka določamo eksperimentalno.

V članku smo z rentgensko difrakcijo in optičnim mikroskopom karakterizirali posamezne dodatke v keramični črepinji, ki je bila žgana do različne končne temperature. Po žganju smo določili tudi vpliv posameznih dodatkov v črepinji.

2 UPORABLJENI MATERIALI IN METODE

2.1 Sestava komponent

Glino kot glavno surovinsko komponento smo v glinokopu vzorčevali glede na barvo. Odvzeti so bili štiri vzorci (M1, M2, M3, M4). Uporabljeni dodatki so bili: opečni zdrob (M5), ki je žgan odpadni material iz redne proizvodnje, frita (M6), kremenov pesek (M7) in oksida TiO_2 ter MnO_2 . Pri vseh vzorcih gline in dodatkih smo določili kemično sestavo z induktivno plazemsko spektroskopijo, mineralno sestavo pa z rentgensko difrakcijo.

Tabela 1: Kemična sestava uporabljenih vzorcev glin in dodatkov, določena z metodo ICP, v mas. %

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Cr ₂ O ₃
M1	65,11	16,31	5,09	0,73	0,29	0,43	1,91	1,41	0,03	0,02	0,029
M2	61,62	18,55	4,43	0,96	0,37	0,57	1,84	1,32	0,05	0,02	0,022
M3	65,61	15,77	5,34	0,79	0,29	0,57	1,86	1,40	0,05	0,03	0,028
M4	67,68	16,05	3,29	0,74	0,32	0,49	1,89	1,51	0,04	0,02	0,028
M5	69,05	19,76	5,55	0,85	0,31	0,31	1,95	1,37	0,02	0,08	0,033
M6	37,12	3,71	1,00	2,38	14,46	3,26	0,52	0,04	0,05	11,40	0,018
M7	93,77	3,03	0,67	0,16	0,12	0,31	0,68	0,44	0,05	0,01	0,032

2.2 Sestava oblikovancev

Osnovna sestavina vseh oblikovancev je bila glina. Poleg nje je bil mešanici za keramične ploščice dodan še kremenov pesek do 3% in izmenično MnO₂ do 3% (M12) oz. TiO₂ do 3% (M10) ali frita do 0,4% (M11). Surovini za izdelavo tlakovcev je bil dodan opečni zdrob do 16% in TiO₂ do 3% (vzorec M9). Opeka je bila narejena iz glinice, ki ji je bilo dodanega do 16% opečnega zdroba (M8). Vsi izdelki so bili žgani v redni proizvodnji v tunelski peči. Preiskani so bili:

- vlečna debelostenska keramična ploščica, žgana v oksidacijski atmosferi pri temperaturi 1040°C (M12) in 1060°C (M10) ter redukcijski atmosferi pri 1060°C (M11)
- vlečen keramični tlakovec, žgan pri 1040°C v oksidacijski atmosferi (M9)
- vlečna opeka, žgana pri 860°C v oksidacijski atmosferi (M8).

Pri oblikovancih smo po žganju ugotavljali strukturne in teksturne značilnosti ter kemično sestavo z induktivno plazemsko spektroskopijo (ACME, Kanada). Mineralna sestava oblikovancev je bila ugotovljena z optičnim mikroskopom (optični mikroskop Leitz za presevo in odsevno svetlobo, NTF Odd. za geologijo, Ljubljana) ter rentgensko difrakcijo (Philips, NTF Odd. za geologijo, Ljubljana).

3 REZULTATI PREISKAV IN DISKUSIJA

3.1 Kemična in mineralna sestava surovinskih komponent

Rezultati kemične analize vzorcev glinice in dodatkov so podani v **tabeli 1**. Mineralna sestava posameznih vzorcev glinice in dodatkov je podana v **tabeli 2**.

Tabela 3: Kemična sestava oblikovancev po žganju, določena z metodo ICP, v mas. %

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Cr ₂ O ₃
M8	67,15	20,61	6,12	0,91	0,33	0,32	1,91	1,33	0,07	0,04	0,033
M9	64,78	19,29	5,43	0,84	0,34	0,31	1,87	5,60	0,04	0,02	0,032
M10	66,25	18,82	5,39	0,82	0,31	0,32	1,86	5,39	0,05	0,01	0,031
M11	69,04	19,65	5,77	0,88	0,39	0,39	1,93	1,37	0,05	0,07	0,029

Glina je montmorillonitno - illitna. Vsebuje še nekaj kaolinita in muskovita. Poleg glinenih mineralov vsebuje še kremen, glinence - plagioklaz in železove minerale.

