

Univerza
v Ljubljani *Naravoslovnotehniška*
fakulteta

prof. dr. Primož Mrvar



Oddelek za materiale
in metalurgijo

Katedra za livarstvo

Aškerčeva 12

1000 Ljubljana

telefon: 01 200 04 47

faks: 01 470 45 60

p.p.312

e-mail: primoz.mrvar@omm.nf.uni-lj.si

Ljubljana, 21.02. 2024

**Tehnično poročilo o preiskavi gline
za izdelavo ročno izdelanih mrtvo
žganih glinenih plošč in končnih
produktov po izvedenem sintranju**

1. UVOD

Z namenom karakterizacije gline kot tudi mrtvo žgane gline, ki je bila utrjevana s sintranjem so bile izvedene naslednje analize:

- Na surovi glini je bil opredeljen delež tekoče vode
- Izvedene so bile žaroizgube
- S simultano termično analizo in termogravimetrijo je bilo izvedeno mrtvo žganje, količina in temperature pri katerih pride do izparevanja oz. sublimacije vode ter reakcijski piki za posamezne sekvence sintranja.

Na osnovi tega je mogoče optimirati diagram sintranja gline z zeleno gostoto.

Na že predhodno sintranih vzorcih pa so bile izvedene naslednje analize:

- Rentgenska uklonska praškovna analiza za opredelitev mineraloške sestave
- Upogibna trdnost
- Makro in mikroskopska opazovanja na optičnem in vrstičnem elektronskem mikroskopu z uporabo energijsko disperzijskega spektrometra s katerim je bila izvedena kemijska analiza

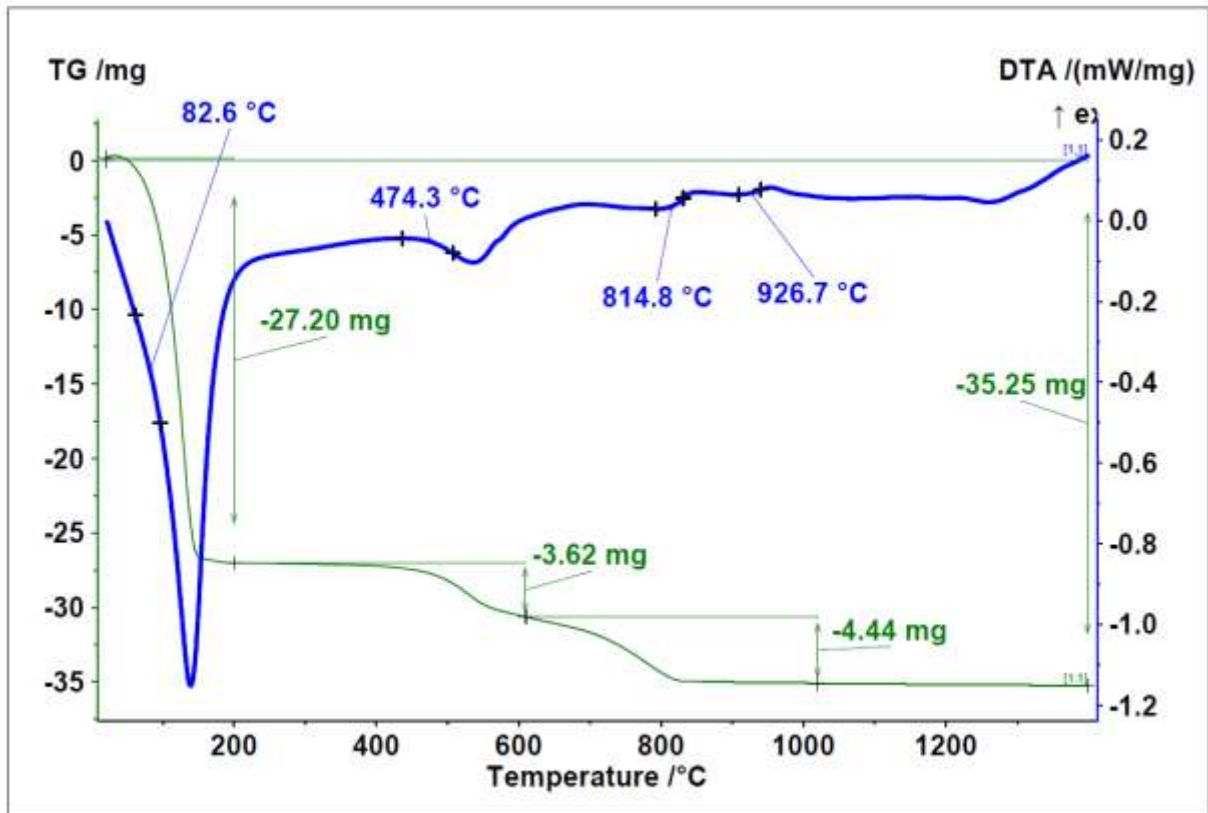


Slika 1: Makro posnetek sintranih plošč iz obeh strani.

