



UNIVERZITET U NOVOM SADU
TEHNOLOŠKI FAKULTET



**AKTIVACIJA PROCESA SINTEROVANJA KOD SILIKATNIH
SISTEMA PROMENOM ATMOSFERE PEČENJA**

Doktorska disertacija

Mentor: *Prof. dr. Jonjaua Ranogajec*

Kandidat: *Mr. Robert Rekecki*

Novi Sad, 2014. god.

UNIVERZITET U NOVOM SADU
TEHNOLOŠKI FAKULTET

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA	
Redni broj: RBR	
Identifikacioni broj: IBR	
Tip dokumentacije: TD	Monografska dokumentacija
Tip zapisa: TZ	Tekstualni štampani materijal
Vrsta rada: VR	Doktorska disertacija
Autor: AU	mr Robert Rekecki
Mentor/ko-mentor: MN	Prof dr Jonjaua Ranogajec, redovni profesor, Tehnološki fakultet, Novi Sad
Naslov rada: NR	Aktivacija procesa sinterovanja kod silikatnih sistema promenom atmosfera pečenja
Jezik publikacije: JP	Srpski (latinica)
Jezik izvoda: JI	Srpski/engleski
Zemlja publikacije: ZP	Srbija
Uže geografsko područje: UGP	Vojvodina
Godina: GO	2015.
Izdavač: IZ	Autorski reprint
Mesto i adresa: MS	21 000 Novi Sad, Srbija, Bulevar Cara Lazara 1
Fizički opis rada FO	(pogl/strana/lit.citata/tabela/slike/dijagrama,prilog) 8 92 71 16 56
Naučna oblast: OB	Neorganske tehnologije i materijali
Naučna disciplina: DI	Neorganski materijali
Predmetna odrednica/ ključne reči: PO	Keramički crep, Oksidaciona i redukciona atmosfera pečenja, Mikrostruktura, Staklasta faza, Poroznost, Mehaničke osobine, ⁵⁷Fe Mesbauer spektroskopija,.
UDK	

Čuva se: ČU	U biblioteci Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu, 21 000 Novi Sad, Srbija, Bulevar Cara Lazara 1						
Važna napomena: VN							
<p style="text-align: center;">Izvod:</p> <p style="text-align: center;">IZ</p> <p>Proces pečenja u proizvodnji keramičkog crepa u većini slučajeva se izvodi u oksidacionoj atmosferi. Dobijena mikrostruktura koja obezbeđuje najvažnije osobine primene zavisi od mineraloškog sastava polaznog materijala i temperature termičkog tretmana.</p> <p>Sa stanovišta proizvodnje glinenog crepa, sirovina sa značajnim sadržajem karbonata kao što je kop gline u Kanjiži, predstavlja problem te se ne može koristiti u njenom prirodnom sastavu. U oksidacionom termičkom tretmanu, staklasta faza koja se formira razgradnjom lakotopivih glinenih minerala ne kvasi u dovoljnoj meri zemnoalkalne okside nastale razgradnjom karbonata. Očekivane nove kristalne faze, kao što su gelenit i anortit, koje predstavljaju osnovu dobrih tehničkih osobina crepa, ne mogu nastati u potrebnoj količini. Jedno od rešenja ovog problema je poboljšanje interakcije između silikata i CaO/MgO promenom kvaliteta atmosfere pečenja.</p> <p>Cilj je bio da se dobije odgovor na pitanje, da li se mogu promenom tehnoloških parametara pečenja poboljšati karakteristike finalnog proizvoda dobijenog od sirovinske smeše sa visokim masenim udelom karbonata.</p> <p>Dati su rezultati pečenja u oksidacionoj i redukcionoj atmosferi u pogledu fizičko-mehaničkih karakteristika i nastanka novih kristalnih faza. U radu su primenjene metode ⁵⁷Fe Mössbauer spektroskopije, difrakcija X zraka i dilatometrijska analiza za identifikaciju promena faza tokom pečenja u oksidacionoj i redukcionoj atmosferi (CO/N₂ atmosfera) na temperaturama od 700-1060°C. Ove promene reflektuju dehidroksilaciju glinenih minerala, dekompoziciju karbonata, denzifikaciju i formiranje novih kristalnih faza (plagioklasi). U cilju analize industrijskih uzoraka, pored ⁵⁷Fe Mössbauer spektroskopije, primenjene su i sledeće metode: skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) sa EDS analizom, živina porozimetrija, fotoelektronska spektroskopija (XPS) i karakterizacija apsorpcije vode, otpornosti na mraz i nosivosti.</p> <p>Primena redukujuće atmosfere pokazala se kao opravdana, dobijen je glineni crep poboljšanih karakteristika u odnosu na standardni proizvod pečen u oksidacionoj atmosferi.</p>							
Datum prihvatanja teme od strane Senata Univerziteta u Novom Sadu 24. januar 2011.							
Datum odbrane: DO							
Članovi komisije: KO <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> Predsednik: Prof dr Eva Lončar, </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; text-align: right;"> Tehnološki fakultet Univerzitet u Novom Sadu </td> </tr> <tr> <td style="vertical-align: top;"> Mentor: Prof dr Jonjaua Ranogajec, </td> <td style="vertical-align: top; text-align: right;"> Tehnološki fakultet, Univerzitet u Novom Sadu </td> </tr> <tr> <td style="vertical-align: top;"> Član: Prof dr Dušan Lazar, </td> <td style="vertical-align: top; text-align: right;"> Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu </td> </tr> </table>		Predsednik: Prof dr Eva Lončar,	Tehnološki fakultet Univerzitet u Novom Sadu	Mentor: Prof dr Jonjaua Ranogajec,	Tehnološki fakultet, Univerzitet u Novom Sadu	Član: Prof dr Dušan Lazar,	Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu
Predsednik: Prof dr Eva Lončar,	Tehnološki fakultet Univerzitet u Novom Sadu						
Mentor: Prof dr Jonjaua Ranogajec,	Tehnološki fakultet, Univerzitet u Novom Sadu						
Član: Prof dr Dušan Lazar,	Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu						

UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF TECHNOLOGY

KEY WORDS DOCUMENTATION	
Accession number: ANO	
Identification number: INO	
Document type: DT	Monographic publication
Type of record TR	Textual material printed
Contents code: CC	Ph.D. thesis
Author: AU	Robert Rekecki, Mr
Mentor: MN	Prof Dr Jonjaua Ranogajec, Faculty of Technology, Novi Sad
Title: NR	Activation of the sintering processes in silicate systems by changing the firing atmosphere
Language of text: LT	Serbian
Language of abstract: LA	Serbian/English
Country of publication: ZP	Serbia
Locality of publication: UGP	Vojvodina
Publication year: PY	2015.
Publisher: PB	Authors reprint
Publishing place: PL	21000 Novi Sad, Bul. Cara Lazara 1, Novi Sad
Physical description PD	Number (chapt./pages/reference/tables/foto/digm., attchm.) 8 92 71 16 56
Scientific field: SF	Inorganic Technology and Materials
Scientific discipline: DI	Inorganic Materials
Subject Key words: CX	Clay roofing tiles, Oxidizing and reducing firing atmosphere, Microstructure, Glassy phase, Porosity, Mechanical properties, ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy
UDK	

Holding data: HD	Library of the Faculty of Technology, Novi Sad 21000 Novi Sad, Serbia, Bulevar Cara Lazara 1
Note:	
<p>Abstract: AB</p> <p>The firing process in clay roofing tile production is normally carried out in oxidizing firing atmosphere. The obtained microstructure which provides the most important properties of the application depends on the mineralogical composition of the starting raw material and the firing temperature.</p> <p>Concerning the production of roofing tiles, clay raw materials with a high content of carbonates such as the Kanjiza clay material, possess an inappropriate composition. The melt phase is formed after the decomposition of clay minerals during the common firing process. This liquid phase, due to its extent wetting characteristics, is not able to wet properly the earth alkali oxides obtained after the decomposition of the carbonates. The expected new crystalline phases, like gehlenite and anorthite, which are needed for the favorable technical properties of the roofing tiles, can not be formed in the required quality and quantity. One solution to this problem is the lime-bonding improvement by changing the conditions of the firing atmosphere.</p> <p>The main aim of this work is to examine the effects of firing conditions on the properties of clay roofing tiles with high carbonate content. The obtained physical and mechanical properties and the obtained new crystalline phases are described in detail.</p> <p>The experiment used dilatometry, X-ray diffractometry, ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy to identify the changes during the firing process in oxidizing and reducing atmosphere (CO/N₂ atmosphere) at temperatures between 700 and 1060°C. Furthermore, for industrial sample analysis, scanning electronmicroscopy with EDS, XPS, Hg porosimetry, water absorption procedure, frost resistance and bending measurements were applied.</p> <p>The application of reducing atmosphere was proved to be valid. The obtained roofing tiles had improved properties compared to the standard production which uses oxidizing firing atmosphere.</p>	
Accepted by the Scientific Board of the University of Novi Sad: 24st January 2011	
Defended on: DE	
<p>Thesis defend board: DB</p> <p>President: Prof Dr Eva Lončar, Faculty of Technology University of Novi Sad</p> <p>Mentor: Prof Dr Jonjaua Ranogajec, Faculty of Technology, University of Novi Sad</p> <p>Member: Prof Dr Dušan Lazar, Faculty of Sciences, University of Novi Sad</p>	

ZAHVALNOST

Veliku zahvalnost izražavam mentoru prof. dr. Jonjaui Ranogajec na pomoći, podršci i korisnim savetima u toku osmišljavanja teme i izrade disertacije, kao i tokom našeg istraživanja.

Želim da izrazim zahvalnost prof. dr. Dušanu Lazaru na podršci i korisnim sugestijama tokom izrade i pisanja ovog rada

Želim da izrazim zahvalnost prof. dr. Evi Lončar na korisnim savetima tokom pisanja i pregleda ovog rada

Zahvalnost dugujem i prof. dr. Erneu Kuzmannu na pomoći pri izvođenju eksperimenata na univerzitetu "Eötvös Lóránt" u Budimpešti.

Zahvaljujem se i prof. dr. Albertu Oszkó za izvođenje eksperimenata na Univerzitetu u Segedinu.

Posebnu zahvalnost dugujem mom kolektivu „Potisje-Kanjiža” a.d. Tondach za materijalnu i moralnu podršku pri izradi disertacije.

Zahvalnost izražavam i svim članovima na odeljenju za Neorganske tehnologije katedre za inženjerstvo materijala, na pomoći tokom izrade doktorske disertacije.

Mojoj dragoj porodici zahvaljujem se na strpljenju.

Robert Rekecki

Sadržaj

1. CILJ RADA.....	1
2. UVOD	1
3. RAZVOJ MIKROSTRUKTURE GLINENOG CREPA PEČENJEM.....	3
3.1. Osobine i ponašanje gvožđa u glinenim mineralima.....	6
3.1.1. Oksidi i hidroksidi gvožđa	9
3.2. Uticaj sastava atmosfere na razvoj mikrostrukture prilikom termičkog tretmana	10
3.3. Moguća oksidaciona stanja u zavisnosti od prisustva organskih materija.....	19
3.4. Metode ispitivanja	21
4. EKSPERIMENTALNI RAD	30
4.1. Materijal i priprema uzoraka.....	30
4.2. Metode ispitivanja	32
5. REZULTATI	34
5.1. Karakterizacija sirovine	34
5.1.1. Granulometrijski sastav sirovinskih komponenata i industrijske mešavine	34
5.1.2. Hemijski i mineraloški sastav.....	36
5.1.3. Dilatometrijska ispitivanja	37
5.2. Tehnološke karakteristike pečenih laboratorijskih uzoraka u funkciji atmosfere pečenja	38
5.3. Karakteristike industrijskih uzoraka u funkciji kvaliteta atmosfere pečenja.....	40
5.3.1. Struktura pora u funkciji atmosfere pečenja	42
5.3.2. Karakterizacija mikrostrukture u funkciji atmosfere pečenja	43
5.3.2.1. Mikrostruktura uzoraka pečenih u oksidacionoj atmosferi	43
5.3.2.2. Mikrostruktura uzoraka pečenih u redukcionoj atmosferi	45
5.3.3. EDS analiza pečenih uzoraka.....	47
5.3.3.1. Oksidaciona atmosfera	47
5.3.3.2. Redukciona atmosfera.....	49
5.3.4. XPS analiza industrijskih uzoraka.....	53
5.3.5. Rendgenostruktorna analiza industrijskih uzoraka.....	55

5.3.6. Mesbauerova spektroskopska analiza industrijskih uzoraka.....	56
5.4. Mesbauer i XRD analiza u funkciji atmosfere pečenja	58
5.4.1. Mesbauer analiza sirovinske smeše IK2	59
5.4.2. Termički tretman u oksidacionoj atmosferi	61
5.4.2.1. Pečenje na 700 °C.....	61
5.4.2.2. Pečenje na 800 °C.....	62
5.4.2.3. Pečenje na 900 °C.....	63
5.4.2.4. Pečenje na 1000 °C.....	64
5.4.2.5. Pečenje na 1060 °C.....	65
5.4.3. XRD analiza uzoraka pečenih u oksidacionoj atmosferi	67
5.4.4. Termički tretman u redukcionoj atmosferi.....	68
5.4.4.1. Pečenje na 700 °C.....	68
5.4.4.2. Pečenje na 800 °C.....	70
5.4.4.3. Pečenje na 900 °C.....	71
5.4.4.4. Pečenje na 1000 °C.....	72
5.4.4.5. Pečenje na 1060 °C.....	73
5.4.5. XRD analiza uzoraka pečenih u redukcionoj atmosferi	75
6. DISKUSIJA	76
7. ZAKLJUČAK.....	86
8. LITERATURA	88

1. CILJ RADA

U ovom radu su obavljena istraživanja vezana za uticaj atmosfere pečenja na obrazovanje mikrostrukture i finalnih osobina glinenog crepa na bazi kanjiške gline ilitsko-karbonatnih mineraloških osobina. Cilj je bio da se dobije odgovor na pitanje, da li se mogu sa promenom tehnoloških parametara pečenja poboljšati karakteristike finalnog proizvoda dobijenog od sirovinske smeše sa visokim masenim udelom karbonata. Dati su rezultati pečenja u oksidacionoj i redukcionoj atmosferi u pogledu fizičko-mehaničkih karakteristika i nastanka novih kristalnih faza. Identifikovana su nova stanja gvožđa nakon pečenja u redukcionoj atmosferi, što nije karakteristika pečenih sistema u oksidacionoj atmosferi.

2. UVOD

Razvoj mikrostrukture glinenog crepa za vreme pečenja baziran je na mnoštvu fizičkih i hemijskih promena sirovinskog kompozita. Mineraloški sastav polaznog materijala je najvažniji faktor koji određuje mehanizme procesa sinterovanja (Fišer (*Fischer*) i Grenchauen (*Grenzhauen*), 1987-88). Kod sirovina sa značajnim sadržajem karbonata (kalcit, dolomit) dolazi do razvoja mikrostrukture koja nastaje u reakcijama u čvrstoj fazi. Sa druge strane, nizak sadržaj karbonata vodi do nastajanja eutektičkih rastopa, gde alkalni oksidi igraju dominantnu ulogu (Fišer i Grenchauen, 1987-88). Interakcije između najvažnijih komponenata opekarskih sirovina u oksidacionoj atmosferi pečenja već su detaljno istraženi i objašnjeni kao i mehanizmi nastajanja mikrostrukture za široki opseg mogućih mineraloških sastava sirovina. Tako dobijeni rezultati su veoma korisni za široko područje primene, bilo da se radi samo o istraživanjima ili je pak reč o industrijskoj praksi (Dondi (*Dondi*) i sar., 1999; Stracera (*Strazzera*) i sar., 1997; Frejburg (*Freyburg*) i Švarc (*Schwartz*), 2007). Sirovinski kompoziti sa umerenim sadržajem karbonata su takođe istraživani u procesu pečenja u oksidacionoj atmosferi (Peters (*Peters*) i Iberg (*Yberg*), 1978; Mumentaler (Mumenthaler) i sar., 1995; Brešlmajr (*Breslmair*) i Trojer (*Trojer*), 1971; Bajkara (*Baykara*), 1997; Baykara i Štegmiler (*Stegmüller*), 1999; Karetero (*Carretero*) i sar., 2002).

Sa stanovišta proizvodnje glinenog crepa, sirovina sa značajnim sadržajem karbonata, kao što je kanjiška glina, predstavlja problem u pogledu dobijanja kvalitetne mikrostrukture tokom termičkog tretmana u oksidacionoj atmosferi. Naime, tečna faza koja se formira razgradnjom

lakotopivih glinenih minerala ne kvasi zemnoalkalne okside nastale dekarbonizacijom (Reček, 2003; Reček i Ranogajec, 2008). Očekivane nove kristalne faze, kao što su gelenit i anortit, koje predstavljaju osnovu kvalitetne mikrostrukture i dobrih tehničkih osobina keramičkog crepa, ne mogu nastati u potrebnoj količini. Jedan od načina rešavanja ovog problema je poboljšanje interakcije između silikata i CaO/MgO komponenti promenom kvaliteta atmosfere pečenja (Hauk (*Hauck*) i Rupik (*Ruppik*), 2003).

Bez obzira na veliki značaj pečenja keramičkog sistema u redukcionoj atmosferi, postoji relativno mali broj publikovanih radova na ovu temu (Ratosi (Rathossi) i Pontikes, 2010a). Mogu se naći primeri pečenja u redukcionoj atmosferi u industriji porcelana, fasadnih cigli i opeka za patosiranje, gde je došlo do poboljšanja određenih tehničkih parametara (Niče (*Nitsche*) i Gugel, 1987; Souza i sar., 2006). Međutim, jako je važno obezbediti zahtevane uslove pečenja (npr. uniformnu raspodelu temperature) da bi se izbeglo prekomerno ostakljivanje ili pak formiranje nepoželjne boje (Hauk i Rupik, 2003).

Po pitanju pečenja glinenih proizvoda u redukcionoj atmosferi, poznati su radovi (Ratosi i Pontikes, 2010ab) gde su eksperimenti rađeni na glinama sa Peloponesosa (maksimalna temperatura pečenja je bila 1050 °C). Između ostalog, treba istaći ostakljivanje i nastajanje kristalnih faza, kao što su anortit i fasait. Važno je istaći da su svi ti eksperimenti rađeni u laboratorijskim uslovima, dok su istraživanja koja će biti prikazana u ovoj tezi, sprovedena kako u laboratorijskim tako i u industrijskim uslovima. Drugi autori (Maniatis i sar., 1983; Ševalji (*Chevalier*) i sar., 1976) su pokazali da kalcijum u glinama sa značajnim sadržajem karbonata pri pečenju u redukcionoj atmosferi igra dominantnu ulogu u formiranju kristalnih faza, stoga i finalnih osobina proizvoda. Autori ovih radova su utvrdili da gvožđe u redukcionoj atmosferi može biti inkorporirano u staklastu fazu na temperaturama iznad 800 °C. Međutim, autori (Maniatis i sar., 1983) su dokazali da ono ulazi i u rešetku kristalnih silikata, kao što je slučaj kod olivina, ortopiroksena, kordierita i mulita. Dodatno, uz prisustvo kalcijuma (gline sa značajnim sadržajem karbonata) i sastojaka strukturno razgradljivih glinenih minerala nastaju melilit i klinopiroksen. U njihovim strukturama dolazi do inkorporacije Fe^{+2} i/ili Fe^{+3} jona (Maniatis i sar., 1983). Nastajanje faza u koje ulazi gvožđe, za vreme pečenja, u redukujućoj atmosferi u slučaju čistih glina je istraženo korišćenjem Mesbauerove (Mössbauer) spektroskopije (Vagner (*Wagner*) i Vagner (*Wagner*), 2004; Hojsler (*Hausler*) 2004; Kasteljina (*Casteleina*) i sar., 2002; Murad, 1998ab). Svi ovi rezultati čine jasnijom ulogu pojedinih glinenih minerala u multikomponentnom sistemu, kao što je sirovinska smeša koja se koristi za proizvodnju glinenog crepa.