Podobno sestavo imajo vsi vzorci glinice, ki smo jih vzeli iz glinokopa glede na različno barvo. Enako sestavo ima tudi povprečen vzorec, odvzet iz homogeniziranega kupa, ki je sestavljen enkrat letno.

Tabela 2: Mineralna sestava uporabljenih vzorcev glinice in dodatkov, določena z rentgensko difrakcijo

M1	kaolinit, montmorillonit, muskovit (illit), kremen, plagioklaz, goethit
M2	kaolinit, montmorillonit, muskovit (illit), kremen, plagioklaz, goethit
M3	kaolinit, montmorillonit, muskovit (illit), kremen, plagioklaz, goethit
M4	kaolinit, montmorillonit, muskovit (illit), kremen, plagioklaz, goethit
M5	kremen, tridimit, mullit, hematit, TiO ₂ , MnO ₂
M7	kremen, muskovit, glinenci

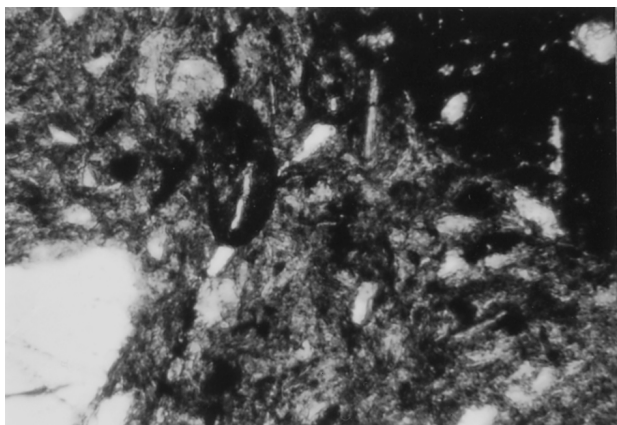
3.2 Kemična in mineralna sestava oblikovancev po žganju

Kemična sestava oblikovancev po žganju je podana v **tabeli 3**.

Po žganju ostaja v oblikovancih nekaj nereagiranih mineralov (kremen in glinenci), v odvisnosti od temperature pa kristalijo tudi minerali, značilni za žgano črepinjo. Mineralna sestava je podana v **tabeli 4**.

Tabela 4: Mineralna sestava oblikovancev po žganju, določena z rentgensko difrakcijo

M8	β-kremen, glinenec (sanidin), TiO ₂
M9	β-kremen, α-tridimit, mullit, hematit, TiO ₂ , MnO ₂
M10	β-kremen, α-tridimit, mullit, hematit, TiO ₂ , MnO ₂
M11	β-kremen, α-tridimit, mullit, hematit, TiO ₂
M12	β-kremen, α-tridimit, mullit, hematit, TiO ₂ , MnO ₂



Slika 1: Vzorec M8. Večje kremenovo zrno z ravnimi robovi, manjša zrna so že zaobljena. Temnejše večje polje pripada opečnemu zdrobu. Manjša temnordeča zrna so hematitna. Presevna svetloba, 1 cm = 60 μ m

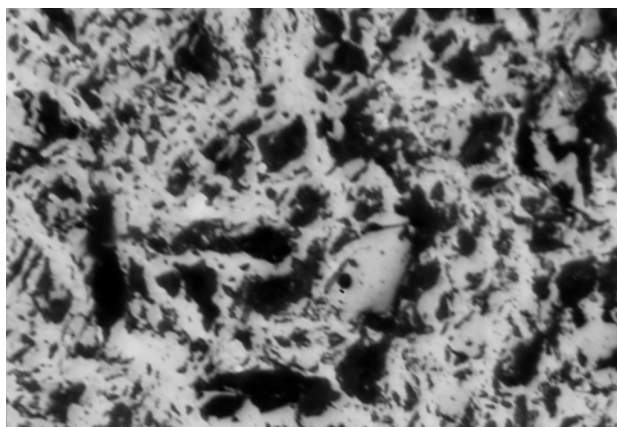
Figure 1: Sample M8. Large quartz grain with straight edges, small grains are already rounded. Large dark area represents grain of grog. Small dark red grains are of hematite. Transmitted light, 1 cm = 60 μ m

3.3 Strukturne značilnosti glinenih oblikovancev po žganju

Strukturne in teksturne značilnosti glinenih oblikovancev po žganju smo določali pri vzorcih M8 do M12.