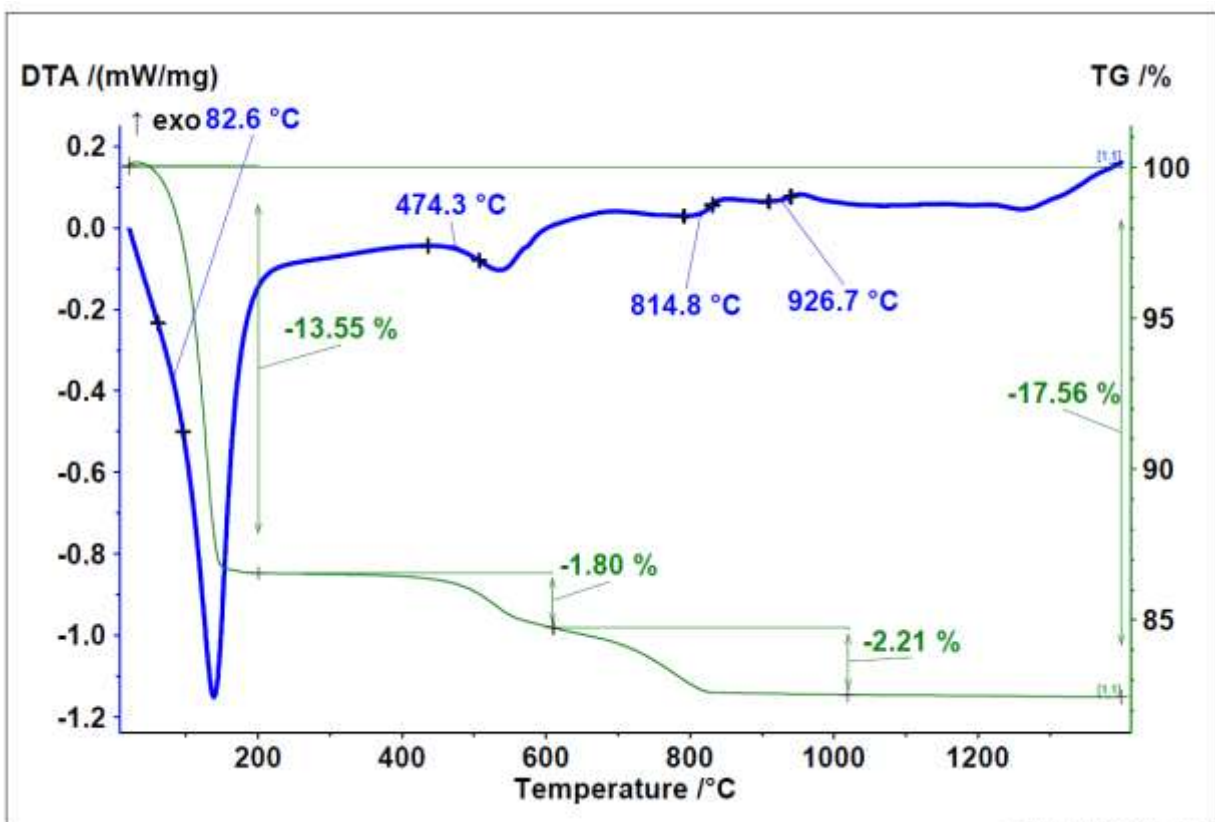
2. POTEK DELA

Simultana termična analiza in termogravimetrija (STA in TG):

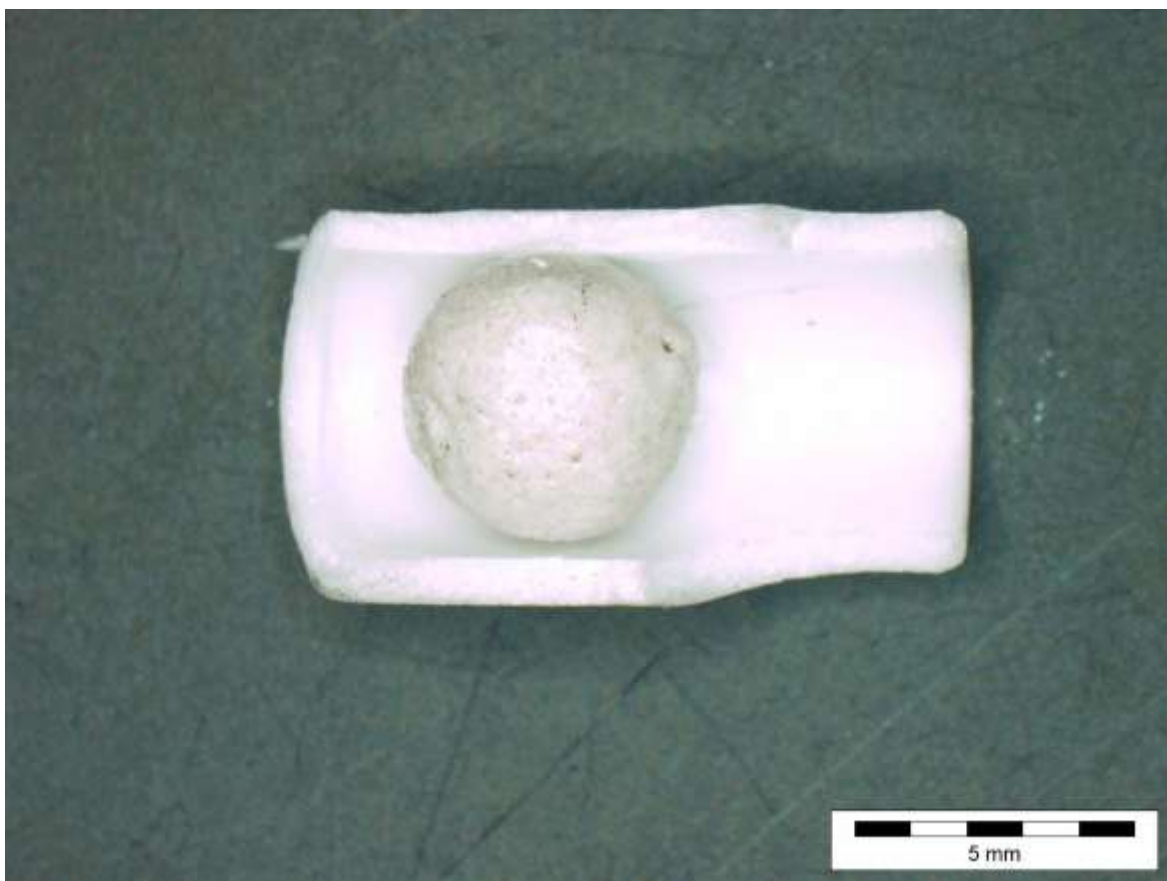
Na napravi Netz-Jupiter je bila izvedena STA in TG. Z temperaturnim programom ogrevanje do temperature 1400 °C s hitrostjo 10 K/min in ohlajanjem 10 K/min do sobne temperature, so bile posnete ogrevne in ohlajevalne krivulje. Za opredelitev procesov pri ogrevanju so pomembne segrevalne krivulje. Predstavljene so na slikah od x do y. Na primarni osi je predstavljena razlika temperatur med preiskovanimi vzorci in inertno referenco izraženo v toploti na enoto mase, na sekundarni osi pa je simultano predstavljena izguba mase izražena v odstotkih in/ali miligramih. Vidi se, da se v prvi sekvenci ogrevanja do 200 °C masa zmanjša za 13,55 mas.% kar je predvsem v zvezi s tekočo vodo, ki je izparela. DTA krivuljo zaznamuje indotermni pik. Nadaljnje segrevanje poteka do temperature približno 400 °C, kjer se začne sublimacija kristalno vezane vode. Do temperature 600 °C se masa zmanjša še za dodatne 1,8 mas.%. Nadaljnje ogrevanje pomeni še dodatno izgubo mase, ki je v zvezi z še nadaljnjo sublimacijo vode v kvantitativnem deležu 2,21 mas.%. Masa preiskovanega vzorca se več ne spreminja od temperature 800 - 1400 °C. DTA krivuljo zaznamujeta še dva eksotermna pika, in sicer 814,8 °C in pri 926,7 °C. Izgleda, da gre za razpad kalcijevega karbonata pri katerem nastane reakcijski produkt CaO in plin CO₂. Ker je delež CaCO₃ v glini relativno malo in so delci posameznih školjk relativno naključno porazdeljene, je izguba mase v tem delu zaradi majhnega deleža CaCO₃ zanemarljivo majhna (0,1 mas.%). Glede na to, da od 950 °C ni več procesov, ki bi bili v zvezi s spremembo mineraloške sestave, bi lahko rekli, da je zadostna temperatura sintranja že temperatura 1050 °C. Iz diagrama se tudi vidi, da pri 573 °C nastopi pretvorba iz alfe v beta kremen. Iz termogravimetrije se vidi, da je celotna izguba mase, ki je v zvezi z tekočo, kristalno vezano vodo ter razpadom kalcijevega karbonata znaša 17,56 mas.%.