3. RAZVOJ MIKROSTRUKTURE GLINENOG CREPA PEČENJEM

U proizvodnji grube građevinske keramike kao osnovne sirovine koriste se opekarske gline koje predstavljaju smešu raznih mineralnih sastojaka. Najvažniji sastojci opekarskih glina su glineni minerali koji su rezultat razgradnje feldspata kroz veoma dug vremenski period. Sledeći primer ilustruje razgradnju kalijum feldspata (K-feldspat) (Junge i sar., 2010).



Finalni proizvodi ove reakcije su soli kalijuma i SiO_2 kao anhidrida silicijumove kiseline. Kristali glinenih minerala koji istovremeno nastaju su veoma sitni ($<2\mu m$) i nazivaju se filosilikatima. Glineni minerali koji su značajni za tradicionalnu keramiku pripadaju, u suštini, Al-tipu silikata (alumo-hidrosilikati, a nazivaju se još i dioktaederski slojeviti silikati). Prototip dioktaederskog minerala sa dva sloja je mineral poznat kao kaolinit.

Drugi jednostavni modeli slojevitih silikata su navedeni u tabeli 1. Vidi se da unutar grupa minerala sa dva i tri sloja postoji jedan dioktaederski i jedan trioktaederski tip silikata. Ovi tipovi silikata se razlikuju po tome da drugi umesto po dva Al^{3+} koje ima prvi tip, ima po tri Mg^{2+} . Brojno stanje katjona nije sasvim određeno, kako u tetraederskim tako ni u oktaederskim slojevima. Katjoni, ako su im jonski radijusi slični, mogu se međusobno zameniti do određenog stepena (izomorfna zamena). Obično jon sa manjim naelektrisanjem zauzima mesto prvobitnog katjona, npr. Al^{3+} umesto Si^{4+} ili Mg^{2+} umesto Al^{3+} . Manjak pozitivnog naelektrisanja se nadoknađuje ugrađivanjem alkalnih jona.

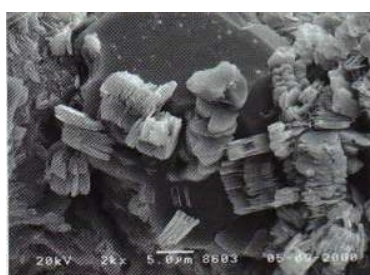
Ugradnja alkalnih jona u silikate dovodi do slabljenja veza unutar kristalne strukture datog glinenog minerala. Ova pojava ima uticaja na smanjenje temperature topljenja. Izomorfna zamena je moguća i kod OH grupa, obično se jedan njihov deo zameni fluorom. To naročito važi za minerale sa tri sloja. Velika raznolikost glinenih minerala se uglavnom objašnjava pojavom izomorfne zamene. Treća mogućnost varijacije koja se dešava su promene u pogledu slojevitosti. Međutim, klasifikaciju glinenih minerala, zbog promenljivosti osnovne strukture, moguće je uraditi samo delimično. U tabeli 1, prikazana je podela koja daje osnovu za karakterizaciju prirodnih minerala.

Tabela 1. Modeli slojevitih silikata

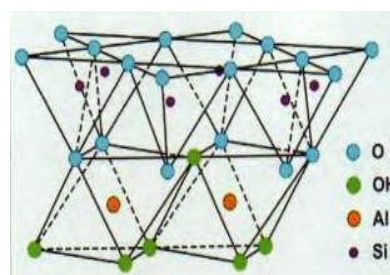
A	Minerali sa dva sloja
1.	Dioktaederski (oktaederski sloj tipa $\text{Al}(\text{OH})_3$) Kaolinit $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$
2.	Trioktaederski (oktaederski sloj tipa $\text{Mg}(\text{OH})_2$) Antigorit (hrizotil) $\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$
B	Minerali sa tri sloja
1.	Dioktaederski Pirofilit $\text{Al}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$
2.	Trioktaederski Talk $\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$

U strukturnoj formuli svih slojevitih silikata javlja se grupa (Si_2O_5) , kod dvoslojnih silikata ova se grupa javlja jedanput, dok se kod tipa sa tri sloja javlja dvaput. Način pisanja je sledeći: u centralnu zagradu upisuju se joni koji pripadaju tetraederskom sloju. Suma ekvivalenta katjonima kod dvoslojnih minerala je 14, dok kod troslojnih minerala jeste 22.

Od minerala koji su navedeni u osnovnoj listi za građevinsku keramiku najvažniji je kaolinit. Na slici 1a. prikazana je lamelarna forma kaolinita slepljenog na česticu kvarca, dok je na slici 1b prikazana njegova kristalna struktura.



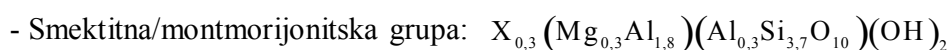
a)



b)

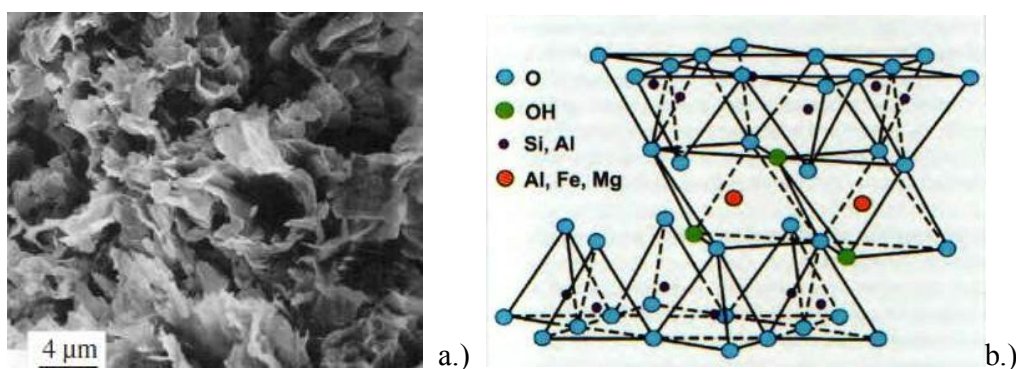
Slika 1. a) Lamelarni kaolinit slepljen na česticu kvarca, b) Kristalna struktura kaolinita

Druge grupe glinenih minerala:



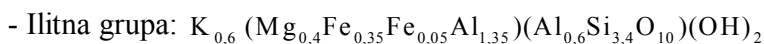
To su minerali sa tri sloja i sa delimično izomorfnom zamenom. Naime, u tetraederskim slojevima je deo Si^{+4} zamenjen sa Al^{+3} , a u oktaederskom sloju je deo Al^{+3} zamenjen sa

Mg^{+2} , slika 2. Obe zamene prouzrokuju nedostatak pozitivnih naboja koji treba da budu nadoknađeni dodatnom ugradnjom alkalnih jona. Pored pomenutog oblika, postoje i oblici koji sadrže gvožđe. Elektronsko mikroskopski snimak na slici 2a. prikazuje karakterističan izgled smektitne/montmorijonitske gline. Kristalna struktura data je na slici 2b.

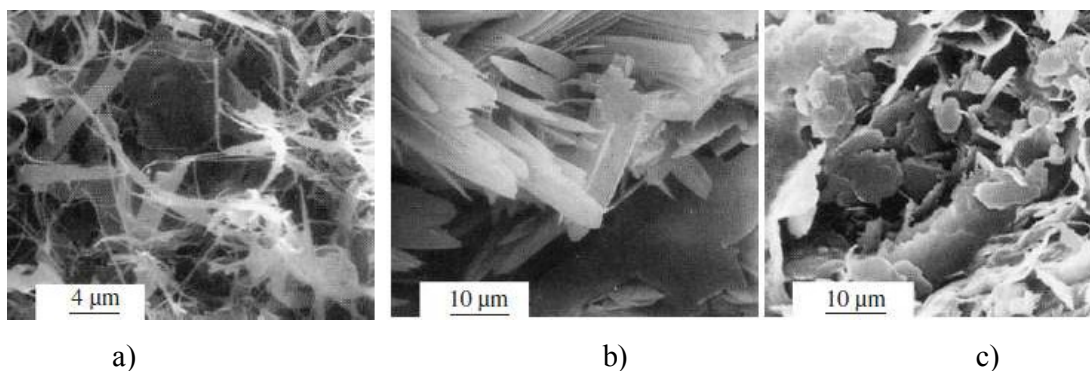


Slika 2. a.) Karakterističan izgled smektitne/montmorijonitske gline iz oblasti Sasso (Lombardi i sar. 1987)

b.) Kristalna struktura smektitne/montmorijonitske grupe silikata (Mare (Murray), 2007)



To su minerali sa tri sloja, kod kojih je zamena još izraženija nego u slučaju montmorijonitskih grupa. Na slici 3 a-c. je dat izgled ilitiskih glinenih minerala sa raznih lokacija.



Slika 3. Ilitiski glineni minerali (Lanson i sar., 2002) a) vlaknasti ilit, b) štapićasti ilit, c) pseudo-heksagonalni ilit

- Liskuni: muskovit i biotit $K(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$

Oba liskuna su minerali sa tri sloja; muskovit (beli liskun) je tipičan dioktaederski slojeviti mineral kod kojeg je supstitucija ograničena na tetraederski sloj. Nasuprot tome, u biotitu (crni liskun) varira sastav i u oktaederskom sloju.

- Hloritna grupa: $(\text{Al}, \text{Fe}^{+2}, \text{Mg})_6[(\text{Al}, \text{Fe}^{+3}, \text{Si})_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$

Ova grupa ima promenljiv hemijski sastav. U literaturi postoji malo podataka o njihovom ponašanju. Za hlorit je karakteristično da ne sadrži alkalije.

3.1. Osobine i ponašanje gvožđa u glinenim mineralima

Gvožđe čini 6% Zemljine kore (četvrti po rasprostranjenosti) te stoga njegovo prisustvo u glinama i u glinenim mineralima nije iznenađujuće. Uticaj strukturalnog gvožđa u glinenim mineralima je opisao Staki (Stucki) (2006). Gvožđe je u opekarskim glinama prisutan u različitim formama: kao slobodan oksid i u određenim položajima u kristalnoj rešetci kao domaćin (određeni silikati) ili kao izomorfna zamena/supstitucija. Prisustvo oksihidroksida gvožđa ($\text{FeO}(\text{OH})$), sivkasto-braon boje i crvenkaste nijanse, je takođe rasprostranjeno kod lakotopivih opekarskih glina (Kara-sal, 2005) i u smektitima (Staki, 2006).

Pojava gvožđa je moguća u oktaedarskim i tetraederskim položajima, kako u filosilikatima tipa 1:1, tako i u filosilikatima tipa 2:1. Pored toga, gvožđe može egzistirati i kao kompenzujući katjon između 2:1 slojeva. Prirodna ležišta često sadrže i gvožđe hidrokside ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) (obično Fe^{+3}) koji je često loše iskristalisan, te ima veliki stepen disperzije. Ono je jedinstveno između osam najznačajnijih elemenata geohemije, jer ima dva stabilna valentna stanja. Oba Fe^{3+} i Fe^{2+} stanja, feri (Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{III})$) i fero (Fe^{2+} , $\text{Fe}(\text{II})$) se obično javljaju u šestostrukoj kordinaciji na oktaedarskim položajima silikata Zemljine kore. Međutim, katjon Fe^{+3} može povremeno zauzimati tetraedarske položaje sa četvorostrukom kordinacijom, dok Fe^{+2} se može javiti na položajima sa osmostrukom koordinacijom. Tu pripadaju i nekoliko primera Fe^{+2} stanja u položajima sa četvorostrukom i petostrukom koordinacijom. Fero stanje gvožđa u silikatima je uvek visokospinsko (*high spin*) (Long, 1984).

Razmatranjem radova vezanih za analizu faza koje sadrže gvožđe, uočena je jedna važna činjenica: mnogo je lakše identifikovati faze (npr. okside, filosilikate) nego egzaktno locirati položaj gvožđa (npr. cis i trans oktaedarski, tetraedarski). Mešavina gvožđe oksida, hidroksida i

smektita najlakše se analizira primenom Mesbauerove (*Mössbauer*) spektroskopije. Oksidi i hidroksidi gvožđa mogu biti identifikovani sekstetom, dok se gvožđe u silikatima identifikuje dubletom na 0,3 mm/sec, a dodatna mogućnost jeste da ono bude locirano na vrednostima od 2,2 mm/sec. Sekstet oksida i hidroksida u silikatima je lako razdvojiti od strukturnog gvožđa Fe^{2+} i Fe^{3+} . Pošto se sa snižavanjem temperature svi oksidi gvožđa magnetno uređuju, po mogućnosti Mesbauerov spektar treba snimiti na niskoj temperaturi jer se tako dobijaju dodatne informacije (dubleti prelaze u sekstete – hiperfina struktura linije). Treba napomenuti da gvožđe u silikatima nije magnetno uređen. Mesbauerova spektroskopija može takođe pomoći u definisanju identiteta gvožđe oksida iz Mesbauerovih hiperfina parametara: izomersko pomeranje, kvadropolno cepanje i hiperfino magnetsko polje (Murad, 1987, 1988a, 1998b; Murad i sar., 1990; Vagner i Vagner, 2004; Grinvud (*Greenwood*) i Gib (*Gibb*), 1971).

U glinenim mineralima gvožđe može biti prisutno kao Fe^{3+} ili Fe^{2+} , i to u položajima u kojima je oktaedarski ili tetraedarski okružen sa kiseonikom. Ovi tipovi gvožđa se mogu razlikovati na osnovu Mesbauerovih parametara (izomerni pomak i kvadropolno cepanje). Oktaedarski i tetraedarski Fe^{3+} se razlikuju, iako neznatno, u svojim izomerskim pomacima. Međutim, čak i u čistim glinama često se za oktaedarski Fe^{3+} , kao i za oktaedarski Fe^{2+} , uočavaju jedva razdvojeni kvadropolni dubleti. Za ovo postoje nekoliko mogućih razloga. Jedan je taj da se anjonska kristalna rešetka oktaedarskih slojeva sastoji ne samo od O^{2-} jona, već sadrže i jona OH^- grupe. Naime, oktaedri koji okružuju metalne jone obično se sastoje od četiri O^{2-} i dva OH^- liganda. Ova dva liganda mogu biti uređeni tako da imaju cis ili trans konfiguraciju, zavisno od toga da li u oktaedru zauzimaju susedne ili naspramne položaje (videti sliku 2). Odgovarajući položaji metala se nazivaju M2 i M1 položaji. Ova izomerija može prouzrokovati različito kvadropolno cepanje i eventualno neznatno različite izomerske pomake (Vagner i Vagner, 2004).

Ako razmatramo kako je gvožđe raspoređeno između cis (M2) i trans (M1) oktaedarskih položaja u 2:1 dioktaedarskim smektitima, pravilo koje se sve više prihvata je sledeće: što je više gvožđa u sloju položaj M1 je manje zauzet (centrosimetrična struktura). U obrnutom slučaju, ako je u sloju manje gvožđa, onda ono više zauzima M1 položaje i struktura je necentrosimetrična. U ovom smislu, nontronit i feruginozan (crvena rđa) i smektiti su velikim delom trans-vakantni, a montmorijonit cis-vakantan (sadrži Fe^{3+} u M1 položaju). Ovi zaključci su izvedeni na osnovu mnogobrojnih spektroskopskih i rendgenostrukturnih merenja (Long, 1984).

Manje se zna o količini, hemiji i ponašanju tetraedarskog gvožđa od onog u oktaedarskom položaju. Evidentno je da je u ovom tetraedarskom položaju uvek trovalentno

gvožđe jer nijedan slučaj Fe^{2+} stanja nije publikovan kod filosilikata. Pored toga, jonski radijus Fe^{2+} je prevelik za ovaj položaj (Long, 1984).

Metodom Mesbauerove spektroskopije, oktaedarski (Fe^{3+} i Fe^{2+}) i tetraedarski (Fe^{3+}) položaji se mogu lako razdvojiti na osnovu vrednosti izomerskih pomaka i kvadropolnog cepanja. Oktaedarsko i tetraedarsko okruženje atoma Fe^{3+} se takođe razlikuje u vrednostima izomernog pomaka, mada samo neznatno. U čistim glinama, prisustvo dubleta za oktaedarske Fe^{3+} i Fe^{2+} atome ima nekoliko razloga. Jedan od razloga je činjenica da se anjonska rešetka oktaedarskog sloja sastoji, ne samo od O^{2-} jona, već sadrži i OH^- grupe. Razlika kvadropolnog cepanja za Fe^{3+} potiče od razlike u mikrookruženju. Ovo je lako razumeti, pošto $3d^5$ elektronska konfiguracija poseduje sferno-simetričnu raspodelu električnog polja. Kvadropolno cepanje Fe^{3+} nije dakle veliko i zavisi samo delimično od temperature. Ove vrednosti su kod glinenih minerala obično između 0,4 i 0,8 mm/s. Ako je kvadropolno razdvajanje jako veliko, onda su u pitanju jako deformisana mikrookruženja gvožđa (Vagner i Vagner, 2004).

Za dvovalentno gvožđe situacija je malo komplikovanija, jer $3d^6$ konfiguracija elektrona sadrži jedan elektron izvan polupopunjene 3d ljuske, koji menja gradijent električnog polja. Ukupan gradijent polja može se razmatrati kao suma doprinosa 3d valentnih elektrona i doprinosa rešetke. Interval kvadropolnog cepanja u glinama je između 1,5 i 3,0 mm/s.

Komercijalne gline obično sadrže više vrsta glinenih minerala, u ovim slučajevima kristalografski zadaci više nemaju jednoznačna rešenja (Fanning (*Fanning*) i sar., 1989).

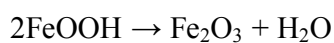
3.1.1. Oksidi i hidroksidi gvožđa

U tabeli 2 su navedeni oksidi, oksihidroksidi i hidroksidi gvožđa i dati su njihovi Mesbaurovi parametri.