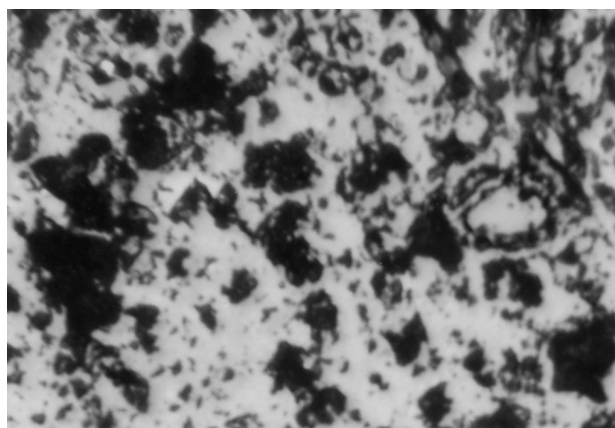
V presevni in odsevni svetlobi smo v obrusih določili enako mineralno sestavo, kot z rentgensko difrakcijo.

Minerali β -kremen (**slika 1**), α -tridimit in glinenci so najbolj debelo-zrnati, ker so v surovini najtrše mineralne sestavine. Zaradi velikosti ti minerali v izdelku ostajajo tudi po žganju. Nekaj β -kremena je zaradi ogrevanja



Slika 2: Vzorec M10. Kremenova zrna so dobro zaobljena, med zrni in osnovo je dober stik. Poroznost je nizka, večje pore so podolgovate, manjše pa zaobljene. Vmes je nekaj zrn z najvišjo odsevno sposobnostjo, ki pripadajo hematitu. Odsevna svetloba, 1cm = 60 μ m

Figure 2: Sample M10. Quartz grains are well rounded, there is a good contact between the grains and matrix. Porosity is low, large pores are elongated, small are rounded. There are also some grains of the highest reflectivity that belong to the hematite. Reflected light, 1 cm = 60 μ m

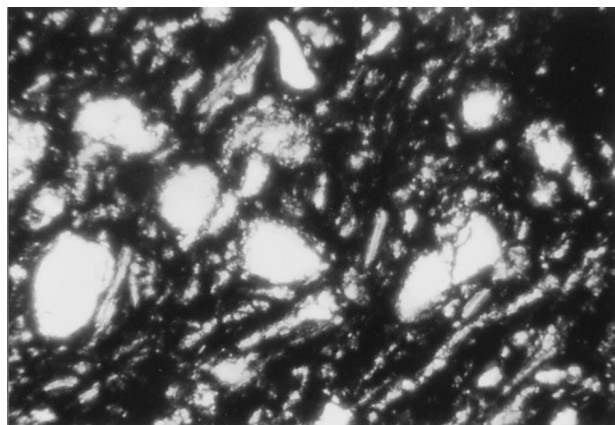


Slika 3: Vzorec M9. Usmerjena poroznost, polja z drugače usmerjenimi porami pripadajo zrnu opečnega zdroba. Odsevna svetloba, 1 cm = 60 μ m

Figure 3: Sample M9. Preferred orientation of pore denotes matrix and grains of grog. Reflected light, 1 cm = 60 μ m

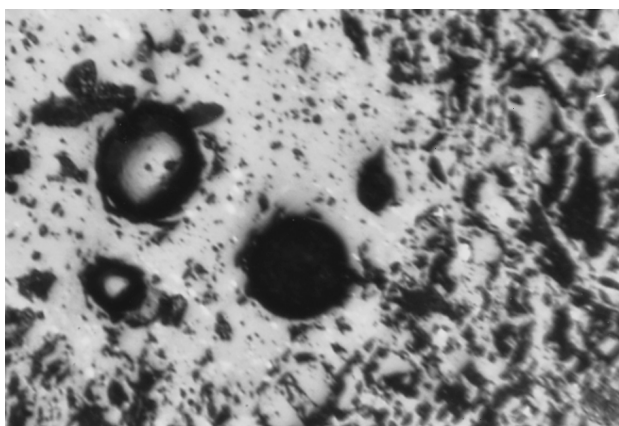
prešlo v α -tridimit. Kremen je zaradi velikega raztezka pri ogrevanju in ohlajanju razpokal (**slika 1**).

Železovi minerali so med žganjem prešli v železov oksid. Ker je potekalo žganje v oksidacijski atmosferi, je nastal hematit. Le-ta se pojavlja v vzorcu, žganem nad temperaturo 1040°C. Je zelo drobnozrnat, zato posameznih zrn niti pri največji povečavi ne opazimo. Skupke hematita zaznamo v odsevni svetlobi samo na posameznih mestih, kjer je bila homogenizacija surovine slabša. V odsevni svetlobi imajo zrna hematita največjo odsevno sposobnost med vsemi minerali (**slika 2**), ki sestavljajo keramični oblikovanec in so vidni z optičnim mikroskopom. Da je v črepinji po žganju resnično hematit, lahko dokažemo v presevni svetlobi, ker je vzorec značilno obarvan (opečna barva črepinje).