Slika 2: Ogrevna STA in TG krivulja preiskovanega vzorca gline, kjer je vidna izguba mase v mg.



Slika 3: Ogrevna STA in TG krivulja preiskovanega vzorca gline, kjer je vidna izguba mase v mg.



Slika 4: Makro posnetek vzorca gline po izvedeni STA in TG analizi v korundnem lončku.

Upogibna trdnost:

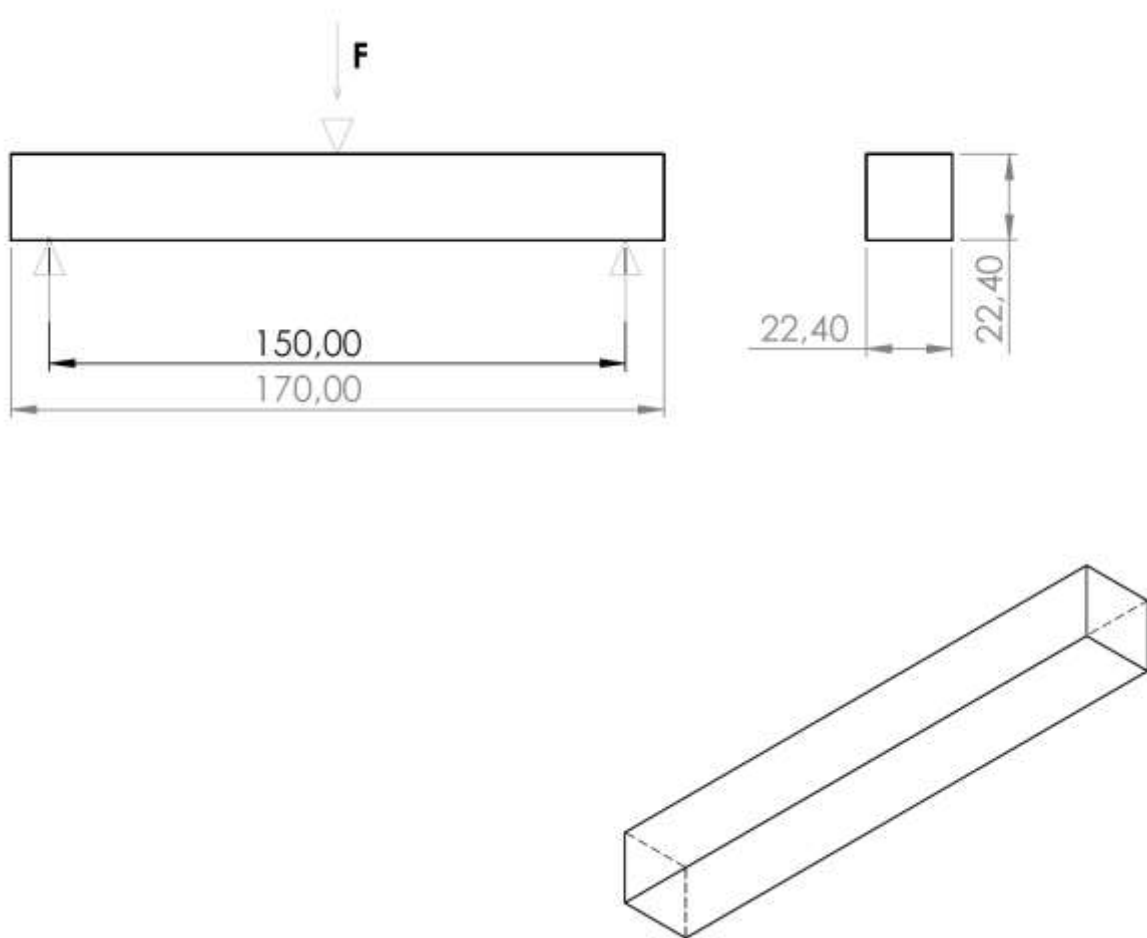
Presek našega vzorca, ki smo ga izrezali iz opeke je znašal 22,2 mm x 20,9 mm. Standardne mere za vzorec, ki se poruši na upogibno trdnost je 22,4 x 22,4 mm.