Tabela 2. Mesbauerovi parametri gvožđe oksida i hidroksida (Kuzman (*Kuzmann*) i sar., 2003)

Jedinjenje	Pozicija	Merenje	Izomerski pomak	Kvadrpolno cepanje	B/T	Magnetna transformacija	
		T/K	mm s ⁻¹	mm s ⁻¹		T/K	
α -FeOOH	–	0	–	–	51,0	393,3	
		80	–	–	50,0	–	
		300	+0,40	–	36,7	–	
β -FeOOH	–	80	+0,47	0,11	47,6	295	
		300	+0,38	0,53	–	–	
			+0,39	0,88	–	–	
δ -FeOOH	–	80	–	–	52,5	–	
		300	+0,35	0,60	–	–	
γ -FeOOH	–	77	+0,52	–	–	–	
		295	+0,38	0,60	–	–	
Fe(OH) ₂	–	95	+1,36	3,13	–	–	
Fe(OH) ₃	–	300	+0,37	0,51	–	–	
			+0,37	+0,85	–	–	
			+0,37	0,64	–	–	
Fe(OH) ₃ nH ₂ O	–	300	+0,37	0,64	–	–	
FeO	–	295	+0,93	0,8	–	198	
Fe ₃ O ₄	Fe ³⁺ (tet.)	298	+0,27	0,01	49,3		
		77	+0,44	0	51,4		
		4,2	+0,042	–0,06	51,6		
		Fe ^{2+/3+} (okt.)	298	+0,67	0,04	46,0	
			77	+0,94	+0,76	49,9	
		4,2	+0,99	–0,89	51,0		
Fe _{2-x} O ₄	Fe ³⁺ (tet.)	300	+0,39	0,11	50,3		
α -Fe ₂ O ₃	–	296	+0,39	+0,24	51,5	956	
		83	–	–0,06	54,2		
γ -Fe ₂ O ₃	–	300	+0,43	0,06	50,6		

Zagrevanjem minerala iz ove grupe koji imaju u sebi molekule kristalne vode i/ili hidroksilne grupe, na određenoj temperaturi dolazi do termičke dekompozicije i stvaranja anhidrovanog gvožđe-oksida. Najjednostavniji oblik ove reakcije opisan je sledećom formulom:



Ako je temperatura dovoljno visoka, stvara se hematit (Fe₂O₃). Kao intermedijarne faze, prilikom zagrevanja, stvaraju se lepidokrokite (γ-FeO(OH)) i maghemit (γ-Fe₂O₃) u intervalu

temperatura od 200-280 °C. U filosilikatima u kojima je prisutan gvožđe hidroksid, getit (α -FeOOH), temperatura pri kojoj dolazi do gubitka vode iz ovog jedinjenja zavisi od unutrašnjih i spoljašnjih faktora. Merenjima diferencijalno termijske analize (DTA) je utvrđeno, da getit gubi vodu na temperaturi od 320 °C. U nekoliko slučajeva utvrđeno je i prisustvo dodatnog maksimuma u DTA krivi u temperaturnom intervalu od 250-290 °C. Naime, za slučaj da je getit bio podvrgnut usporenom zagrevanju, onda je evidentirana njegova promena na 200 °C.

Promene koje pokazuje Mesbauerova spektroskopija najviše odgovaraju realnim temperaturama, ali prirodni materijali mogu pokazati i kompleksnije ponašanje. Rezultati studija, u kojima se koristila ova metoda u slučaju prirodnih sistema, ukazuju na limonit, getit i hematit kao pojedinačne kristalne forme u glini, kao i na prisustvo getita u obliku klastera. U prirodnim getitima može doći do 33% izostrukturalne zamene gvožđa sa atomom aluminijuma, dok u hematitima ova vrednost može biti upola manja.

Ako se ovi oksidi zagrevaju u redukcionoj atmosferi, onda se trovalentno gvožđe može redukovati u dvovalentno. Mogući produkti reakcije su maghemit (γ -Fe₂O₃), vustit (FeO) i eventualno elementarno gvožđe.

U silikatnim sistemima se, takođe, mogu javiti superparamagnetične komponente kada se Mesbauerovi spektri snimaju na niskoj temperaturi (4,2 K). Radi se o važnom fenomenu u kojem čestice nano veličine pokazuju superparamagnetičnost. U opekarskim glinama takvo ponašanje je najčešće povezano sa oksihidroksidima gvožđa koji su adsorbovani na površini glinenih čestica. Njihovo prisustvo nije moguće odrediti Mesbauerovom spektroskopijom na sobnoj, već se snimanje spektara mora izvesti na niskoj temperaturi.

3.2. Uticaj sastava atmosfere na razvoj mikrostrukture prilikom termičkog tretmana

Promene koje nastaju u materijalu tokom pečenja proizvoda od glina su veoma kompleksni procesi. Ovo važi, uglavnom, za sve proizvode od glina, a pogotovo za proizvode grube građevinske keramike. Naime, mineralni sastav ovih glina može varirati u širokom opsegu i u pitanju je neregularna raspodela veličina čestica samih sastojaka date sirovine. Hemijske reakcije i procesi topljenja, u principu, prate zakone ravnoteže, koji su već detaljno istraženi za važnije višekomponentne sisteme (Fišer i Grenchausen, 1987-88).

Za razumevanje nastanka keramičkog tela od sirovina koje se koriste u oblasti grube građevinske keramike, nije dovoljno samo poznavanje hemijskih i mineraloških promena, nego i

poznavanje početne teksture materijala (veličina i morfologija čestica, stepen homogenosti i gustina pakovanja).

Pre nego što komponente u nepečenom proizvodu ulaze u proces sinterovanja, pojedinačni minerali prolaze kroz karakteristične fizičko-hemijske promene tokom zagrevanja. To je prvi deo iz serije promena koje se nazivaju: *stanje početka reakcija sinterovanja*. Promene do kojih može doći u okviru ove temperaturske oblasti su sledeće:

- razlaganje (dehidroksilacija) glinenih minerala,
- razlaganje svih prisutnih karbonata (dekarbonizacija),
- oksidacija organskih komponenata i pirita i
- konverzija svih prisutnih hidroksida u odgovarajuće okside

Kvarc na temperaturi od 573 °C prelazi u visokotemperaturnu formu. Ova transformacija ne izaziva promene u drugim konstituentima iste sirovine. Na temperaturi od 900 °C samo mala količina minerala se nalazi u nepromenjenoj formi u odnosu na početno stanje, a to su uglavnom feldspati. Uopšteno, može se reći da se reaktivnost čvrstog tela povećava reakcijama razgradnje i modifikacionim promenama. Ako se posmatra stanje sistema pri temperaturi od oko 900 °C, ono se može nazvati početnom tačkom procesa sinterovanja. Međutim, teško je povući jasnu granicu između procesa termičke razgradnje i reakcija koje dovode do zgušnjavanja, tj. do denzifikacije. Ovakve promene se često čak i preklapaju. Reakcije između CaO i glinenih minerala započinju već na 600 °C, a denzifikacija počinje pre nego što se cela količina CaO razloži. Pokretačke sile za proces sinterovanja mogu biti hemijske ili fizičke prirode. Ako sve supstance u nepečenom keramičkom telu reaguju međusobno dajući novu kristalnu fazu, onda je po pitanju te reakcije takođe reč o procesu sinterovanja koji se odigrava u čvrstom stanju pod specifičnim okolnostima.

S obzirom da reakcije u čvrstom stanju započinju na tačkama kontakta, npr. na granicama zrna, intenzitet reakcija zavisi od veličine zrna. Druge, neophodne okolnosti za početak procesa sinterovanja su temperatura i difuzija komponenata koje međusobno reaguju. Teorija sinterovanja u tom pogledu razlikuje sledeće difuzione mehanizme:

1. zapreminska difuzija (difuzija u kristalnoj rešetci),
2. difuzija na granicama zrna i
3. isparavanje i kondenzacija duž površine pora.

Često se dešava, a osobito je tipično za sisteme na bazi glina, da dve komponente ne reaguju i ne daju novu komponentu, ali formiraju rastop (eutektikum) koji nastaje na nižoj temperaturi od

temperature topljenja niskotopljive komponente datog sistema. Za razliku od reakcija u čvrstom stanju, ova vrsta denzifikacije materijala se naziva sinterovanje u prisustvu tečne faze (wet sintering). Naravno, kada se radi o sinterovanju u prisustvu tečne faze brzina difuzije reagujućih komponenti je mnogo veća nego kod sinterovanja u čvrstoj fazi.

Tokom termičkog tretmana keramičkih masa može doći do dve potpuno različite reakcije, zavisno od toga da li masa sadrži zemnoalkalne komponente ili ne. Ako sirovinski kompozit sadrži karbonate, dolomit ili magnezit, to je primer sinterovanja putem odigravanja reakcija u čvrstoj fazi. Suprotno, ako sirovinski kompozit sadrži predominantno alkalne komponente kao topitelje, onda one obrazuju eutektičke rastope.

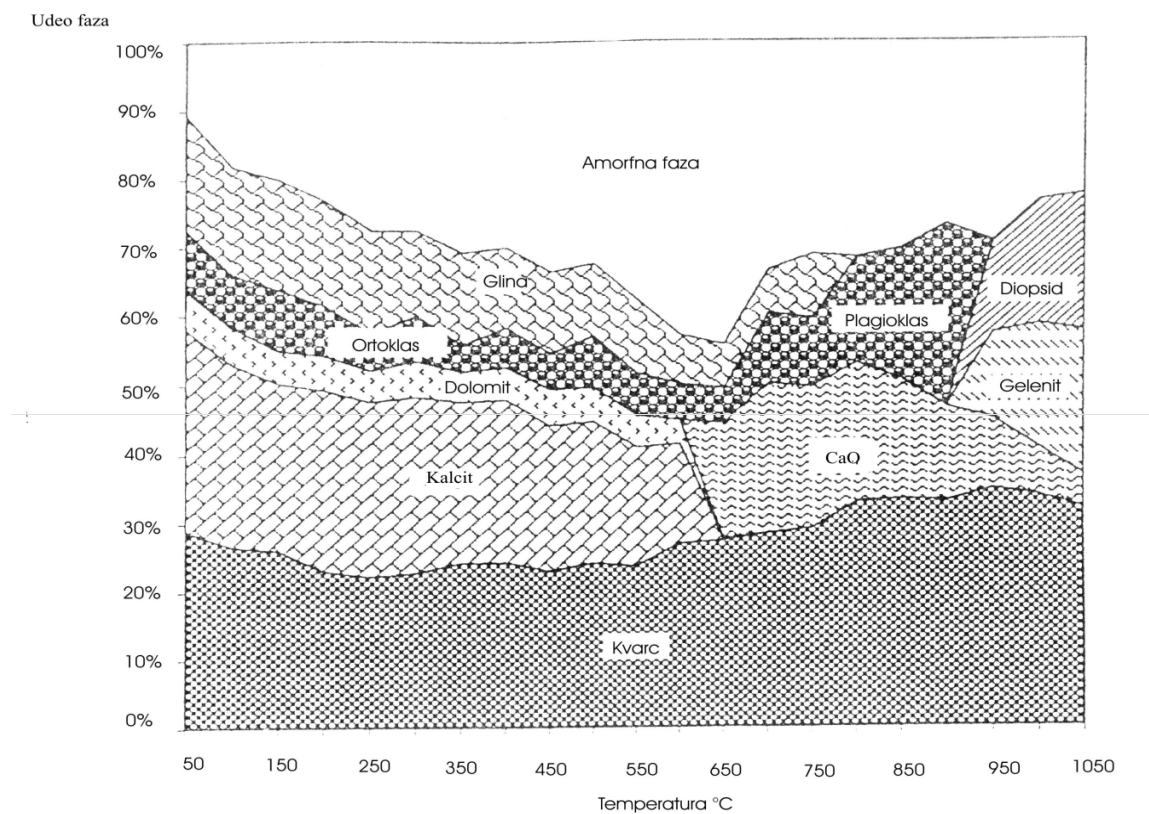
Reakcije glinenih minerala sa karbonatima je detaljno istraživalo više autora. Štegmiller i Nej (Ney) (1955) su dali nesumnjiv doprinos istraživanju ovakvih sistema na modelima dobijenih od liskuna i kalcijum-karbonata. Prema njihovim rezultatima, prve nove kristalne formacije se javljaju od 500 °C. U zavisnosti od masenog sadržaja krečnjaka i temperature termičkog tretmana, nastaju sledeće kristalne modifikacije: dikalcijum-silikat, monokalcijum-aluminat, trikalcijum-aluminat, gelenit, volastonit i anortit.

Tabela 3. Mineraloške promene u krečnjačkim opekarskim masama za vreme pečenja
(date su srednje vrednosti i intervali varijacije za 10 opekarskih glina)

Nepečeni uzorci		Pečeni uzorci	
Minerali	Srednja vrednost (mas.%) interval varijacije (mas.%)	Faze	Srednja vrednost (mas.%) i interval varijacije (mas.%)
Kvarc	25,0 (18...29)	Kvarc	19,0 (7...30)
Kalcit	15,3 (6...25)	Plagioklasi	18,0 (12...24)
Dolomit	3,4 (2...5)	Volastonit	7,1 (4...11)
Feldspati	7,5 (3...12)	Diopsit	15,4 (5...23)
Ilit	27,4 (21...35)	Gelenit	5,6 (2...13)
Montmorilonit	6,2 (0...16)	Sanidin	3,5 (0...7)
Hlorit	6,7 (3...12)	Hematit	2,6 (0...6)
Kaolinit+ML	8,3 (0...22)	Amorfna komponenta	28,8 (20...40)

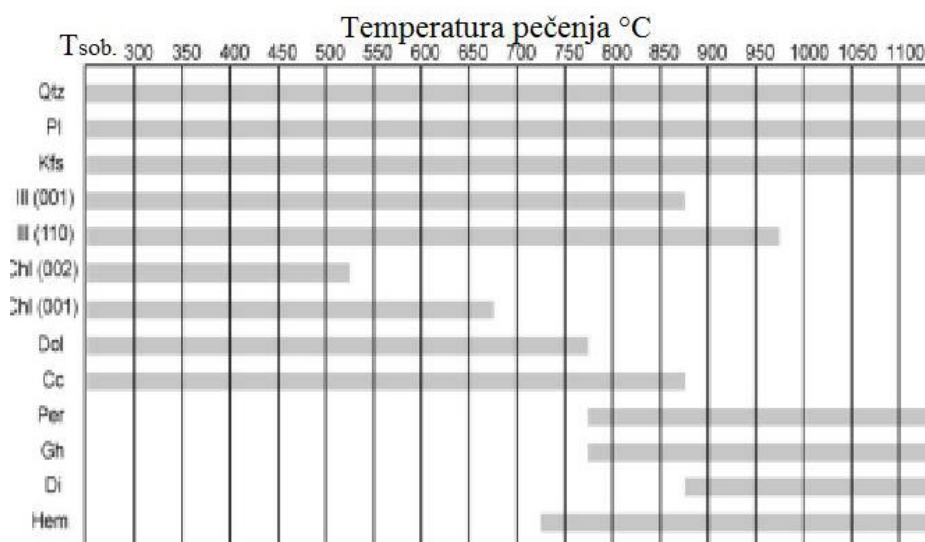
Karakteristika svakog novoformiranog keramičkog sistema je formiranje značajnog udela kristalnih silikatnih faza. Peters i Jenni (1973), zatim Peters i Iberg, (1978) su detaljno istražili švajcarske krečnjačke gline. U tabeli 3. dat je prikaz mineraloškog sastava 10 opekarskih glina bogatih karbonatima, kao i fazni sastav pečenih uzoraka.

Grafički prikaz odvijanja reakcija nekih tipičnih glina sa visokim sadržajem krečnjaka je dat na slici 4.



Slika 4. Promena faznog sastava opekarškog sistema za vreme pečenja kod sirovina koje sadrže karbonate

Po radu Maritana i saradnika (2006), karbonatne gline tokom pečenja daju gelenit, diopsid, hematit i periklas, kao što je prikazano na slici 5.



Slika 5. Nastajanje i nestajanje kristalnih faza u termičkom tretmanu po Maritanu (2006)

Peters i Jenni (1973) su koristili difrakciju X-zraka za identifikovanje kristalnih formi i smeša određenih kristalnih formi u uzorcima opekarskih glina sa značajnim masenim sadržajem karbonata. U ispitivanim uzorcima opekarskih glina identifikovali su sledeće kristalne forme:

Anortit: $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$, gustine $2,77 \text{ g/cm}^3$, nađen je u svakom pečenom uzorku i često se javlja kao najveća količina novih kristalnih formi. Ako je glina sadržala dolomit, onda u većoj meri dolazi do stvaranja diopsita $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$, gustine $3,27 \text{ g/cm}^3$; diopsit je identifikovan skoro u svakom uzorku, ali ne u čistoj formi, nego kao smeša kristala sa hedenbergitom- $\text{CaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ -gustine $3,55 \text{ g/cm}^3$, i akmitom- $\text{NaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$, gustine $3,53\text{-}3,7 \text{ g/cm}^3$. Takođe, često dolazi do stvaranja volastonita, $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_8$, gustine $2,8\text{-}2,9 \text{ g/cm}^3$, ali u minimalnoj količini.

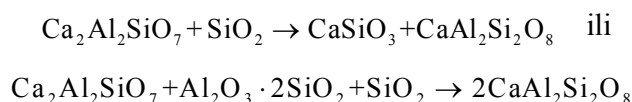
Do obrazovanja gelenita, $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, gustine $2,9\text{-}3,0 \text{ g/cm}^3$, došlo je u opekarskim masama koje su veoma bogate krečnjakom, kao i kod opekarskih masa sa srednjim masenim sadržajem krečnjaka, kada proizvod nije dovoljno ispečen. Gelenit gradi mešovite kristalne forme sa akermanitom, $\text{Ca}_2\text{Mg}[\text{Si}_2\text{O}_7]$, poznate kao meliliti. Po rezultatima Ratosija i Pontikesa (2010ab) pojava anortita je karakteristična i za pečenje u redukcinoj atmosferi.

U ispitivanim uzorcima dodatno su identifikovane još i sledeće kristalne forme: sanidin, tipična forma koja nastaje iz ilita, a u prisustvu gvožđa nastaje hematit, Fe_2O_3 . Do obrazovanja ove forme dolazi samo u maloj količini i sa sigurnošću se ova kristalna forma može identifikovati kod uzoraka opekarskih masa koje su siromašne u pogledu sadržaja krečnjaka. Kalcijum-aluminijum silikati, tokom nastanka, primaju različite količine gvožđa u kristalnu

rešetku i na taj način imaju dominantan uticaj na sadržaj Fe_2O_3 u sistemu i na boju finalnog proizvoda. Sa povećanjem sadržaja krečnjaka u sirovini, boja proizvoda iz crveno-braon nijanse postepeno prelazi u bledo-žuto (Peterajt (*Petereit*), 2004).

Rendgenostrukturalna analiza nije dala jasnu potvrdu prisustva kristalne forme poznate kao mulit u pečenim uzorcima. Statistička obrada rezultata rendgenostrukturalne analize gore navedenih uzoraka ukazuje na činjenicu da je 1/4 od polazne količine kvarca potrošena na obrazovanje novonastalih formi. Sadržaj rendgenoamornih materijala u pečenim uzorcima je od 20 do 40 mas.% (Fišer i Grenzhausen, 1987-88).

Gelenit se smatra intermedijarnom formom koja u sledećim reakcijama u procesu sinterovanja prelazi u anortit ili smešu anortit+volastonit, koja ima veći sadržaj silike od gelenita:



Imajući u vidu gornje konstatacije jasno je da se odnos anortit/gelenit može smatrati merom stepena pečenja opekarskih masa sa značajnim sadržajem krečnjaka (Fišer i Grenhausen, 1987-88).

Krečnjak je tipični reaktant u opekarskim masama u pogledu formiranja novih kristalnih faza u čvrstom stanju. Magnezijum oksid ima istu ulogu, te se za ova dva oksida može reći da su mineralizatori.