Slika 4: Vzorec M12. Zaobljena izometrična kremenova zrna. Paličasti rumenkasti mullitni kristali, večja črna zrna pripadajo MnO_2 . Presevna svetloba, 1 cm = 60 μ m

Figure 4: Sample M12. Rounded isometric quartz grains. Needle like yellow mullite crystals, large black grains belong to MnO_2 . Transmitted light, 1 cm = 60 μ m



Slika 5: Vzorec M11. Zrno frite v sredini slike se je stalilo in povzročilo nastanek črnega jedra. Odsevna svetloba, 1 cm = 60 μm

Figure 5: Sample M11. Fritta in the middle of the picture melted at the firing temperature and caused the existence of the black core. Reflected light, 1 cm = 60 μm

Pore v oblikovancu so značilno razpotegnjene v smeri vlečenja (**slika 2**). Robovi por so ostri. Zaobljenost je odvisna od temperature žganja. V vzorcu, ki je bil žgan pri najvišji temperaturi, je opazno zmanjšanje števila drobnih por. Nastalo pa je več velikih por z zaobljenimi robovi (**slika 3**). Pojav dokazuje, da je pri tej temperaturi v črepinji že talina.

V vzorcih, ki so bili žgani pri višjih temperaturah (1040 in 1060°C), je kristalil tudi rumenkast paličast mullit (**slika 4**)

Zaradi slabe homogenizacije je dodani TiO_2 ostal v črepinji v obliki večjih skupkov, ki niso reagirali z okolico. TiO_2 v črepinji povzroči, da značilna opečnata barva zbledi - črepinja postane rumeno (oker) obarvana. Podoben učinek dajo tudi skupki MnO_2 , zaradi katerih se črepinja čokoladno rjavo obarva (**slika 4**).

Med debelozrnate delce v črepinji spada tudi opečni zdrob (**slika 1**), kjer lahko vidimo, da zrna niso reagirala z glineno osnovo. Robovi zrn opečnega zdroba so potemneli zaradi difuzije MnO_2 . Opečni zdrob je v črepinji temnejše opečne barve kot osnova.

Frita znižuje temperaturo tališča surovinske mase in povečuje količino taline, s tem pa zmanjša poroznost črepinje. V vzorcu, ki je bil žgan v redukcijski atmosferi, so na mestih zrn frite nastala črna jedra (**slika 5**).

3.4 Teksturne značilnosti glinenih oblikovancev po žganju

Tekstura keramične črepinje je odvisna od načina oblikovanja. Z višanjem temperature žganja se tekstura spreminja. Izrazito usmerjene pore postajajo z večanjem količine taline vse bolj okrogle. To velja predvsem za manjše pore (**slika 3**).

4 SKLEP

Mineralna sestava gline iz glinokopa se ne spreminja v odvisnosti od barve.

Struktura keramičnih oblikovancev je odvisna od temperature žganja in od sestave končne mase. Z naraščajočo temperaturo se manjša količina primarnih mineralov (kremen, glinenci, glineni minerali, muskovit) in nastajajo novi, hematit in mullit. Kremen prehaja v visokotemperaturne modifikacije in delno reagira. Podobno se dogaja z glinenci. Dodatki kot so TiO_2 in MnO_2 delno reagirajo z osnovo, predvsem pa vplivajo na barvo črepinje po žganju. Frita se že pri temperaturi 1040°C tali, vendar v redukcijski atmosferi povzroči nastanek črnih jeder.

Teksturo keramične črepinje določa način oblikovanja izdelka. Debelozrnati minerali in pore so po črepinji razporejeni v smeri vlečenja. Usmerjenost por se z višanjem temperature manjša.

Rezultati preiskave z rentgensko difrakcijo in preiskavo vzorcev črepinje z optičnim mikroskopom se dobro ujemajo.

5 LITERATURA

- ¹ V. Osterc: Non-metal raw materials. FNT, Dept. of Geology, Ljubljana, **1980**
- ² N. Daneu: Clay for manufacturing of clay liners. Diploma thesis, University of Ljubljana, FNT, Dept. of Geology, Ljubljana, **1996**
- ³ R. W. Grimshaw: The chemistry and physics of clays and allied ceramic materials. London, **1971**
- ⁴ B. Mirtič, J. Strašek, *Rudarsko-metalurški zbornik*, 40 (**1993**) 240-250
- ⁵ F. Trojer: Die oxydischen Kristallphasen der anorganischen Industrieprodukte. E. Schweizerbartische Verlagsbuchhandlung. Stuttgart, **1963**