Upogibna sila je bila povprečno 380 N/cm².

Mehanske lastnosti preiskovanih vzorcev iz predhodno sintrane gline so močno odvisne od stopnje zgostitve, ki je v zvezi s silo utrjevanja pri zgoščevanju. Bolj porozni vzorci dosegajo nižjo gostoto, ki znaša $\rho_2 = 1,4925 \text{ g/cm}^3$, bolj gosti vzorci pa imajo gostoto $\rho_1 = 1,539 \text{ g/cm}^3$. Povprečna gostota preiskovanih vzorcev znaša $1,4925 \text{ g/cm}^3$.

Če bi hoteli izdelovati vzorce v ožjem tolerančnem območju v smislu stopnje zgostitve (da bi le ta bila bolj konstantna) bi morali preiti na strojno zgoščevanje, pri čemer bi bila začetna vlaga konstantna.

Še nadaljnjo možnost v primeru še povečanja izolativnosti produkta daje možnost uporabe zelo finih delčkov polistirena, ki bi jih lahko glini vmešali v sekvenci priprave-gnetenje. Le ti bi že pri relativno nizkih temperaturah sintranja zgoreli v plinske produkte, na mestu le teh pa bi ostala mikro-plinska pora.



Slika 3: Skica upogibnega preizkusa sintrane gline in vzorca po izvedeni poružitvi.

Toplotna prevodnost:

Z metodo Hot Disk pa je bila na sobni temperaturi izmerjena toplotna prevodnost produkta, ki znaša v odvisnosti od gostote od 0,41 do 0,44 W/mK. Prav tako je bila opredeljena temperaturna prevodnost, ki se nanaša na sobno temperaturo in znaša $0,44 - 0,48 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$. Nadalje je bila izmerjena specifična prostorninska toplotna kapaciteta, ki znaša 0,89 do 0,94 mJ/m³K.

V primeru, da bi povečevali toplotno prevodnost z več enakomernimi porami v vzorcu, bi to imelo za posledico zmanjšanje mehanskih lastnosti.

Če primerjamo podatke za les, ki so literaturno dostopni in se nanašajo na sobno temperaturo, se toplotna prevodnost le tega giblje med 0,12 in 0,17 W/mK. Za suhi les se toplotna prevodnost običajno giblje med 0,08 in 0,15 mm²/s. To pa je odvisno od vrste lesa, vlage in usmerjenosti vlaken (anizotropija lastnosti). Specifična toplota lesa v bistvu predstavlja količino toplote potrebne za segrevanje 1 kg le tega za 1 °C. Za večino suhega lesa je ta med 1200 in 1700 J/kgK v primeru, da je les suh, vlažen les pa izkazuje višje vrednosti približno 4180 J/kgK. Z višjo temperaturo in vlago pa specifična toplota lesa raste.

Makro in mikrostruktura:

Iz makroposnetkov izvedenih z optičnim in elektronskim mikroskopom se vidi značilna barva sintranih produktov, ki so pretežno na naravni svetlobi opečno rdečkasti do oker sivih, To je posledica predvsem dominantne barve hematita, ki je rdečkast pa tudi drugih mineralov, ki so v svetlejših oker in sivih odtenkih.

Gre za povsem naravno specifično glino za lokacijo rudnik kremena Mokro polje. Sintrani produkt je v celoti naraven in ne vsebuje nikakršnih primesi tako organskega kot anorganskega izvora. Izdelek je primeren tudi glede na visoke zahteve po uporabi le tega v prehrabeni in živilski industriji, saj ta ne vsebuje oksidov težkih kovin. Dokaz za to je opredeljena mineraloška sestava.

Analiza vlage na makroskopskem vzorcu:

-Glina vsebuje 16,25 mas.% vode

Določanje žaroizgub na makroskopskem vzorcu:

-Pri 900 °C so žaroizgube znašale 5,279 mas.%

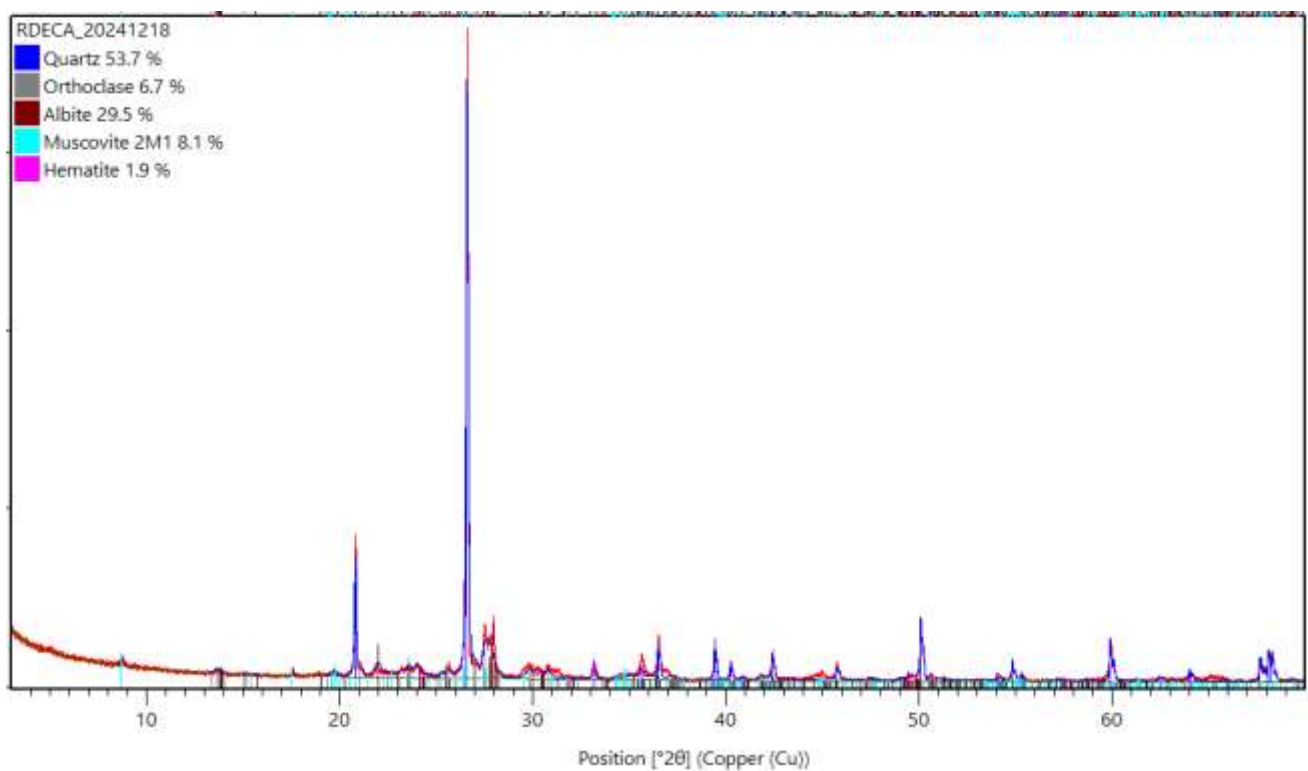
-Pri 1250 °C je dodatno odgorelo 0,322 mas.% vzorca.

Meritve gostote sintranega izdelka:

$$\rho_1 = 1,539 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_2 = 1,4925 \text{ g/cm}^3$$

$$\approx = 1,4925 \text{ g/cm}^3$$

Roentgenska uklonska analiza (XRD)

Slika 4: Roendgenogram preiskovanega vzorca sintrane gline .

Na sliki 4 je predstavljen roentgenogram mrtvožgane gline. Natančno se vidi, da gre za sludasto - kaolinitno glino z zrni kremen, ki se sestoji iz 53,7 mas.% SiO_2 , 6,7 mas.% ortoklasa, 29,5 mas.% albita, 8,1 mas.% muskovita in 1,9 mas.% hematita Fe_2O_3 .

Kremen (Quartz)- SiO_2

Kremen, je trd okrasni in funkcionalni mineral, ki ima trdoto 7. Navadno je temno sive, barve, redkeje rdeče, modre, črne ali globoko rjave barve. V glavnem se pojavlja v grudah in gmotah v kredi in apnencu. Kremen je eden najbolj razširjenih mineralov v zemeljski

skorji, saj zavzema kar 12 odstotkov njene prostornine. Gostota kremena znaša 2,59-2,63 kg/dm³.



Ortoklaz (Orthoclase) $KAlSi_3O_8$

Ortoklaz, alkalni glinenec, kalijev glinenec ali valencianit je tektosilikatni mineral s kemijsko formulo $KAlSi_3O_8$ in pomembna sestavina magmatskih kamnin. Gostota ortoklasa znaša 2,55-2,63 kg/dm³



Albit - $NaAlSi_3O_8$

Albit kristalizira v triklinskih pinakoidnih kristalih. Skoraj vedno kristalizira v dvojčkih, pogosto z neznatnimi vzporednimi brazdami na površini kristala. Pogosto se pojavlja v finih vzporednih segregacijah, v katerih se kot rezultat eksolucije pri ohlajanju izmenjujeta mikroclin in pertit. Njegova barva je običajno bela, gostota pa znaša približno 2,62 kg/dm³.



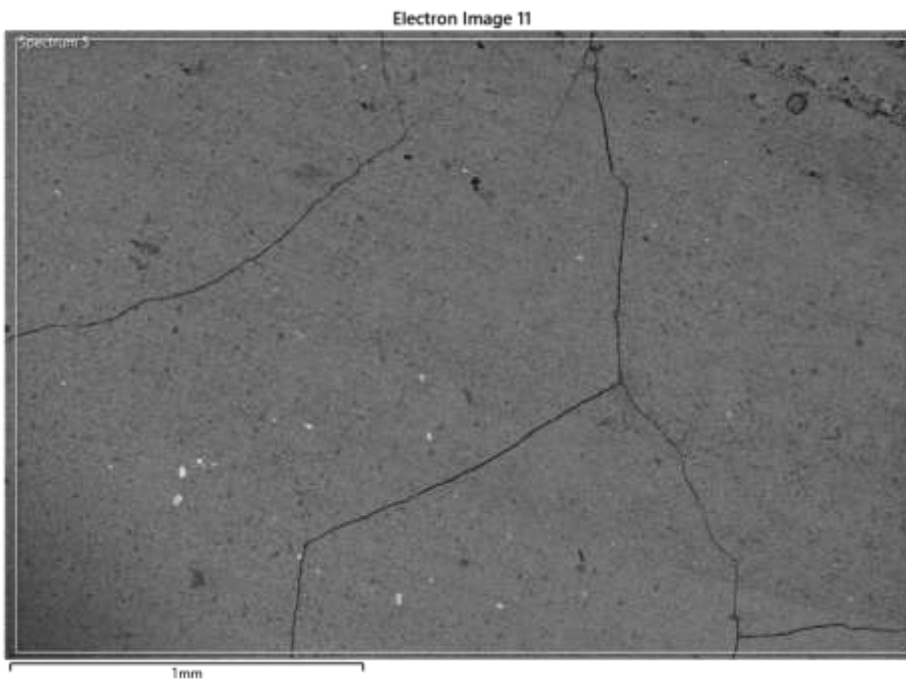
Muskovit (Muscovite) - $(KF)_2(Al_2O_3)_3(SiO_2)_6(H_2O)$