Ako je niži sadržaj zemnoalkalnih oksida, onda raste tendencija sistema ka formiranju staklaste faze. Posebno, odsustvo magnezijum-oksida doprinosi formiranju rastopa alkalnih oksida te nastanku sekundarnih feldspata u finalnom proizvodu.

Brešlmajr i Trojer (1971) su opisali ponašanje glina sledećeg hemijskog sastava: 4,5 mas.% CaO; 3,7 mas.% MgO; 2,5 mas.% K_2O i 0,9 mas.% Na_2O . U ovom sistemu sa povećanjem temperature pečenja formiraju se, ne samo plagioklasi, već dolazi i do porasta količine ortoklasa u finalnom proizvodu. Druga vrsta gline, sa 1,0 mas.% CaO, 0,3 mas.% MgO, 1,5 mas.% K_2O i 0,9 mas.% Na_2O , takođe formira znatnu količinu visokotemperaturnih feldspata do temperature 950°C , koja se kasnije apsorbuje u staklastu fazu. Možda najrealniji prikaz promene faznog sastava daje slika 4.

Dondi i saradnici (1999) su istražili formiranje kristalnih i amornih faza za vreme termičkog tretmana 15 italijanskih opekarskih sirovina. Posle statističke analize dobijenih

rezultata, količine novoformiranih faza su prikazane u funkciji sadržaja CaO i temperature pečenja. Najčešće dobijene faze su bile: plagioklasi, volastonit, melilit, klinopiroksen, hematit i amorfnja faza. Kvarc i K-feldspat su samo delimično reagovali u ispitivanim sistemima. Najznačajniji uticaj na krajnji sastav sistema, po istim autorima, ima količina CaO i maksimalna temperatura termičkog tretmana. Najveće količine plagioklasa se dobiju ako je u polaznoj sirovini sadržaj CaO između 5-15 mas.%. Po mišljenju ovih autora fazni dijagram CaO-Al₂O₃-SiO₂ može samo u ekstremnim slučajevima da predkaže krajnji sastav sistema (mali udeo CaO<1 mas.%, odnosno CaO>18 mas.%).

Rezultati istraživanja mehanizama nastajanja hematita kod karbonatnih glina (Nodaria i sar., 2007) koje su uglavnom sadržale ilit i hlorit sa lokaliteta severno-istočne Italije, su vredni pažnje jer daju korisne informacije vezane za uslove nastajanja hematita. Ove studije su koristile najsavremenije nuklearne i spektroskopske metode. Po zaključcima autora, u oksidacionoj atmosferi nakon razgradnje slojevitih silikata, uglavnom nastaje hematit na račun oksida i hidroksida gvožđa. Nukleacija, rast i veličina zrna hematita u oksidacionoj atmosferi su ograničeni, ne samo zbog dostupnosti gvožđa, već i zbog strukture hematita i njegovog razvoja na mikroskali. Razgradnja hlorita daje amorfnu fazu koja zadržava gvožđe na paramagnetičnim oktaedarskim položajima, inhibirajući kristalizaciju hematita. Amorfnja faza reaguje sa produktima razgradnje karbonata, dajući Ca- i Mg-silikate. U ovim uslovima, može doći do nukleacije nano klica hematita i do njegovog rasta na ostacima pločaste morfologije kristala hlorita. Mala količina gvožđa može da se inkorporira u Ca-silikate, što se manifestuje brzim padom vrednosti kvadropolnog cepanja u slučaju primene Mesbauerove spektroskopije, zahvaljujući postepenom sređivanju paramagnetičnih oktaedarskih položaja. Razgradnja ilita u prisustvu CaO na 950°C dovodi do formiranja amorfne materije koja daljim zagrevanjem obrazuje silikatni rastop koji je relativno bogat u sadržaju gvožđa. Ovaj rastop znatno menja mikrookruženje gvožđa kao i razvojne mogućnosti hematita. Difuzija gvožđa u rastopu je relativno spora, te se precipitacija hematita odigrava postepeno.

Drugi autori (Maniatis i sar., 1983) sugerišu, da ukoliko je količina karbonata iznad 5 mas. % onda to dovodi do smanjenja količine hematita na temperaturama između 900-1080 °C, te nastaju Ca-silikati koji mogu da inhibiraju stvaranje hematita. Po mišljenju autora (Vagner i Vagner, 2004) sa porastom temperature dolazi do rastvaranja gvožđa u silikatnoj rešetci Ca-silikata. Na ovaj način dolazi do smanjenja ukupne količine oksida gvožđa.

Pečenje u redukcionoj atmosferi je mnogo manje rasprostranjeno, te je broj publikovanih radova na ovu temu mali. Kako proizvodi moraju da zadovolje estetske kriterijume, finalna boja

proizvoda je važna za dobar plasman na tržištu, te pečenje u redukcionoj atmosferi bi moglo biti od velike koristi u pogledu proširivanja dijapazona boja pečenih proizvoda.

Mori i Malpesa (2007) u svom članku tvrde da u regionu Mediterana skoro uopšte nije do sada instalirano postrojenje za termički tretman u redukcionoj atmosferi. U suprotnosti sa ovim, u severnoj i zapadnoj Evropi ima fabrika koje rade u redukcionoj atmosferi. Kao najvažnija osnova je uvek proširivanje asortimana proizvoda u slučaju sirovina sa nižim sadržajem minerala glina u cilju dobijanja proizvoda sa zadovoljavajućim vrednostima apsorpcije vode.

Hauk i saradnici (2003) ističu da ne postoje sistematična i specifična istraživanja orijentisana na redukciono pečenje, bez obzira na sve potencijale kao što su mogućnost snižavanja maksimalne temperature pečenja i skraćanje ciklusa pečenja. Oni su u svojim istraživanjima koristili 5 glina sa različitog lokaliteta za određivanje uticaja količine kiseonika na poroznost, čvrstoću i boju pečenog finalnog proizvoda. Oni ističu važnost interakcije feldspata i drugih topitelja sa kvarcom iz mase datog sirovinskog kompozita u redukcionoj atmosferi. Druga pozitivna strana ove interakcije je smanjenje ukupne poroznosti. Pored toga, u zavisnosti od prisutnosti prelaznih metala u glini, posebno gvožđa, mogućnosti dobijanja specifičnih nijansi boja su velike.

Po mišljenju nekih autora (Peterajt, 2004) boja u redukcionoj atmosferi često može biti neočekivana i teško predviđena. U najviše slučajeva sirovine sa visokim sadržajem gvožđa u oksidacionoj atmosferi daju finalni proizvod crvene boje, ali u redukcionoj atmosferi tamno sive ili grafit boje, dok gline bogate karbonatima mogu imati zelenkastu nijansu.

Način termičkog tretmana u redukcionoj atmosferi može biti atraktivan zahvaljujući agresivnom delovanju Fe(II)-oksida kao topitelja, koji u glinama koje sadrže karbonate napada okside $\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ i formira crno staklo niskog viskoziteta (Maniatis i sar., 1983). Vitrifikacija (Ševalji i sar., 1976) je važna pojava za dobijanje kvalitetne mikrostrukture. Do ovog stanja se dolazi progresivno na višim temperaturama. Ono zavisi od hemijskog sastava, posebno od prisustva Ca i Fe^{2+} . Pad vrednosti kvadropolnog cepanja (QS) u Mesbauerovom spektru ispitane gline, do kojeg je došlo iznad 850 °C, po mišljenju autora najverovatnije je rezultat spomenute vitrifikacije. Do rekristalizacije vitrifikovane silikatne matrice obično dolazi na višoj temperaturi, ako se ne završava ranije rastapanjem. Umanjenje iznosa gvožđe(III)-oksida je rezultat rekristalizacije silikatne matrice, jer je gvožđe sasvim rastvorljivo u proizvodima kao što su anortit spinel i mulit. Po rezultatima (Ševalji i sar., 1976) ponašanje gvožđa u redukcionoj atmosferi je potpuno različito od onog u oksidacionoj atmosferi. Shodno iskustvu autora, u redukcionoj atmosferi je teže redukovati feru gvožđe u fero oblik, nego

obrnuto, u oksidacionoj atmosferi oksidisati fero gvožđe u feri oblik. Oni tvrde da dolazi do stvaranja magnetita, forme koja egzistira sve do 850 °C. Analize Mesbauerovog spektra i gubitak odgovarajuće linije u Mesbauerovom spektru, koji odgovara magnetitu blizu 850 °C znači nestanak magnetita. On je verovatno rastvoren u silikatnom rastopu. Kao prvo, Fe^{2+} je rastvorljiv u silikatnom staklu, a kao drugo ono čak i spada u kategoriju katjona koji formiraju mrežu u staklima (network former). Stepen do kojeg su svi joni rastvoreni u silikatnoj matrici na 1000°C može se uporediti sa stepenom rastvaranja u oksidacionoj atmosferi na 1200°C.

Još je Maniatis sa svojim saradnicima (1983) pokazao da gvožđe u uslovima redukcionne atmosfere može da se inkorporira u staklastu fazu iznad 800°C, te dolazi do kristalizacije Fe^{2+} silikata, kao što su olivini, ortopirokseni, zatim da uđe u strukturu kordijerita i mulita. Sadržaj Ca (iz CaCO_3) dovodi do nastanka povećane količine oksida gvožđa u redukcionnoj atmosferi, dok u odsustvu istog dolazi do razlaganja oksida gvožđa. Uočena je ekstenzivna vitrifikacija kod gline bez sadržaja karbonata.

Za rasvetljavanje mogućih faza koje se stvaraju u redukcionnoj atmosferi, Ratosi i Pontikes (2010a) su koristili rentgenostrukturnu analizu. Oni su ispitivali tri vrste lokalnih sirovina (sa 13 mas.% kalcita) sa Peloponesosa. Pečenje svojih laboratorijskih uzoraka su realizovali u oksidacionoj i u redukcionnoj atmosferi, a maksimalne temperature termičkog tretmana su bile u temperaturnom intervalu od 850-1050 °C. Radilo se o peći u kojoj je redukcionna atmosfera postignuta manjkom kiseonika za sagorevanje propana na gorioniku (moć redukcije je funkcija količine CO u sastavu gasne faze). U slučaju korišćenog propana, količina CO je bila relativno niska (< 1,35 %). Kao metode ispitivanja koristili su difrakciju X-zraka (XRD) i Skenirajući elektronski mikroskop sa mikrsondom (SEM-EDS). Po njihovom mišljenju, ponašanje ispitanih glina u termičkom tretmanu trebalo bi da znatno zavisi od kvaliteta atmosfere. Međutim, na osnovu dobijenih rezultata utvrđeno je da je razlika u faznom sastavu i mikrostrukтури glina pečenih u oksidacionoj i redukcionnoj atmosferi na 850 °C mala. Najvažnije faze koje su dobijene su bile: fasait, gelenit, anortit i volastonit, a predložene reakcije formiranja su date u radu. Dobijene keramičke sisteme je karakterisalo povezanost otvorenih pora.

Dalje, fazni sastav keramičkih masa dobijenih u prisustvu redukcionne i oksidacione atmosfere na temperaturi od 950 °C, bio je identičan kao i u slučaju temperature od 850 °C, ali razlika u boji ova dva sistema je bila uočljiva.

Za oblast temperature od 850-950 °C, autori (Ratosi i Pontikes, 2010b) tvrde da u oksidacionoj atmosferi Fe^{3+} se inkorporira u strukturu fasaita, gelenita i anortita. U fasaitu veća supstitucija Fe^{3+} i Al^{3+} sa Mg^{2+} i Si^{2+} dovodi do porasta količine eseneita. ($\text{CaFe}^{3+}\text{AlSiO}_6$). U

gelenitu inkorporacija Fe^{3+} povećava količinu feri-gelenita ($\text{Ca}_2\text{Fe}^{3+}_2\text{SiO}_7$). Forma Fe^{2+} je uglavnom zarobljena u strukturi volastonita, a u manjoj meri u fasaitu i gelenitu.

Funkcija atmosfere postaje značajna tek na $1050\text{ }^\circ\text{C}$ (Ratosi i Pontikes, 2010a). Teksturu na ovoj temperaturi čine otvorene i zatvorene pore. Kod redukcionog pečenja, za razliku od oksidacione atmosfere, dominiraju zatvorene sferne pore relativno većeg prečnika. Fazni sastav u kvalitativnom smislu se ne razlikuje. Razlika je uočena u porastu količine anortita i fasaita u redukcionoj atmosferi pečenja. Veći stepen vitrifikacije je identifikovan kao karakteristika redukcionog atmosfere. Na $1050\text{ }^\circ\text{C}$ Fe^{3+} je prisutan u strukturi anortita i fasaita (Ratosi i Pontikes, 2010b), ali Fe^{2+} u klinopiroksenima zauzima više položaja od Fe^{3+} . Strukturna komponenta poznata kao esenit ($\text{CaFe}^{3+}\text{AlSiO}_6$) sve više zamenjuje hedenbergit ($\text{CaFe}^{2+}\text{Si}_2\text{O}_6$). Pored toga, u gelenitu nije detektovan Fe^{3+} , kao kod oksidacionog pečenja.

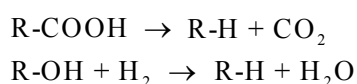
3.3. Moguća oksidaciona stanja u zavisnosti od prisustva organskih materija

Ranije je dat opis o mogućim strukturnim mestima slojevitih silikata u koje ulazi gvožđe i faze koje sadrže gvožđe (oksidi, hidroksidi i oksihidroksidi gvožđe). Međutim, neophodno je još definisati i uslove, kao i oksidaciona stanja gvožđa u zavisnosti od prisustva organskih materija u polaznom materijalu, kako bi se u potpunosti mogle definisati strukture koje nastaju kasnije (Radeka, 1998).

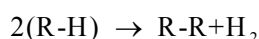
U slojevitim silikatima gvožđe može biti dvo i trovalentno. Kod oksida i hidroksida ono se javlja u trovalentnom stanju. Oksidaciona stanja mogu biti promenjena u zavisnosti od atmosfere pečenja i od prisustva supstanci koje deluju redukujuće.

Gline najčešće sadrže organske materije koje po hemijskoj prirodi mogu biti organske kiseline i/ili ugalj (Beltran i sar., 1988; Maritan i sar., 2006).

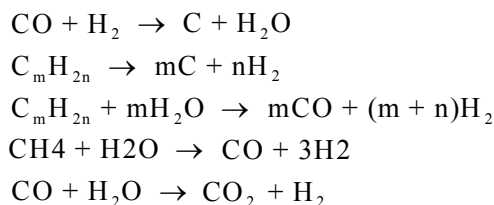
Organske materije se mogu razlagati na temperaturama od $300\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$ i iznad $700\text{ }^\circ\text{C}$. Prvo se dešava sagorevanje organskih kiselina i ugljovodonika. Tokom zagrevanja organskih kiselina do $500\text{ }^\circ\text{C}$, izdvaja se CO_2 i H_2O po sledećoj reakciji:



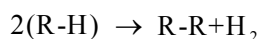
gde R predstavlja različite lance ugljovodonika u makromolekulu. Tokom zagrevanja preostala jedinjenja ponovo reaguju pri čemu dolazi do polikondenzacije:



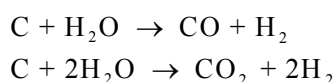
Ugljovodonici koji potiču iz goriva mogu u temperaturnom intervalu od 400-500 °C da reaguju sa vodenom parom i CO koji nastaje raspadanjem organskih materija:



Reakcije koje se odvijaju iznad 700 °C su reakcije koje prate izdvajanje H₂:

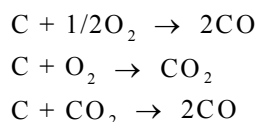


kao i završetak procesa razlaganja ugljovodonika u odsustvu kiseonika:



Ove reakcije se odigravaju iznad 800 °C pošto ugljenik ne reaguje na nižoj temperaturi od 730°C (Denisen (Denissen), 1993a).

Ugljenik je u stanju da reaguje i sa kiseonikom iz vazduha koji je difuzijom dospo u unutrašnjost proizvoda i/ili sa malom količinom kiseonika koji je nastao raspadanjem oksida gvožđa prema sledećim reakcijama:

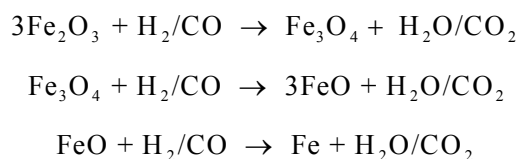


Sve ove reakcije stvaraju uslove za redukciju gvožđa bez promene sastava atmosfere. Drugim rečima, sadržaj organskih materija i dovoljna kompaktnost proizvoda može rezultovati lokalnom redukcijom u materijalu. Međutim, ako promenimo atmosferu pečenja uvođenjem CO ili H₂, onda neminovno nastaju procesi redukcije u materijalu:

Iznad 560°C, u prisustvu CO, u principu, dolazi do redukcije po sledećoj šemi:

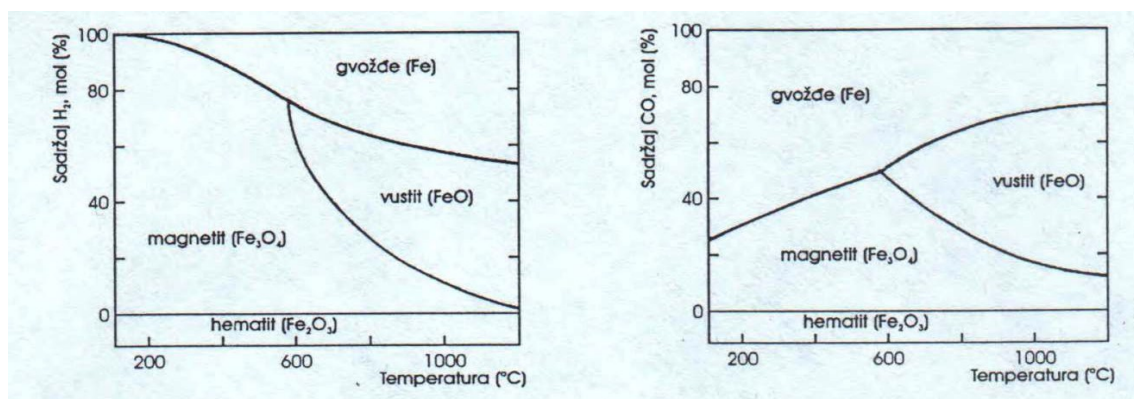


Reakcije koje opisuju ove procese su reverzibilne:



Ravnotežni uslovi za dobijanje gvožđa i njegovih oksida iz hematita prikazani su na slici 6. Vidi se da je formiranje magnetita iz Fe(III)-oksida termodinamički moguće na relativno niskim

temperaturama uz prisustvo CO i/ili H₂ u tragovima. Sa druge strane, formiranje FeO (koji povećava sadržaj rastopa, odnosno staklaste faze) može da se ostvari na temperaturama već od 560 °C kada je potrebno prisustvo veće količine H₂ u iznosu od oko 75 mol% ili CO od oko 50 mol%. Na temperaturama od 800-1000°C potrebna je manja količina H₂ (od 25 - 10 mol%) ili CO (25-20 mol%).



Slika 6. Dijagram stanja: uslovi nastajanja oksida gvožđa u zavisnosti od atmosfere i temperature pečenja (Denisen, 1993b)

Proizvodi nepotpunog sagorevanja organskih materija (H₂, CO, H₂O) redukuju oksid Fe₂O₃ u FeO (umereni redukcionni uslovi), u Fe₃O₄ (slabo redukcionni uslovi) i u Fe (jaki redukcionni uslovi). Oksidi FeO i Fe₃O₄ daju proizvodu tamnu boju.