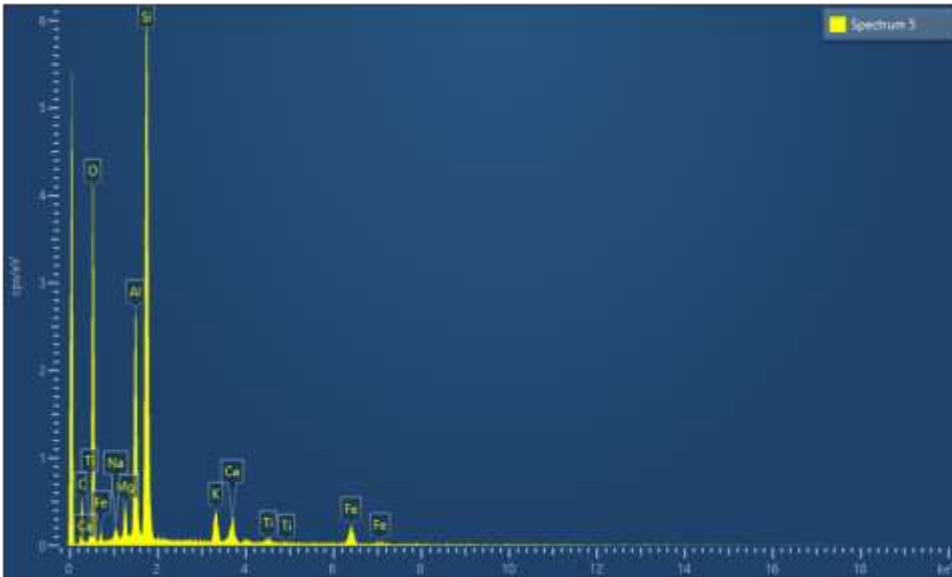
Muscovit je poznan tudi z imenom navadna sljuda, je hidratiziran filosilikatni mineral aluminijskega in kalijevega s stehometrično sestavo $(KF)_2(Al_2O_3)_3(SiO_2)_6(H_2O)$.



Hematit (Hematite) - Fe_2O_3

Hematita je običajna spojina železovega oksida s stehiometrično sestavo Fe_2O_3 in jo pogosto najdemo v kamninah, glini in prsti. Kristali hematita so romboedrični, ki je označen kot alfa polimorf Fe_2O_3 . Ima enako kristalno strukturo kot korund (Al_2O_3) in ilmenit ($FeTiO_3$). Pri tem tvori popolno trdno raztopino pri temperaturah nad $950\text{ }^{\circ}C$. Gostota hematita znaša $5.26\text{kg}/\text{dm}^3$

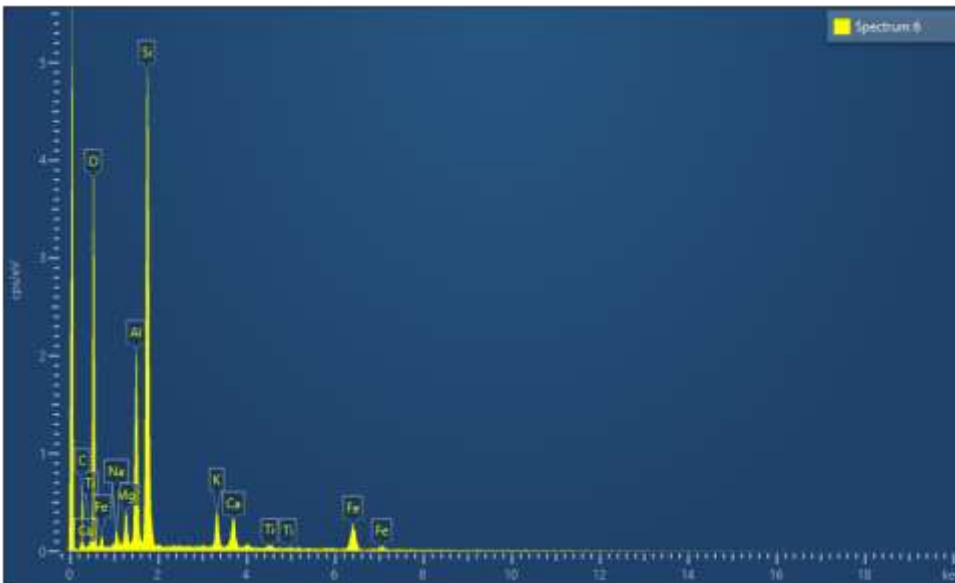
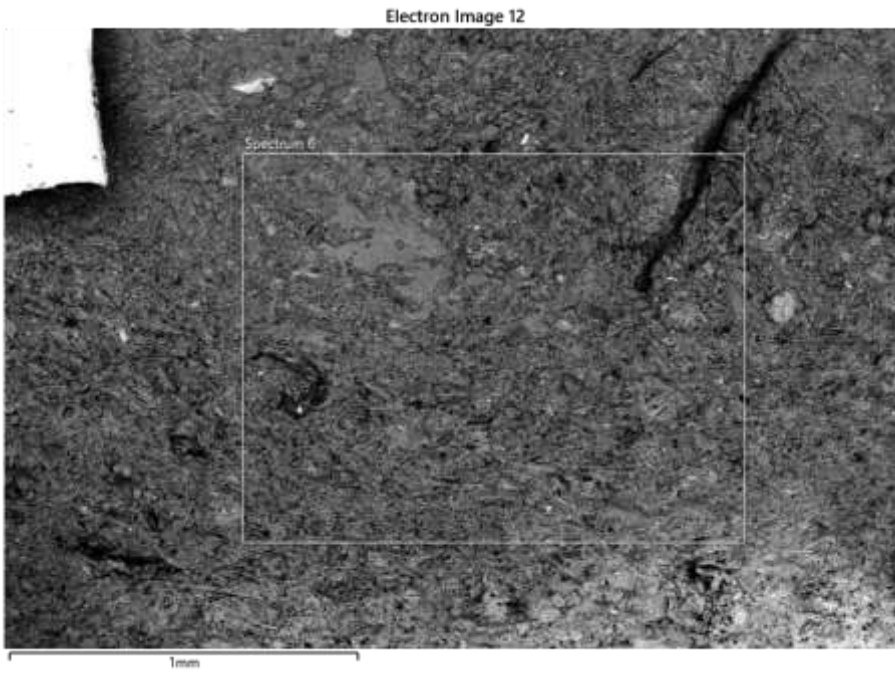
**Vrstična elektronska mikroskopija (SEM) z uporabo energijsko disperzijskega spektrometra**