3.4. Metode ispitivanja

Dilatometrijska analiza. Primena dilatometrije u keramici je izuzetno značajna, jer pored određivanja toplotnog širenja, kao fizičke karakteristike, ona je važna za ispitivanje strukturnih promena zavisno od temperature. Pored toga, kod specijalnih dilatometara postoji mogućnost izvođenja eksperimenata ne samo u statičkoj atmosferi, nego i u raznim dinamičnim atmosferama u funkciji od temperature.

Princip rada dilatometra sastoji se u tome da se meri razlika širenja probnog tela i standarda (diferencijalni dilatometar) u zavisnosti od temperature. Da bi se kod vrednovanja dilatograma isključile instrumentalne greške, u proračune se mora uključiti i korekcija koja se određuje pomoću referentnog materijala koji u zavisnosti od temperature može biti kvarcno staklo, platina ili safir.

Rendgenostrukturalna analiza. Ova metoda je skoro nezamenljiva metoda u identifikaciji minerala i pomoću nje se može izvesti kako kvalitativna, tako i kvantitativna mineraloška analiza materijala.

Elektronski mikroskop (EM). Kod elektronskog mikroskopa zbog izuzetno male talasne dužine elektrona i malog prečnika elektronskog snopa postiže se moć razlaganja, odnosno rezolucija koja omogućava ispitivanje materijala na nano skali.

Elektroni ubrzani u vakumu, koji se ponašaju poput svetlosti su vrlo kratke talasne dužine i na koje električno i magnetno polje utiču kao što staklena sočiva i ogledala utiču na vidljivu svetlost. Pri interakciji sa ispitivanim uzorkom gube energiju u različitim procesima: apsorpcija elektrona, difraktovani elektroni, elektroni rasejani pod malim uglom, elektroni rasejani unazad, nastanak sekundarnih elektrona, x-zraka i svetlosti - luminescencija. Proučavajući ove procese dobijaju se informacije o morfologiji čestica koje predstavljaju sastavni deo strukture samog uzorka (veličina, oblik i raspodela), o kristalnoj građi uzorka, kristalografskoj orijentaciji, o defektima u strukturi, hemijskom sastavu, odnosno prisustvu određenih elemenata u uzorku itd.

Postoji više vrsta elektronskih mikroskopa pomoću kojih se registruju različiti procesi do kojih dolazi prilikom interakcije elektrona i materije sa svrhom da se prikupe različite informacije o uzorku. Svaki od takvih mikroskopa konstrukcijski je prilagođen tome da se određeni proces registruje što bolje. Jedan od takvih mikroskopa je skenirajući elektronski mikroskop (SEM - scanning electron microscope).

SEM pretražuje uzorak sa fokusiranim snopom elektrona "od tačke do tačke" pravougaonog dela uzorka (raster scanning), te na osnovu dobijenih informacija rekonstruiše sliku uzorka. Nedostak ovog tipa EM da se u radu sa njim ne detektuju niti se sve dobijene informacije mogu koristiti. Najčešće korišćeni signali su sekundarni elektroni, povratno rasejani elektroni i rendgenski zraci koji daju informaciju o osobinama površine uzorka, odnosno o njenoj topografiji i sastavu, što čini SEM posebno korisnim u izučavanju površine masivnijih uzoraka, uslovno rečeno, u oblasti refleksije. Ovim tipom EM postiže se rezolucija od 10-20 nm pri uvećanju od 20000-150000 puta.

U režimu skeniranja SEM koristi sekundarne ili povratno rasejane elektrone. U mikroanalizi uzorka koriste se pak nastali rendgenski zraci.

Elektronska mikrosonda, odnosno mikroanaliza (EPMA - electron probe microanalysis). Mikroanaliza uzorka, odnosno identifikacija prisutnih elemenata u uzorku je dodatna mogućnost

SEM-a, kao i transmisivnog elektronskog mikroskopa TEM (transmission electron microscope). Usled interakcije elektrona iz elektronskog snopa sa elektronima u atomima uzorka nastaju i karakteristični rendgenski zraci. Ukoliko se meri energija emitovanih rentgenskih zraka pomoću detektora poznatog kao Energijski Disperzivni Spektrometar onda se radi (EDS) metodi, a ukoliko se identifikuju talasne dužine emitovanih rentgenskih zraka onda je u pitanju Talasno Disperzivna Spektrometrija (TDS). Ova metoda ima veliku primenu pri ispitivanju mikrostrukture, daje dodatne informacije o sastavu pojedinih faza, o prisustvu inkluzija i mikrokonstituenata. Moguće je analizirati i identifikovati elemente prisutne u oblasti uzorka prečnika od nekoliko nanometara sa relativnom greškom od 5 – 10 % (Izvonar, 2000)

Kod savremenih SEM-a EDS/TDS je integralni deo uređaja. Na ovaj način je moguće „u jednoj seansi“ registrovati i SEM snimak i krivu intenziteta karakterističnog rendgenskog zračenja na osnovu čega se identifikuje prisustvo datog elemenata u uzorku.

Fotoelektronska spektroskopija (PS – photoelectron spectroscopy). Fotoelektronske spektroskopije daju informacije o elektronskim stanjima atoma u uzorcima. To se postiže pobuđivanjem elektrona u atomima datog uzorka monohromatskim zračenjem talasnih dužina od infracrvenog zračenja sve do rendgenskog, a analiziraju se emitovani elektroni (fotoemisija), što znači da je fotoefekat osnova na kojoj se zasnivaju različiti oblici fotoelektronske mikroskopije.

Svetlost, odnosno pobudno zračenje koje se koristi ima određenu energiju čija se vrednost tipično kreće od nekoliko elektronvolti (eV) do par hiljada eV. Spektroskopiju koja koristi niskoenergetsku pobudu (5–10 eV) naziva se ultraljubičasta fotoelektronska spektroskopija, (UPS - ultraviolet photoelectron spectroscopy), dok ostale energije čine rendgensku fotoelektronsku spektroskopiju (XPS - x-ray photoelectron spectrometry). Iz ovoga sledi da se UPS u principu koristi za ispitivanje elektrona iz valentne zone, a XPS za ispitivanje elektrona iz dubokih elektronskih nivoa.

Fotoelektronska spektroskopija je površinska metoda i služi za ispitivanje hemijskog sastava i strukture površine, kao i njihove povezanosti sa različitim geometrijskim, topografskim, elektronskim, magnetnim, energetskim, mehaničkim i hemijskim svojstvima unutrašnjosti materijala. Ima izuzetan značaj u fundamentalnim i primenjenim istraživanjima.

Ožejeva elektronska spektroskopija, AES (Auger electron spectroscopy), koja je srodna fotoelektronskim spektroskopijama, je analitička tehnika koja za ispitivanje površine čvrstog materijala koristi primarni snop elektrona ili visokoenergijske elektromagnetne zrake. Analiziraju se sekundarni elektroni, koji su emitovani kao rezultat Ožejevog procesa, i određuje

se njihova kinetička energija. Ova energija zavisi isključivo od energija atomskih nivoa uključenih u Ožejev proces. Prema tome, spektar Ožejevih elektrona je specifičan za svaki element.

Kada elektron ili foton iz primarnog visokoenergijskog snopa izbaci elektron iz unutrašnje elektronske ljuske atoma (XPS), u procesu relaksacije atoma upražnjeno mesto se popunjava elektronom iz višeg kvantnog stanja uz stvaranje visokoenergijskog fotona. Ako ovaj foton napusti atom, govorimo o pojavi fluorescencija X zraka. Međutim, ovaj foton može imati dovoljnu energiju da izbaci sekundarni elektron, tzv. Ožejev elektron bez emisije elektromagnetnog zračenja, što nije slučaj sa XPS procesom. Ovde, kako smo videli, emisiju elektrona prati emisija X zraka. Drugo što se može reći, početno stanje u AES procesu ustvari odgovara konačnom stanju u XPS procesu.

Kako je priroda AES takva da Ožejevi elektroni mogu „pobeći“ iz površinskog sloja materijala debljine od samo 0,5-5,0 nm, ovaj efekat čini ovu spektroskopsku metodu ekstremno osetljivom tehnikom za ispitivanje površine čvrstih materijala.

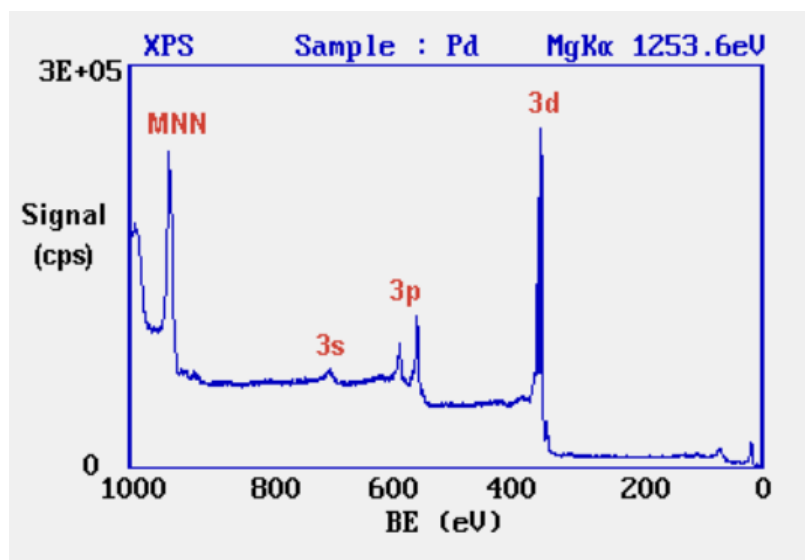
Vrlo često se u AES-u kao izvor pobude umesto X-zraka koristi elektronski snop. Prednost elektrona je što se oni mogu lako fokusirati i ubrzavati. Danas neki komercijalni uređaji imaju elektronske topove energije do nekoliko desetaka keV i prečnik snopa na uzorku od svega 10 nm. Šetanjem takvog snopa po površini uzorka može se dobiti serija spektara koji svi zajedno daju raspored hemijskih elemenata na datoj površini. Kod XPS metode je takvo mapiranje takođe izvodljivo, ali sa jako smanjenom prostornom rezolucijom. Najbolji komercijalni uređaji imaju snop fotona prečnika od 1µm. Prednost XPS metode je u tome što se iz nje jednostavnije mogu izvući zaključci o hemijskom stanju pojedinih elemenata, npr. o tome da li je neki atom gvožđa u Fe^{2+} ili Fe^{3+} stanju.

XPS spektri i energija veze. Elektroni u svim elementima imaju karakterističnu energiju veze, te se u fotoelektronskom spektru javlja niz pikova na određenim kinetičkim energijama. S obzirom da su ove energije karakteristične za dati element, na osnovu njih se može uraditi kvalitativna analiza uzorka, odnosno odrediti koji su to elementi prisutni u ispitivanom materijalu. S druge strane, kako intenzitet pikova zavisi od koncentracije elemenata, iz površine ispod pikova se može odrediti i količina prisutnih elemenata, odnosno uraditi i kvantitativna analiza uzorka.

Pošto je energija pobudnog zračenja poznata, spektar se obično prikazuje u zavisnosti od energije veze, a ne od kinetičke energije emitovanih elektrona. Kao primer, na slici 7 je dat XPS spektar paladijuma, Pd.

Oksidaciona stanja i odgovarajući hemijski pomaci. Vrednost energije veze elektrona u atomu će zavisiti od nivoa iz kojeg je došlo do fotoemisije, kao i od:

1. prvobitnog oksidacionog stanja atoma i
2. lokalnog fizičkog i hemijskog okruženja atoma.



Slika 7. XPS spektar Pd sa definisanim pikovima

Promene u bilo čemu što je ovde navedeno, prouzrokuje mala pomeranja položaja pikova u spektru, tzv. hemijske pomake (chemical shift). Takvi pomaci se u XPS spektru (za razliku od Ožejovog spektra) mogu interpretirati s obzirom da ova metoda:

- ima visoku rezoluciju, nivoi jezgra su diskretni i sa dobro definisanim energijama
- da je Ožejev proces jednoelektronski, interpretacija dobijenog spektra je veoma pojednostavljena.

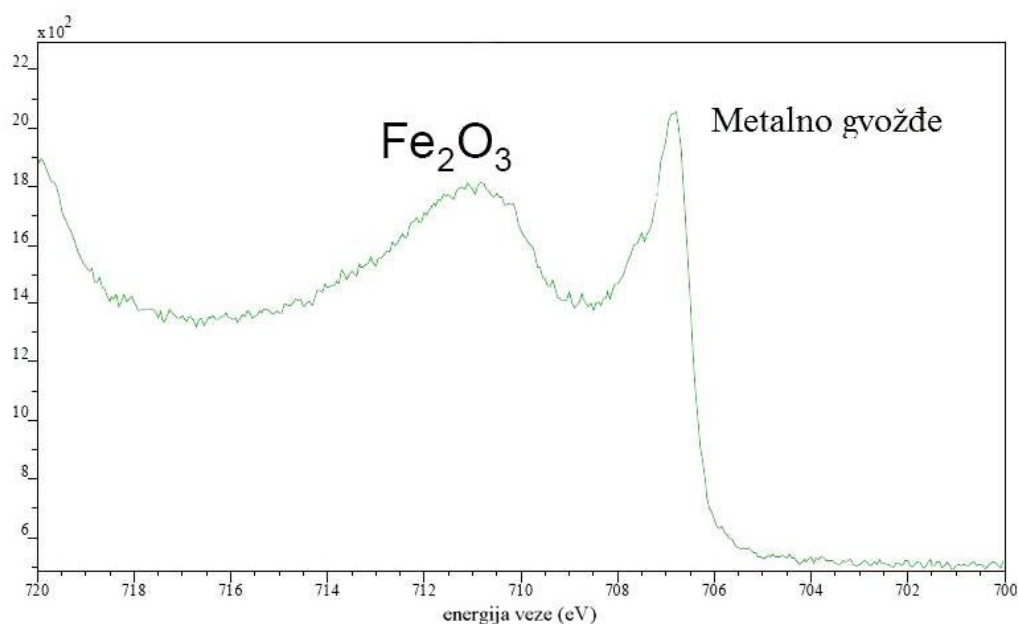
Atomi sa višim pozitivnim oksidacionim stanjima imaju veću vrednost energije veze usled dodatnih interakcija između fotoemitovanih elektrona i jezgra jona. Zbog toga je jedna od najvećih prednosti XPS tehnike sposobnost razlikovanja različitih oksidacionih stanja i hemijskog okruženja. U praksi sposobnost razlikovanja između atoma koji pokazuju veoma male hemijske pomake ograničena je širinom pika koja je uslovljena kombinacijom različitih, dole navedenih faktora:

- stvarnom širinom osnovnog stanja i vremenom života konačnog stanja,
- širinom linije primarnog zračenja koja se kod tradicionalnih izvora X-zračenja može poboljšati jedino korišćenjem monohromatora X-zraka,

- moći rezolucije elektronsko-energijskog analizatora.

U većini slučajeva širina linije primarnog zračenja najviše doprinosi ukupnoj širini linije.

XPS spektar metalnog gvožđa Fe(2p) i gvožđa u Fe³⁺ stanju je dat na slici 8. Metali najčešće daju asimetrične pikove, dok oksidi daju simetrične.



Slika 8. XPS spektar metalnog gvožđa i Fe₂O₃ jedinjenja

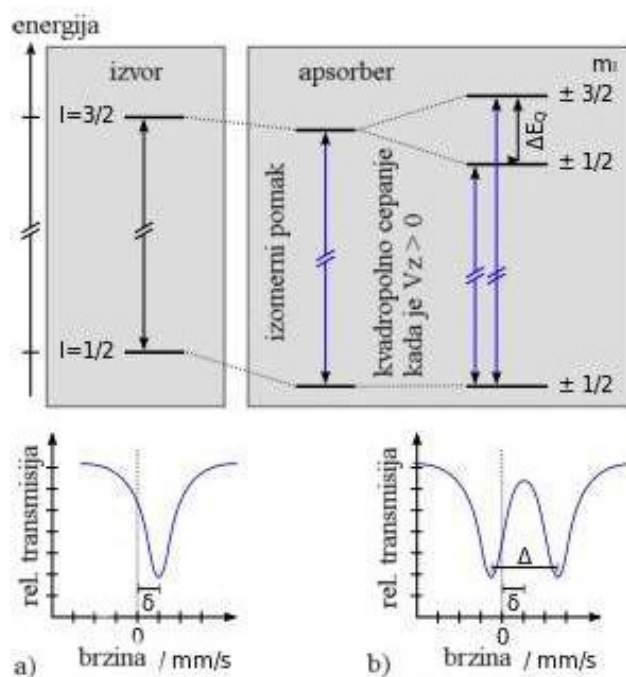
Mesbauerova (*Mössbauer*) spektroskopija je spektroskopska tehnika koja se bazira na Mesbauerovom efektu. Ovaj efekat se sastoji od rezonantne emisije i apsorpcije gama zračenja koji se odigravaju bez uzmarka u atomskim jezgrima vezanih u čvrstim telima.

Mesbauerovom spektroskopijom se ispituju male promene u energijskim nivoima atomskog jezgra nastale kao odgovor na promene u njegovoj okolini. Tipično, tri vrste nuklearne interakcije se mogu uočiti: izomerni pomak (*isomer shift*), poznat kao i hemijski pomak, kvadropolno cepanje (*quadrupole splitting*) i magnetno ili hiperfino cepanje (*hyperfine splitting*), poznato kao i Zemanov efekat (*Zeeman effect*).

Zbog visoke energije i izuzetno uske širine linije gama zraka, praktično su zraci monohromatski, Mesbauerova spektroskopija je veoma osetljiva tehnika u smislu energijske, a samim tim i frekvencijske rezolucije, što omogućava da se detektuju promene reda veličine od 10⁻¹¹.

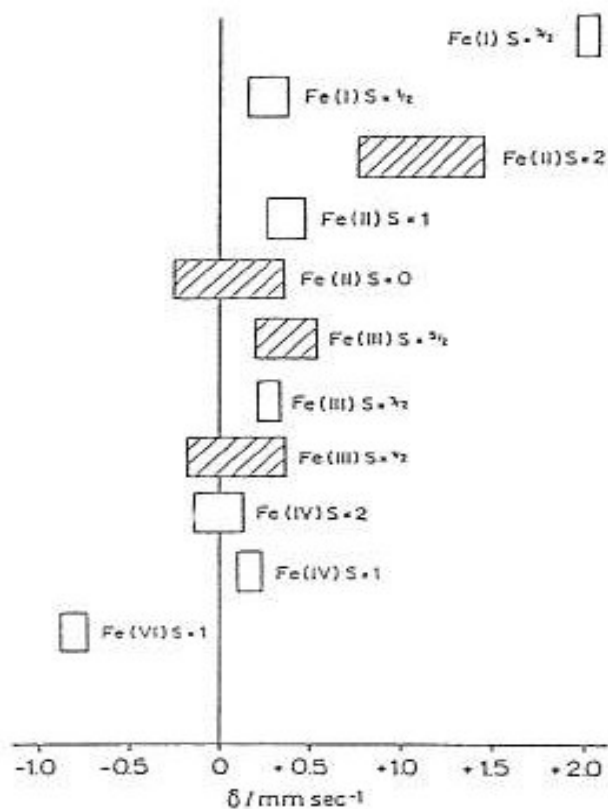
- Izomerni pomak (δ) (slika 9) je relativna veličina koja opisuje promenu/pomak u rezonantnoj energiji jezgra usled prelaza elektrona unutar njegove s orbite. Ceo Mesbauerov spektar se pomera u pozitivnom ili negativnom smeru zavisno od gustine s elektrona. Na ovu gustinu mogu takođe uticati p, d i drugi elektroni putem ekranizacije (screening effect). Na elektronsku gustinu s elektrona može takođe da utiče oksidaciono stanje i hemijsko okruženje atoma. Tako na primer:

- povećanje gustine s elektrona kod ^{57}Fe u Mesbauerovom spektru daje negativni pomak jer je promena efektivnog nuklearnog naelektrisanja negativna, a kod ^{119}Sn povećanje elektronske gustine s elektrona daje pozitivan pomak zbog pozitivne promene u ukupnom nuklearnom naelektrisanju.
- oksidi feri jona (Fe^{3+}) imaju manji izomerni pomak od fero jona (Fe^{2+}) jer je gustina s elektrona kod jezgra feri jona veća zbog toga što kod njega d elektroni „proizvode“ slabiji efekat ekranizacije.



Slika 9. a) Hemijski pomak i b) kvadropolno cepanje nuklearnih energijskih nivoa i odgovarajući Mesbauerovi spektri

Približni intervali za izomerni pomak za atom gvožđa u različitim stanjima na sobnoj temperaturi su dati na slici 10.



Slika 10. Izomerski pomaci za atom gvožđa u različitim stanjima. S – spinski kvantni broj

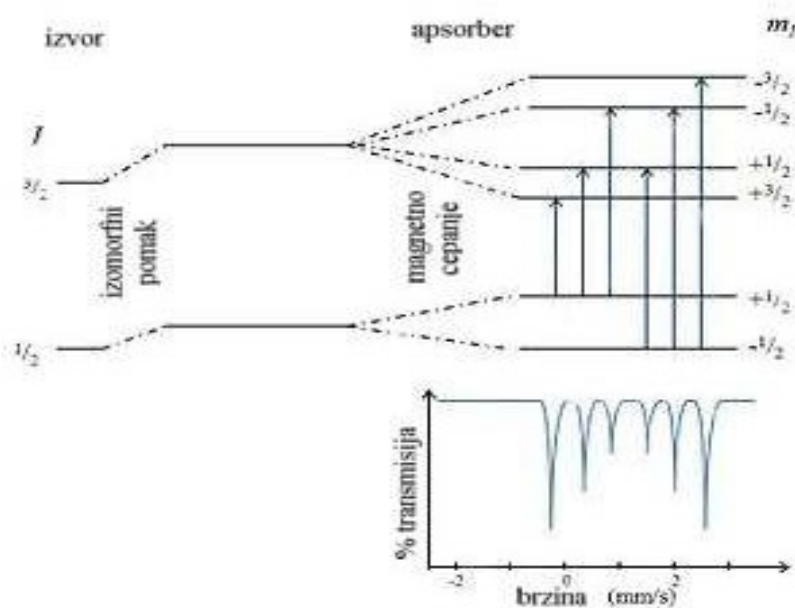
- Kvadrpolno cepanje energijskog nivoa (slika 9) je odraz interakcije između nuklearnih energijskih nivoa i gradianta električnog polja koje okružuje jezgro. Ono se meri veličinom razdvajanja linija, (Δ), koje su nastale kvadrpolnim cepanjem i odražava karakter električnog polja kome je izloženo jezgro.

U tabeli 4 su date tipične vrednosti izomernog pomaka i kvadrpolnog cepanja za Fe(II) i Fe(III).

Tabela 4. Vrednosti izomernog pomaka i kvadrpolnog cepanja za Fe(II) i Fe(III)

Tip gvožđa	S	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	ΔE_Q zavisi od temperature
Fe(III) visokospinsko	5/2	0,2 -0,6	0,0 – 2,0	ne
Fe(III) niskokospinsko	1/2	-0,1 -0,4	0,0 – 3,0	da
Fe(II) visokospinsko	2	0,9 -1,4	0,0 – 4,5	da
Fe(II) niskokospinsko	0	-0,1 -0,4	0,0 – 2,0	ne

- Magnetno (hiperfino) cepanje je rezultat interakcije između jezgra i bilo kog magnetnog polja koje ga okružuje. Svako ovakvo cepanje je hiperfino jer je reda veličine od 10^{-7} eV. Uopšteno govoreći, u većini slučajeva samo šest pikova se mogu uočiti u spektru jezgara u kojima dolazi do hiperfinog cepanja. Po izbornom pravilu to su šest mogućih prelaza između energijskih nivoa sa spinovima $1/2$ i $3/2$ (slika 11).



Slika 11. Magnetno cepanje energijskih nivoa jezgra i odgovarajući Mesbauerov spektar

Mesbauerovi parametri, izomerni pomak, kvadropolno i hiperfino cepanje, mogu se iskoristiti za identifikaciju određenih jedinjenja tako što se uporede njihovi Mesbauerovi spektri sa poznatim spektrima, od kojih se većina može dobiti iz velike baze podataka, Mössbauer Effect Data Center. Naime, ovaj Centar u svojoj bazi ima većinu Mesbauerovih parametara objavljenih u različitim naučnim časopisima.

Za kvantitativno određivanje količine identifikovanih jedinjenja, kao kod drugih spektroskopskih metoda bazira se na određivanju površine ispod pika (Kuzman i sar., 2003).

U nekim slučajevima, u određenom jedinjenju Mesbauerski aktivan atom može imati više mogućih položaja. Tako na primer, u kristalnoj strukturi magnetita (Fe_3O_4) postoje dva različita položaja za atome gvožđa. Odgovarajući spektar stoga ima dvanaest pikova, odnosno hekstet za svaki položaj atoma.

4. EKSPERIMENTALNI RAD

4.1. Materijal i priprema uzoraka

U istraživanju je korišćena glina sa lokaliteta Kanjiža koja se eksploatiše u dva sloja. Prvi, gornji sloj, je žuta glina koja u sebi sadrži značajni udeo karbonata (>20 mas.%) i kvarca, dok je sadržaj glinenih minerala relativno nizak (do 20 mas.%).

Donji sloj, koji čini osnovnu sirovinsku komponentu, predstavlja plavu glinu. Ona se nalazi ispod žutog sloja i bogata je glinenim mineralima. Najvažniji predstavnici ovih minerala su ilit, montmorijonit hlorit i kaolinit.

Istraživanja u ovom radu sastojala su se iz dva dela. U prvom delu, dilatometrijskim ispitivanjima u oksidacionoj i redukcionoj atmosferi određeno je ponašanje pojedinih sirovinskih kompozita tokom termičkog tretmana (obavljeno je snimanje termičkog ponašanja svih sirovinskih smeša datih u tabeli 5).

Tabela 5. Nomenklatura laboratorijski formiranih sirovinskih smeša za dilatometrijsko ispitivanje i ispitivanje fizičkih karakteristika

Sirovinske smeše komponenta	K1	IK2, korišćena industrijska smeša	K3	K4	K5	K6
Plava glina (mas.%)	100	80	60	40	20	0
Žuta glina (mas.%)	0	20	40	60	80	100

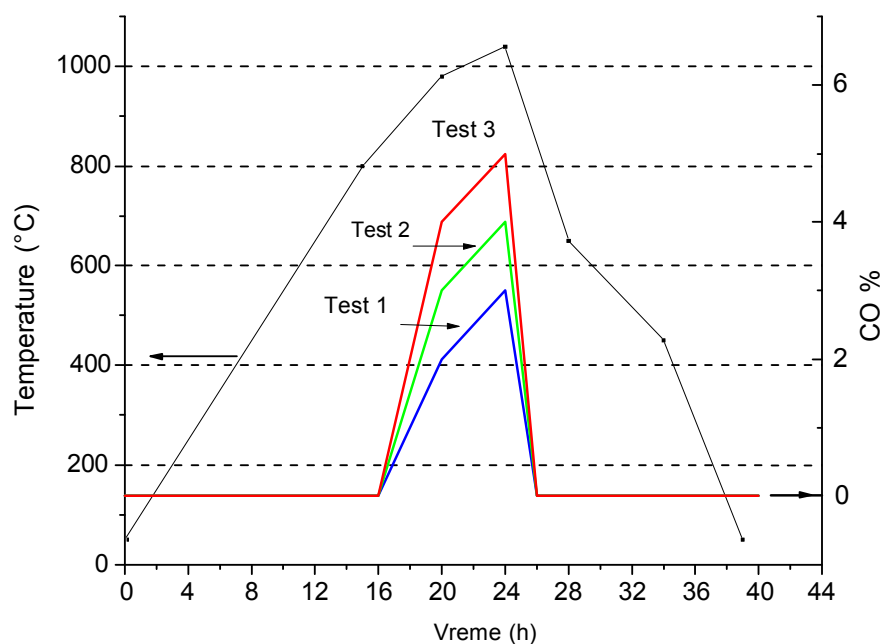
U drugom delu istraživanja formirani su laboratorijski uzorci. Sirovina za ove uzorke je pripremljena suvom metodom (sitnjenje do finoće od 200 μm). Formirani kompoziti su oblikovani pomoću laboratorijske vakuum prese i sušeni do konstantne mase te termički tretirani u poluindustrijskoj komornoj peći Moretti Forni FRN3 u oksidacionoj i redukcionoj atmosferi. Nakon određivanja finalnih osobina laboratorijskih uzoraka izabrana je sirovinska smeša za industrijsku probu.

Termičko tretiranje:

- Termičko tretiranje uzoraka u dilatometru u slučaju redukcione atmosfere je rađeno u protočnoj atmosferi sa 5% CO/N₂. Oksidaciona atmosfera je obezbeđena pomoću statičke atmosfere vazduha.

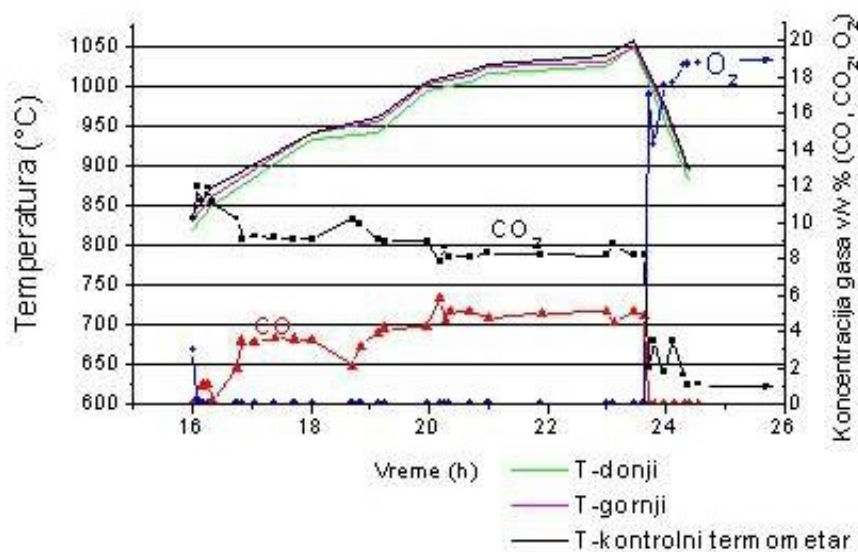
- Termičko tretiranje u poluindustrijskoj gasnoj peći ($T_{\max} = 1040$ °C) u slučaju oksidacione atmosfere obezbeđeno je konvencionalnim načinom vođenja vatre. Odnos vazduha i zemnog gasa iznosio je 10.

U slučaju redukcionne atmosfere pečenja u komornoj peći, do temperature od 850 °C vladala je oksidaciona atmosfera. Nakon ove temperature promenjen je odnos vazduh/zemni gas na gorioniku da bi u atmosferi pečenja koncentracija CO dostigla željenu vrednost. Realizovano je ukupno 4 termička tretmana (jedan oksidacioni i tri redukcionna, testovi od 1-3.) Razlika između pojedinih redukcionnih atmosfera pečenja (test 1-3) je bila u koncentraciji CO (vol%) u atmosferi (slike 12 i 13). Posle maksimalne temperature pečenja, u segmentu hlađenja kroz otvore za gorionike ubačen je vazduh za brzo hlađenje uzoraka. Na ovaj način atmosfera je praktično iz redukcionne trenutno prešla u oksidacionu.



Slika 12. Termički režimi pečenja i eksperimenti u redukcionnoj atmosferi

(test 1: atmosfera sa 3 vol% CO; test 2: atmosfera sa 4 vol% CO i test 3: atmosfera sa 5 vol% CO)



Slika 13. Kontrola atmosfere i temperature tokom pečenja uzorka u slučaju testa 3 (5 % CO) u temperaturnom intervalu od 850 °C do brzog hlađenja

4.2. Metode ispitivanja

U ispitivanju uzoraka sirovine i finalnih proizvoda (laboratorijskih i industrijskih) korišćene su različite metode.

Sirovinske komponente i smeše

- Raspodela veličine čestica (Cilas 850 HR)
- Standardna hemijska analiza
- Kvalitativna i semi-kvantitativna rendgenostruktorna analiza (Philips PW 1410 Cu K α i DRON-2)

Suvi uzorci

- Dilatometrijska ispitivanja (Bähr-DIL 802L) u raznim atmosferama

Pečeni uzorci

- Određivanje apsorpcije vode, SRPS EN 539-2 (2005)
- Određivanje koeficijenta saturacije, T vrednosti, DIN 52251 part.3. (1987)
- Određivanje otpornosti na mraz po standardu DIN 52253-part.2 (1988),

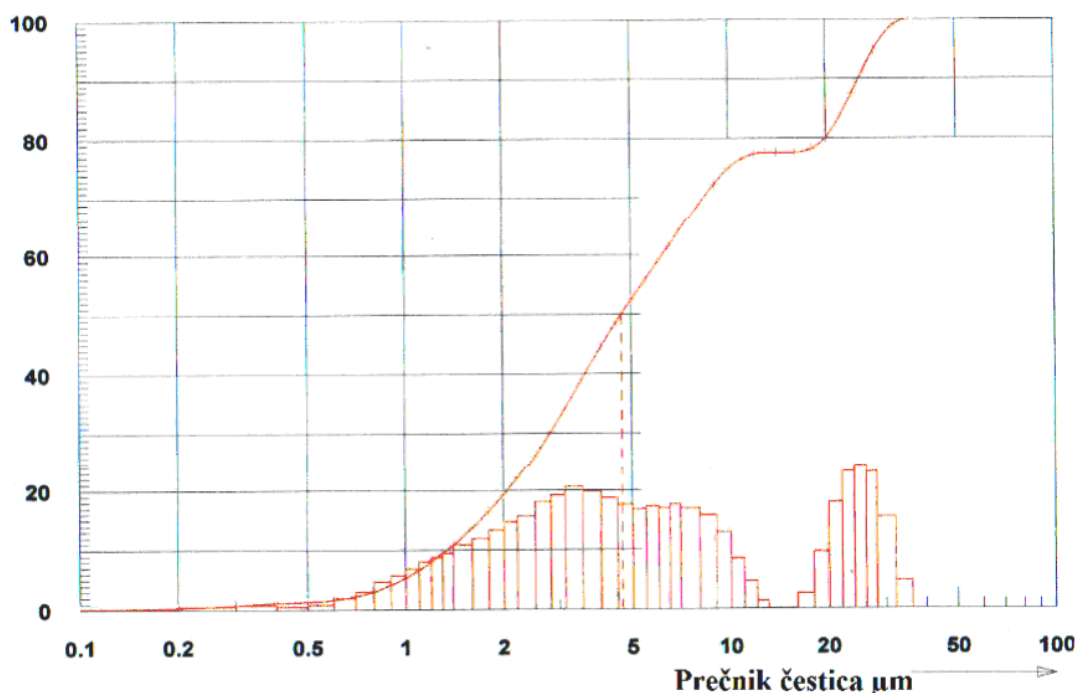
- Određivanje nosivosti, SRPS EN 538 (2005),
- Određivanje raspodele i veličine pora živinom porozimetrijom (Carlo Erba 2000 VS)
- Kvalitativna rendgenostruktorna analiza, XRD (DRON-2, Philips PW1710)
- Skenirajuća elektronska mikroskopija sa EDS analizom, SEM / EDS, (JEOL, JSM-6460HV)
- Fotoelektronska spektroskopija - XPS (SPECS Phoebos 150 MCD9 X-ray photoelectron spectrometer)
- Mesbauerova spektroskopija u transmisionom modu, na 20 K i sobnoj temperaturi, konvencionalnim KFKIMA spektrometrom, izvor zračenja je bio $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ čija je aktivnost bila 10^9 Bq. Obrada podataka je izvršena programskim paketom MossWinn. (Klenčar (*Klencsár*) i sar., 1996)

5. REZULTATI

5.1. Karakterizacija sirovine

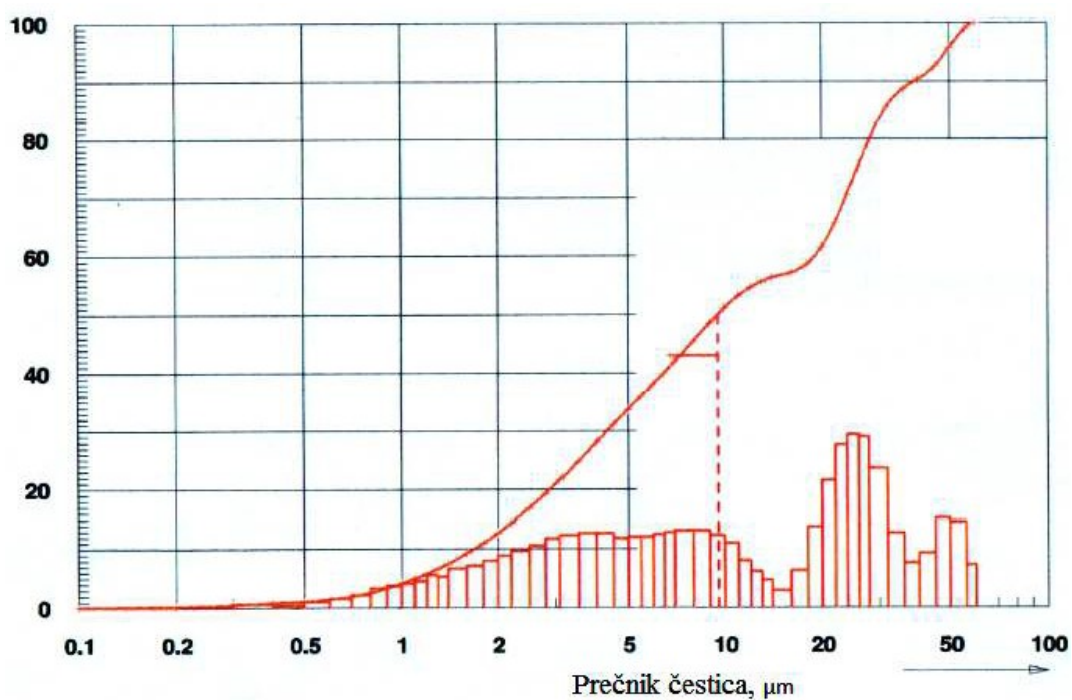
5.1.1. Granulometrijski sastav sirovinskih komponenata i industrijske mešavine

Na graficima (slike 14-16) date su raspodele veličine čestica za osnovne komponente: plava glina (Kompozit K1) i žuta glina (Kompozit K6) kao i za industrijski kompozit IK2 (80% K1, 20% K6). Sirovinski kompoziti K2-K5 su obrazovani kombinacijom osnovnih sirovinskih komponenata K1 i K6, tabela 5.