Result Type	Weight %
-------------	----------

Spectrum Label	Spectrum 5
O	47.90
Na	0.80
Mg	1.94
Al	11.22
Si	28.55
K	2.75
Ca	2.12
Ti	0.48
Fe	4.24
Total	100.00

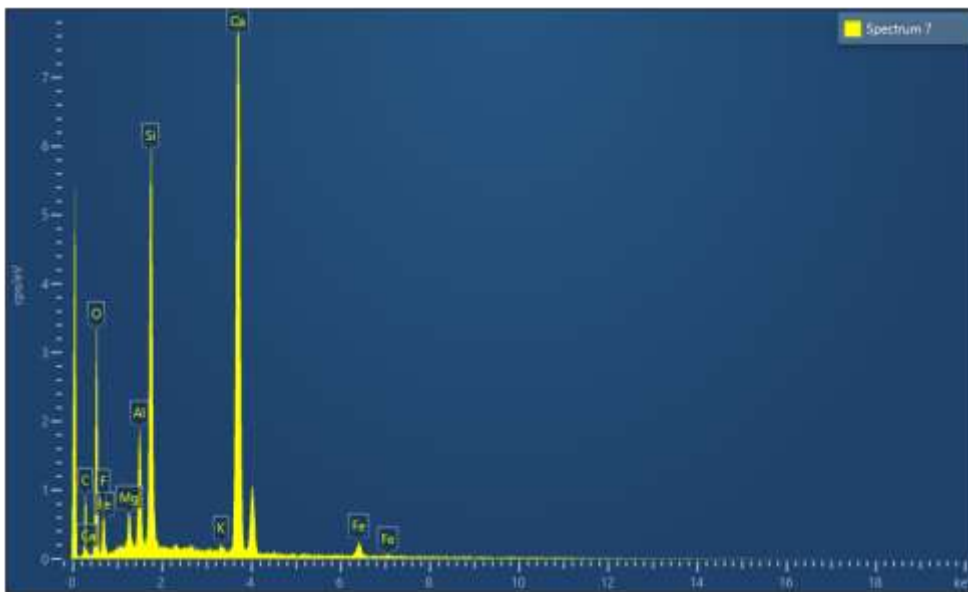
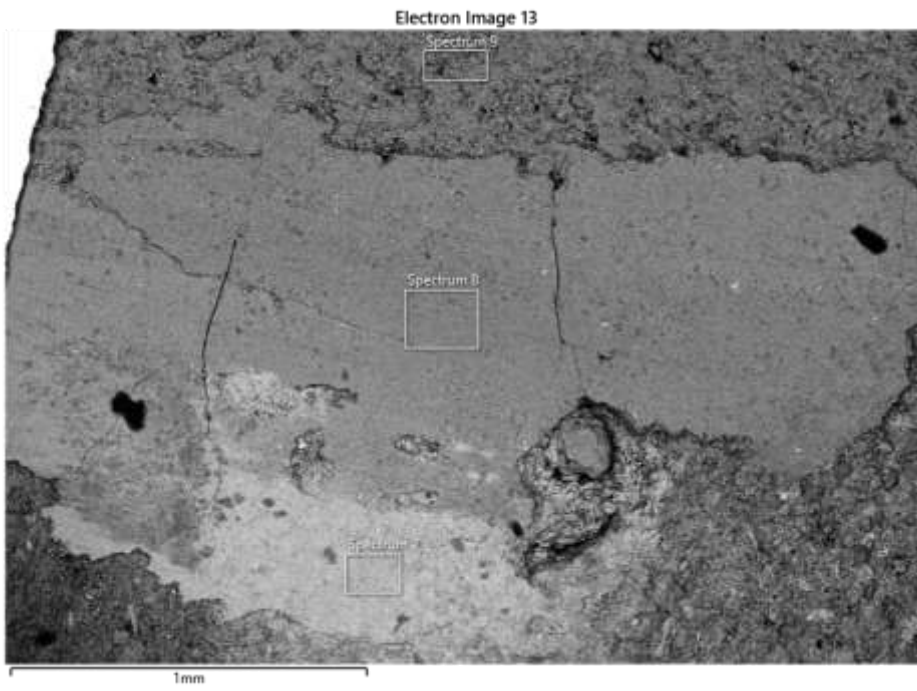
Slika