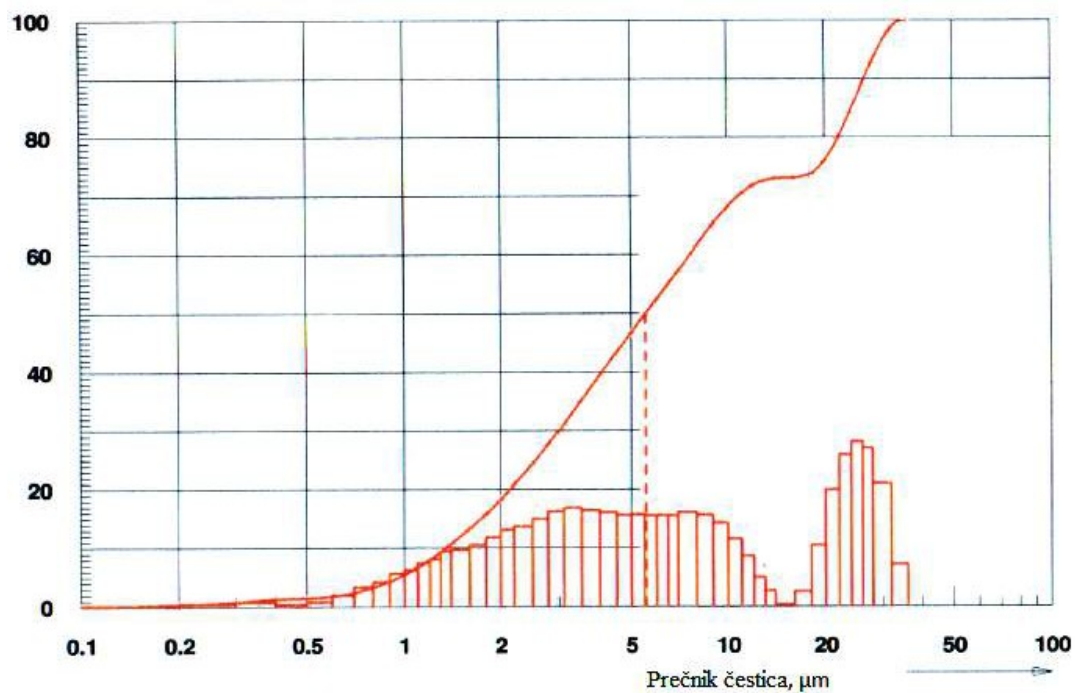


Slika 14. Raspodela veličine čestica plave gline, K1 komponenta

Plava glina (K1) – osnovna sirovinska komponenta (slika 14) ima relativno finu granulaciju, 20% čestica je ispod 2 μm, a prosečan prečnik čestica je 4,65 μm. Žutu glinu (K6) karakteriše veća granulacija, prosečan prečnik čestica je 9,56 μm, a udeo frakcija ispod 2 μm iznosi 12 % (slika 15) Kod industrijske mešavine IK2 prosečna veličina čestica je 5,57 μm i 19 % čestica manja od 2 μm. (slika 16).



Slika 15. Raspodela veličine čestica žute gline, K6 komponenta



Slika 16. Raspodela veličine čestica IK2 kompozita

5.1.2. Hemijski i mineraloški sastav

Hemijski i mineraloški sastav sirovinskih komponenata (plava i žuta glina) i industrijske mešavine su dati u tabeli 6.

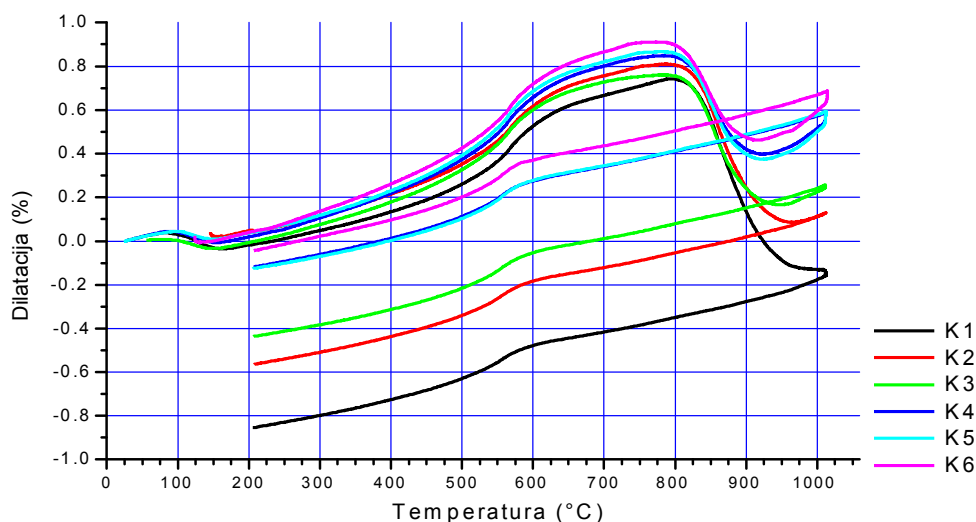
Tabela 6. Hemijski i mineraloški sastav žute i plave gline i industrijske smeše IK2

	IK2	Plava glina	Žuta glina		IK2	Plava glina	Žuta glina
Oksidi	mas. %	mas. %	mas. %	Fazni sastav	mas. %	mas. %	mas. %
Li	12.50	11.01	16.2	kvarc	26	24	34
SiO ₂	54.90	56.39	50.54	feldspati	18	16	24
Al ₂ O ₃	17.26	18.2	11.29	kalcit	3	3	7
Fe ₂ O ₃	5.05	5.1	4.1	dolomit	5	3	15
CaO	3.15	2.3	9.11	ilit/muskovit	19	21	10
MgO	4.54	4.09	6.33	montmorijonit/smektiti	13	15	4
Na ₂ O	0.93	2.10	1.51	hlorit	16	18	6
K ₂ O	1.67	0.81	0.92				
Ukupno:	100	100	100	Ukupno:	100	100	100

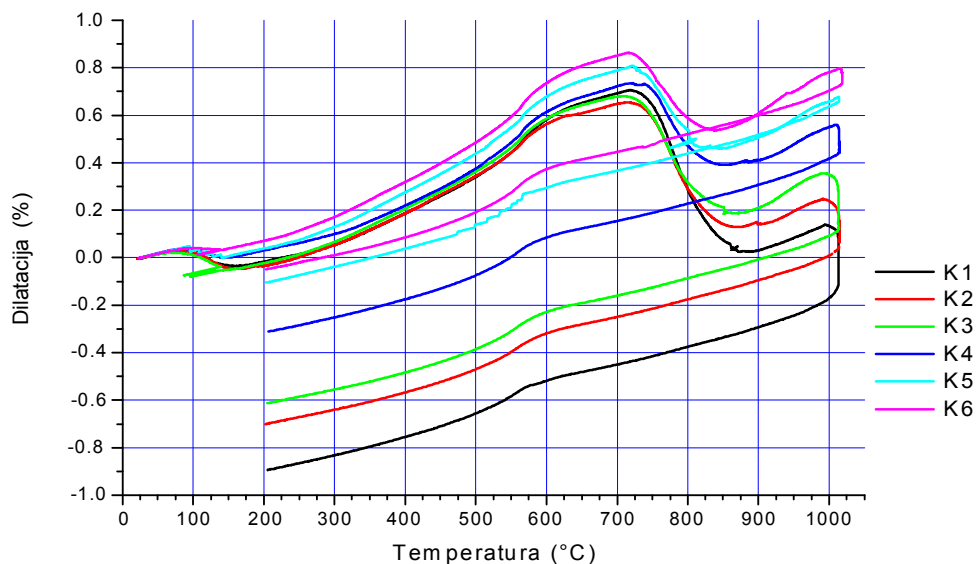
Industrijsku polaznu mešavinu karakteriše sledeći fazni sastav: 26 mas.% kvarca, 18 mas.% feldspata, 3 mas.% kalcita, 5 % dolomita 13 mas.% montmorijonita, 19 mas.% ilita/muskovita i 16 mas.% hlorita. Radi se o multikomponentnoj opekarskoj smeši, gde najveći značaj treba dati glinenim mineralima, kao što su ilit i montmorijonit, dok od neplastičnih komponenata najveću ulogu igraju karbonati i kvarca. Za žutu komponentu je karakteristično prisustvo značajnog udela CaO i MgO, dok za plavu glinu prisustvo značajne količine Al₂O₃ i Na₂O. Slični fazni sastavi su nađeni i ranije za ovo ležište gline (Reček i Ranogajec, 2008).

5.1.3. Dilatometrijska ispitivanja

S obzirom da sadržaj karbonata značajno utiče na finalne osobine proizvoda, ispitan je uticaj istog i u oksidacionoj i redukcionoj atmosferi pečenja prvo, preko dilatometrijske analize u obe atmosfere (slike 17 i 18), zatim preko promene sadržaja karbonata i apsorpcione sposobnosti uzoraka pečenih u poluindustrijskoj peći ($T_{\max} = 1040 \text{ }^{\circ}\text{C}$) (tabela 7). U slučaju dilatometrijskih analiza brzina zagrevanja i hlađenja iznosila je $5 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{minut}$, dok je na maksimalnoj temperaturi programirano zadržavanje od 15 minuta. Svaki kompozit se različito ponašao tokom termičkog tretmana, što se može zaključiti na osnovu grafikona prikazanih na slikama 17 i 18. Sa jedne strane, veći sadržaj žute komponente, stim i karbonata, dovelo je po završetku ciklusa grejanje - hlađenje do smanjenja ukupnog skupljanja. Sa druge strane, kvalitet atmosfere u peći je imao uticaj na ponašanje dilatometrijskih krivih i ukupno skupljanje ispitivanih uzoraka. Uočava se ranija pojava dehidroksilacije u redukcionoj atmosferi i pojava tečne faze nakon $730 \text{ }^{\circ}\text{C}$. U oksidacionoj atmosferi do odigravanja iste pojave dolazi iznad $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$.



Slika 17. Ponašanje sirovinskih kompozita tokom termičkog tretmana u oksidacionoj atmosferi (K1-K6)



Slika 18. Ponašanje sirovinskih kompozita (K1-K6) tokom termičkog tretmana u redukcionoj atmosferi (5 %v/v CO/N₂ gas)

Pored toga, u redukcionoj atmosferi uočljivo je intenzivnije skupljanje pri maksimalnoj temperaturi pečenja.

5.2. Tehnološke karakteristike pečenih laboratorijskih uzoraka u funkciji atmosfere pečenja

U tabeli 7 su date tehnološke karakteristike laboratorijskih uzoraka dobijenih pečenjem na temperaturi od 1040 °C u različitim atmosferama.

Tabela 7. Sadržaj karbonata i apsorpciona sposobnost laboratorijskih uzoraka (K1-K6) pečenih u oksidacionoj i redukcionoj atmosferi)

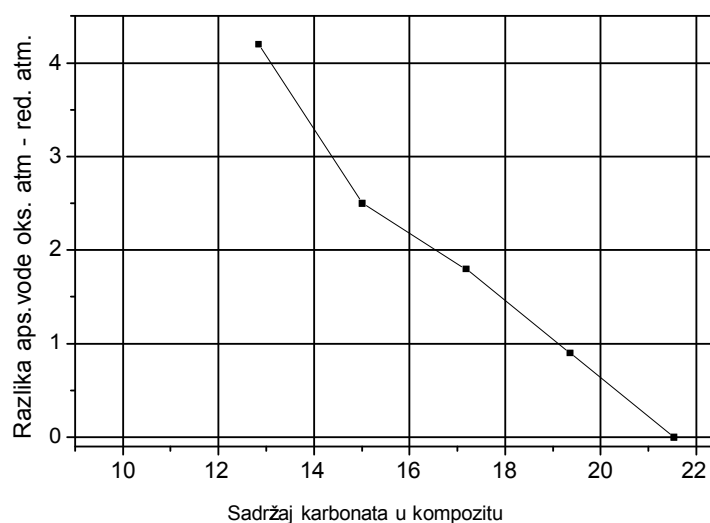
Uzorak	Sadržaj karbonata (mas.%)	T vrednost	Apsorbcija vode, DIN 52251-2 (mas.%)	Apsorbcija vode, 24 h (mas.%)	Apsorbcija vode, pod vakuumom* (mas.%)
Oksidaciona atm. (1040°C, višak kiseonika)					
K1	10,66	0,57 (0,01)	7,3±0,06	7,1±0,05	12,9±0,05
K2	12,52	0,60 (0,01)	9,4±0,05	9,1±0,04	15,7±0,05
K3	16,35	0,64±0,01	11,4±0,05	10,7±0,05	17,9±0,05
K4	18,52	0,73±0,01	15,2±0,05	14,3±0,05	20,7±0,05
K5	21,32	0,79±0,01	17,7±0,05	16,7±0,06	22,5±0,05
K6	21,53	0,84±0,01	20,9±0,05	19,8±0,05	24,8±0,06
Redukciona atm. (1040°C, 5 %v/v CO)					
K1	10,66 **	**	**	**	**
K2	12,52	0,48±0,01	5,7±0,05	5,8±0,05	11,5±0,06
K3	16,35	0,52±0,01	8,0±0,05	7,7±0,05	15,4±0,05
K4	18,52	0,61±0,01	11,6±0,05	11,1±0,05	18,9±0,05
K5	21,32	0,68±0,01	14,9±0,05	14,3±0,05	21,8±0,05
K6	21,53	0,76±0,01	18,9±0,05	18,3±0,05	24,8±0,05

* Vakumiranje pod pritiskom od 2700 Pa

**Uzorci su pokazali deformacije u obliku bubrenja

Na osnovu podataka iz tabele 7, kao i sa slike 19. može se zaključiti da sa porastom sadržaja karbonata iznad 13 mas.% dolazi do postepenog smanjivanja uticaja redukcionne atmosfere na vrednosti apsorbcije vode (otvorena poroznost) pečenih uzoraka određene po standardu SRPS EN 539 i DIN 52251. Povećanje sadržaja karbonata do vrednosti iznad 21 mas.%, ovaj uticaj redukcionne atmosfere nestaje (uzorak K6).

Značajan negativan uticaj sadržaja karbonata na sposobnost apsorbcije vode javlja se i u slučaju oksidacione atmosfere pečenja.



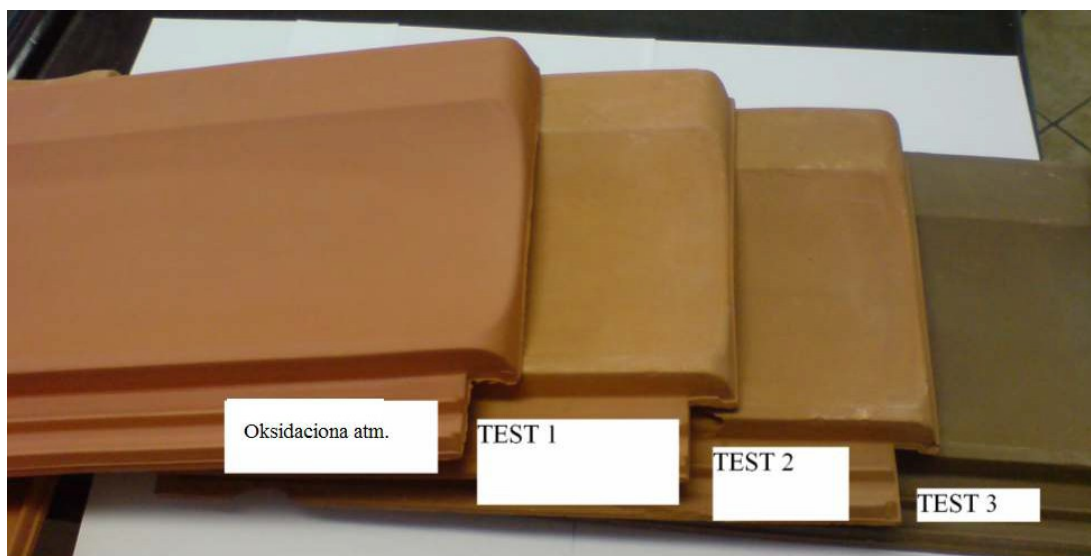
Slika 19. Razlika apsorpcije vode (vakuumiranje uzoraka) za različite sadržaje karbonata

Dobijeni rezultati su u potpunoj saglasnosti sa rezultatima dilatometrijskih merenja. Naime, veće skupljanje uzoraka sa manjim sadržajem karbonata upućuje na veću količinu staklaste faze te i na smanjenu poroznost. Manja poroznost (koja je izraženija u redukcionoj atmosferi) pri manjem sadržaju karbonata u obe atmosfere može se objasniti povećanom količinom staklaste faze koja nastaje u procesu vitrifikacije.

5.3. Karakteristike industrijskih uzoraka u funkciji kvaliteta atmosfere pečenja

Za industrijsko ispitivanje je odabrana sirovinska smeša IK2 koja je bila sastavljena od 20% žute i 80% plave gline iz razloga što je apsorpcija vode za ovaj pečeni uzorak bila najmanja (tabela 7). Granulometrijski, hemijski i mineraloški sastavi ovog uzorka dati su na slici 16 i u tabeli 6.

Na slici 20 prikazani su industrijski dobijeni proizvodi iz smeše IK2 pečenjem u poluindustrijskoj peći u različitim atmosferama. Boja pečenih uzoraka je postepeno prelazila iz crvene u braon u zavisnosti od sastava atmosfere pečenja. Sa porastom količine CO u atmosferi boja je postala tamnija.



Slika 20. Promena boje industrijskih uzoraka IK2 u funkciji kvaliteta atmosfere pečenja

(oksidaciona atmosfera - višak kiseonika; test 1 sa 2 %v/v CO; test 2 sa 3 %v/v CO; test 3 sa 5 %v/v CO u oblasti temperature 850-1040°C)

Fizičko-mehaničke osobine dobijenih keramičkih proizvoda, odnosno presovanih crepova pod različitim uslovima pečenja su date u tabeli 8.