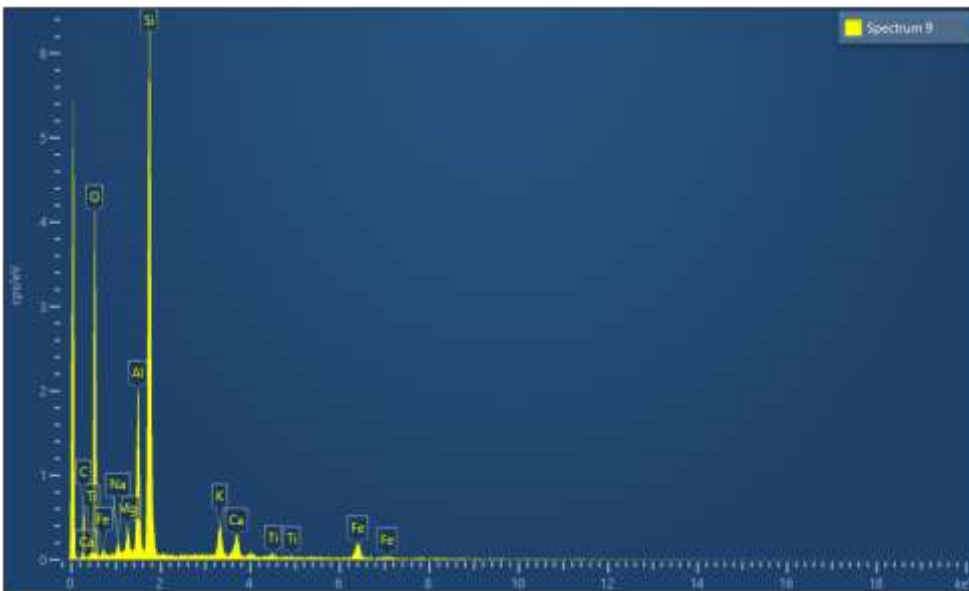
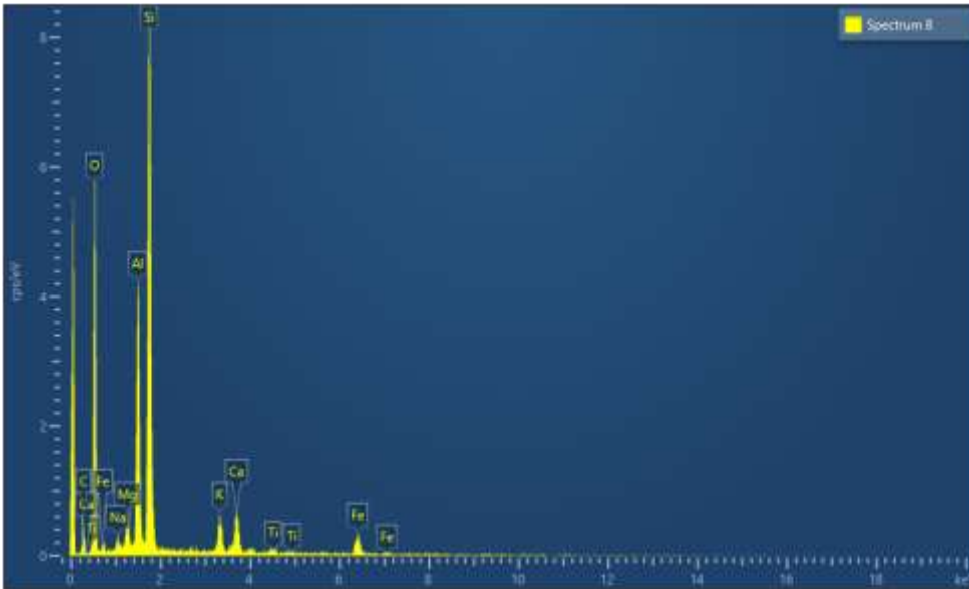


Result Type	Weight %
-------------	----------

Spectrum Label	Spectrum 6
O	48.96
Na	1.09
Mg	1.95
Al	9.78
Si	25.56
K	3.04
Ca	2.92
Ti	0.46

Fe	6.24
Total	100.00





Result Type	Weight %
-------------	----------

Spectrum Label	Spectrum 7	Spectrum 8	Spectrum 9
O	38.92	47.39	49.91
F	7.56		
Na		0.77	0.97
Mg	1.42	1.75	1.40
Al	4.21	12.16	8.68
Si	13.41	26.69	29.41
K	0.28	2.76	2.71
Ca	32.03	3.32	2.32
Ti		0.52	0.48
Fe	2.16	4.65	4.13

Total	100.00	100.00	100.00
-------	--------	--------	--------

Statistics	O	F	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe
Max	49.91	7.56	0.97	1.75	12.16	29.41	2.76	32.03	0.52	4.65
Min	38.92	7.56	0.77	1.40	4.21	13.41	0.28	2.32	0.48	2.16
Average	45.40			1.52	8.35	23.17	1.92	12.56		3.65
Standard Deviation	5.76			0.19	3.98	8.56	1.42	16.87		1.31

Zaključek

Glede na rezultate preiskav lahko rečem, da gre za inovativen popolnoma naravni produkt, ki je primeren za aplikacije v gradbeništvu kot tudi prehrambeni industriji, saj le ta ne vsebuje okside težkih kovin. Odlikuje ga odlična izolativnost, saj toplotna prevodnost znaša 0,41 do 0,44 W/mK.