Tabela 8. Prosečne vrednosti fizičkih i mehaničkih osobina presovanih crepova (IK2)

	% CO	Apsorb. vode SRPS EN (mas.%)	Apsorb. vode vakuumiranjem, DIN, (mas.%)	Ukupna poroznost, živina porozimetrija (%)	T vrednost*, DIN	Broj ciklusa smrzavanja /otapanja	Nosivost (metoda 3 tačke)
Višak kiseonika	0	11.9±0.1	16.1±0.1	33.3	0.75±0.01	5	2.1±0.1
Test 1	3	11.8±0.1	16.2±0.1	Nije merena	0.76±0.01	5	2.0±0.1
Test 2	4	12.0±0.1	16.4±0.1	Nije merena	0.76±0.01	6	2.05±0.1
Test 3	5	6.6±0.1	11.7±0.1	20.4	0.57±0.01	25	2.3±0.1

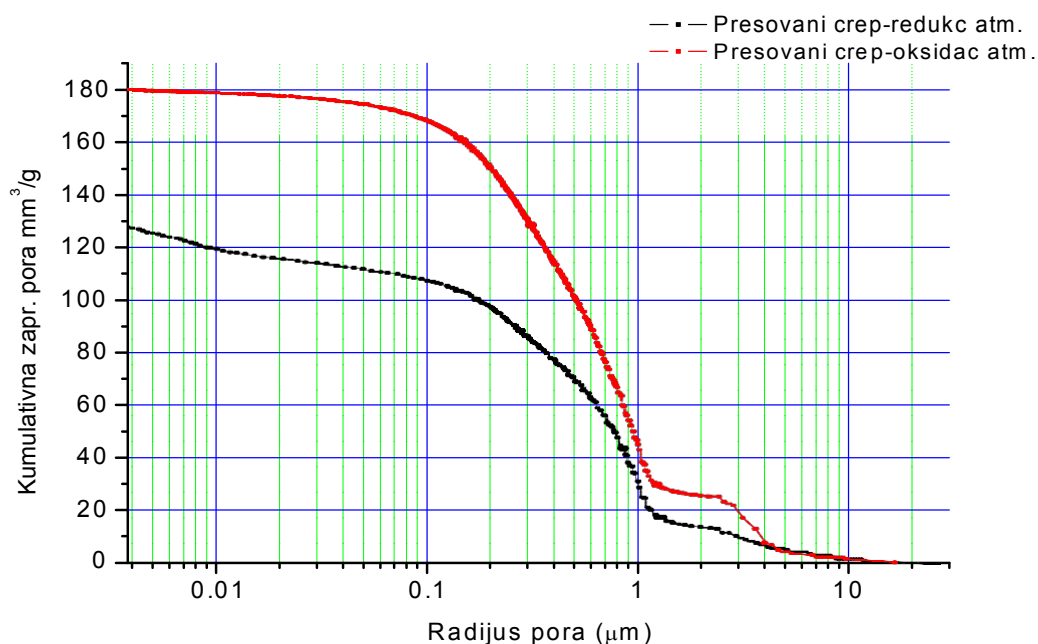
(*Koficijent saturacije - Indirektna metoda za predviđanje mrazootpornosti shodno DIN 52251-3)

Na osnovu dobijenih rezultata apsorpcije vode izdvaja se uzorak pečen u redukcionalnoj atmosferi, gde je sadržaj CO iznosio 5 %v/v, „Test 3“. Kod ovog uzorka je došlo do značajnog smanjenja vrednosti apsorpcije vode. Ukupna poroznost uzorka, određena živinom porozimetrijom, je

manja za 12,9 %. Ispitivanje mrazootpornosti je pokazalo veoma značajno povećanje otpornosti na broj ciklusa smrzavanje/otapanje. Takođe, pokazalo se i poboljšanje nosivosti uzorka.

5.3.1. Struktura pora u funkciji atmosfere pečenja

Rezultati ispitivanja poroznosti (Hg-poroznost) ukazuju na veliki stepen smanjenja kumulativne zapremine pora u procesu pečenja u redukcionoj atmosferi (slika 21). Drugim rečima, ukupna specifična zapremina pora je manja za 29% od one koja je dobijena nakon konvencionalnog načina pečenja u oksidacionoj atmosferi (128 mm³/g naspram 180 mm³/g). Ovo je važno sa stanovišta otpornosti na mraz, jer manja kumulativna zapremina pora znači i manju količinu vode koja ulazi u sistem pre smrzavanja, te se dobijaju proizvodi koji imaju bolju otpornost na mraz (Karetero i sar., 2002). Međutim, raspodela veličine pora je veoma slična onoj koja je dobijena u uslovima oksidacione atmosfere.

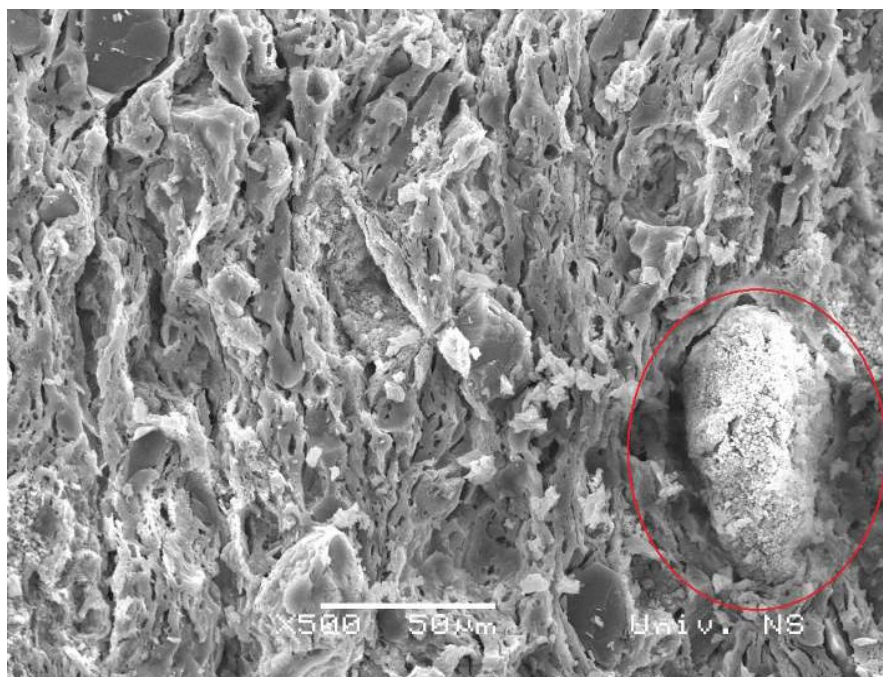


Slika 21. Uporedni prikaz strukture pora industrijskih uzoraka u funkciji radijusa pora

5.3.2. Karakterizacija mikrostrukture u funkciji atmosfere pečenja

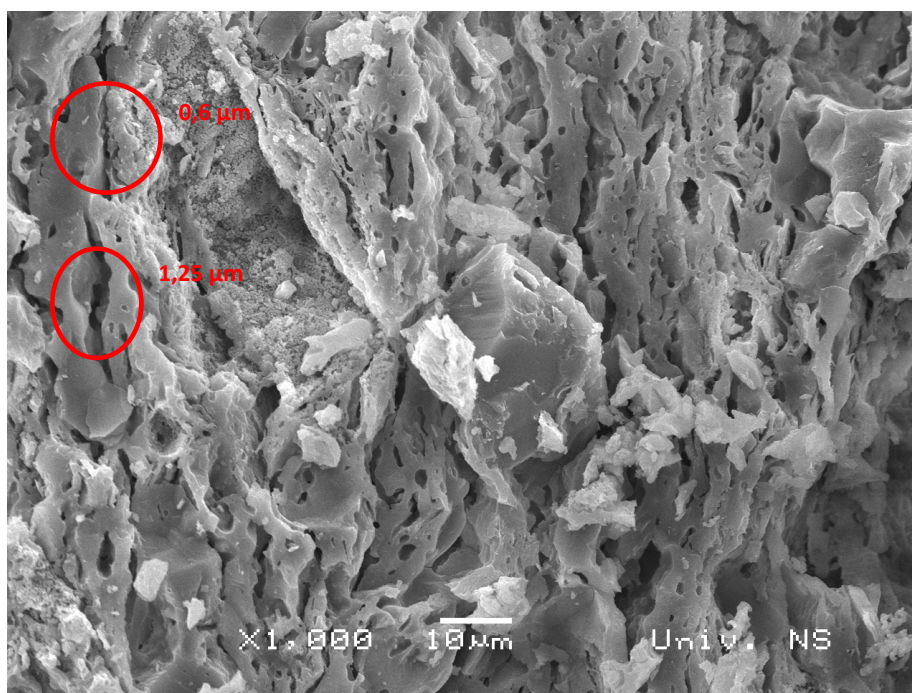
5.3.2.1. Mikrostruktura uzoraka pečenih u oksidacionoj atmosferi

Karakterizacija mikrostrukture je urađena SEM metodom. Na osnovu detaljne analize dobijenih slika 22-24 može se zaključiti sledeće: u pogledu mikrostrukture uzoraka pečenih u oksidacionoj sredini izdvajaju se dve faze: staklasta faza i CaO forma. Evidentno da između ovih faza nije bilo odgovarajućeg kontakta da bi nastala kalcijum-silikoaluminatna faza ili pak kalcijumsilikatna faza, što bi moglo da se obrazuje shodno hemijskom i mineraloškom sastavu sirovinske smeše (Dondi i sar., 1999; Fišer i Grenchausen, 1987-88). Da bi se rešio ovaj problem, promenjena je oksidaciona atmosfera pečenja u redukcionu.

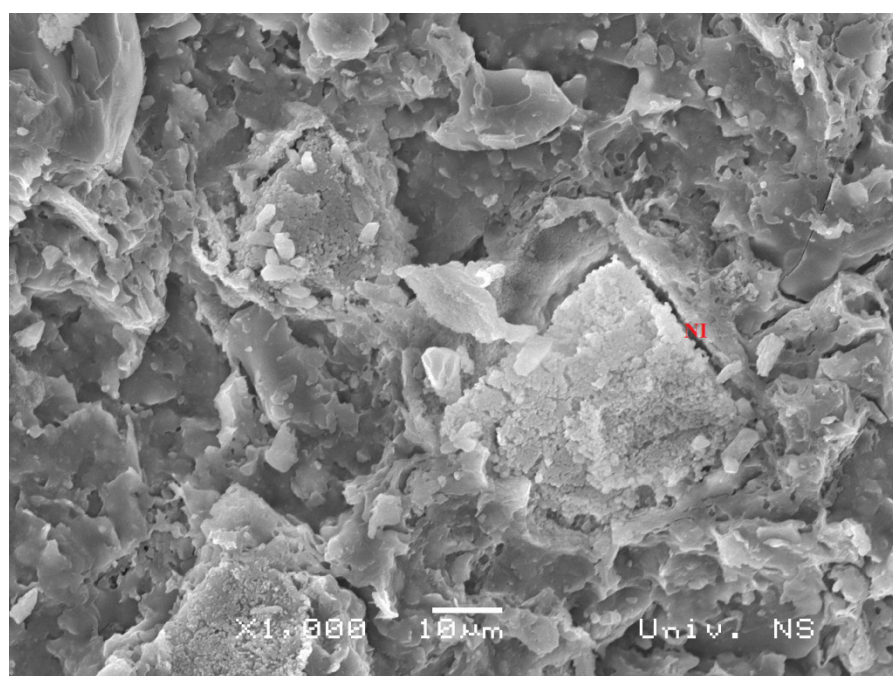


Slika 22. SEM snimak pečenog uzorka u oksidacionoj atmosferi, zrnasto ostataka karbonata bez vidljivih kontakata sa silikatnim rastopom, zaokružena oblast na slici x500

Pored mikrostrukture važna je i struktura pora. Na slici 23 jasno se vidi da su pore kod uzorka pečenog u oksidacionoj atmosferi međusobno povezane u duže kanalne pore širine od 0,6 do 1,25 μm . Ovo se može dovesti u vezu sa karakteristikama staklaste faze koja u principu zatvara finije pore.



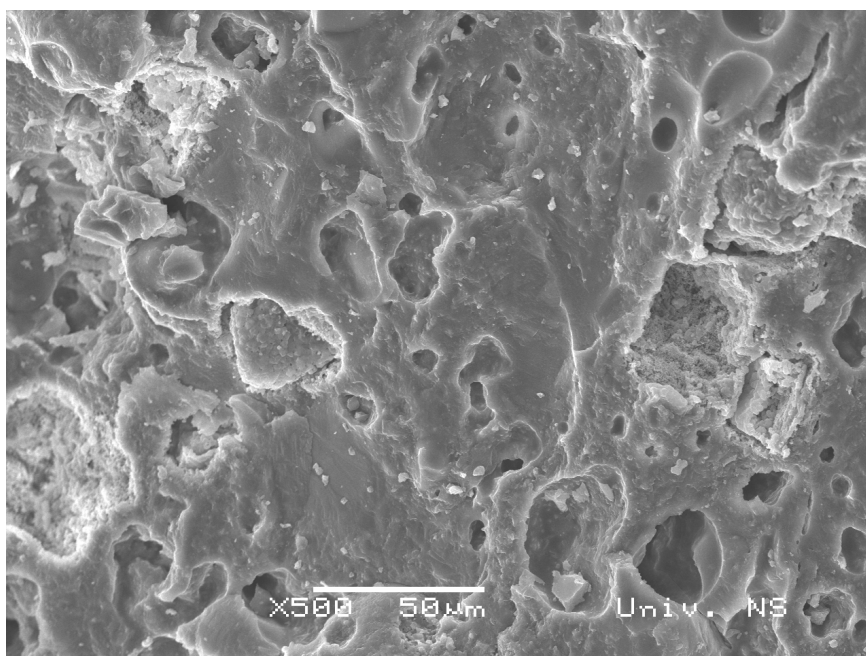
Slika 23. SEM snimak pečenog uzorka u oksidacionoj atmosferi, detalj sa slike 22, oblast prečnika pora je u intervalu od 0,6-1,25 μm , x1000



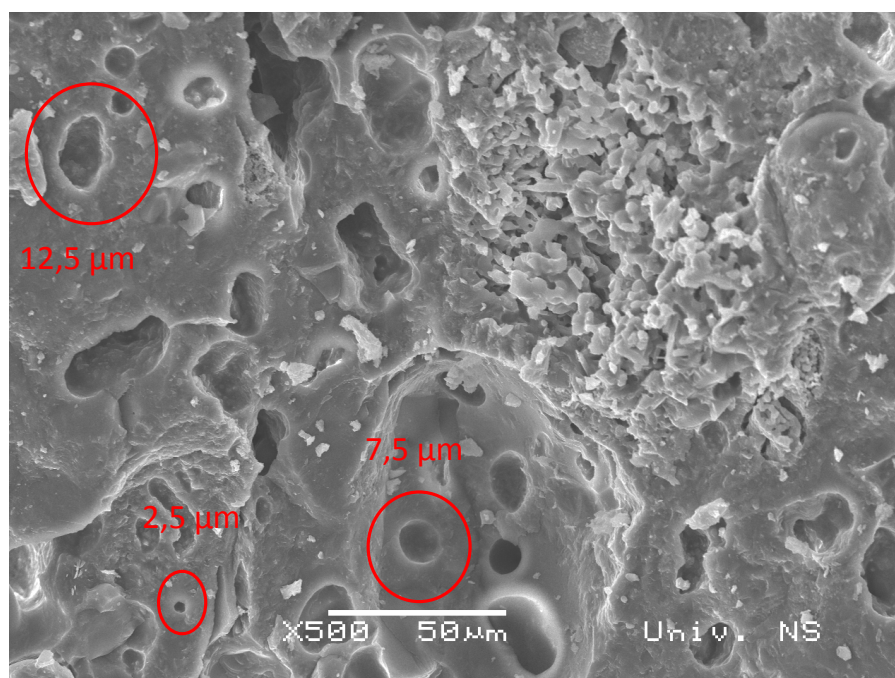
Slika 24. SEM snimak pečenog uzorka u oksidacionoj atmosferi, karakteristična mikrostruktura sa nedovoljnom integracijom („NI“) ostataka karbonat/CaO u silikatnu matricu, x1000

5.3.2.2. Mikrostruktura uzoraka pečenih u redukcionoj atmosferi

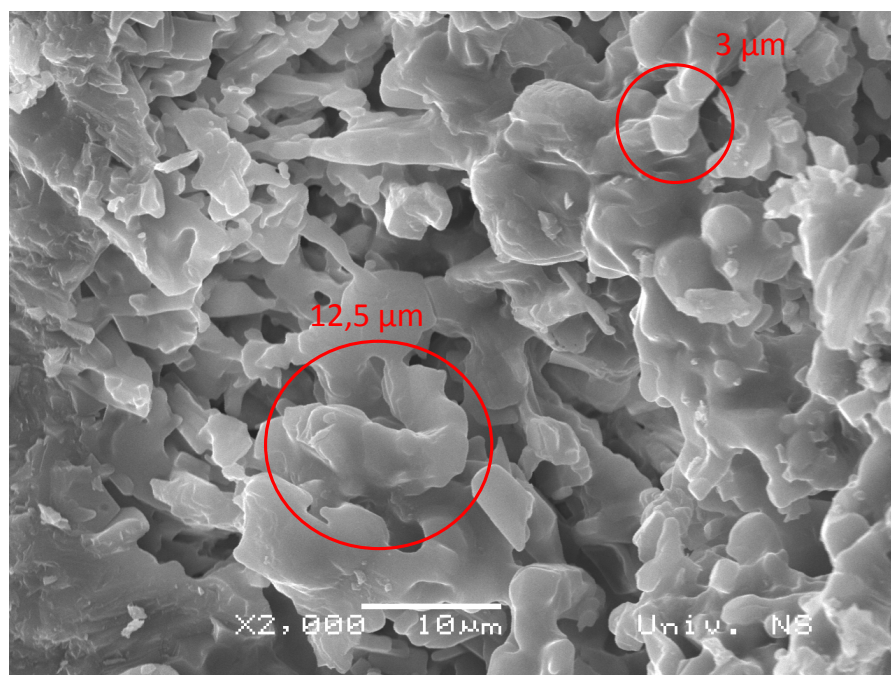
Mikrostruktura data na slikama 25-27 ukazuje na formiranje nove kristalne faze, kao rezultat bliskijeg kontakta tečne faze i CaO forme nastale dekarbonizacijom prisutnih karbonata u sirovini. Takođe je vidljiva vitrifikacija (slika 25) sistema termički tretiranog u redukcionoj atmosferi uz formiranje zatvorenih pora prečnika do 20 μm (slika 26). Veličina kristala novonastalih faza je u intervalu od 3-12,5 μm (slika 27).



Slika 25. SEM snimak pečenog uzorka - redukciona atmosfera, prisustvo zatvorenih pora x500



Slika 26. SEM snimak pečenog uzorka-redukciona atmosfera, interval prečnika pora 2,5-12,5 μm , x500



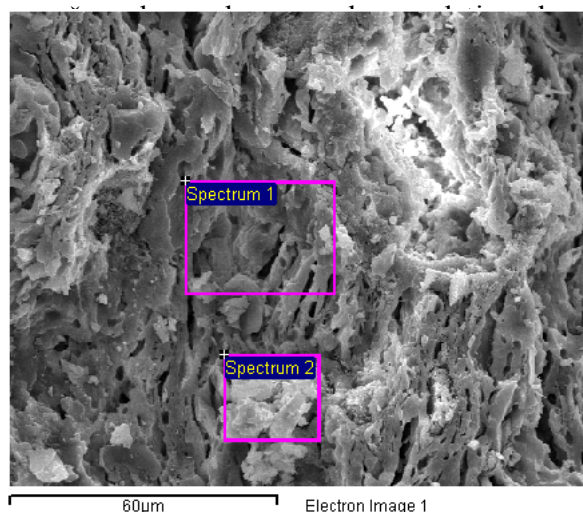
Slika 27. SEM snimak pečenog uzorka-redukciona atmosfera, oblast novonastalih kristalnih faza, interval veličine kristala od 3-12,5 μm , (uvećan detalj sa slike 25), x2000

5.3.3. EDS analiza pečenih uzoraka

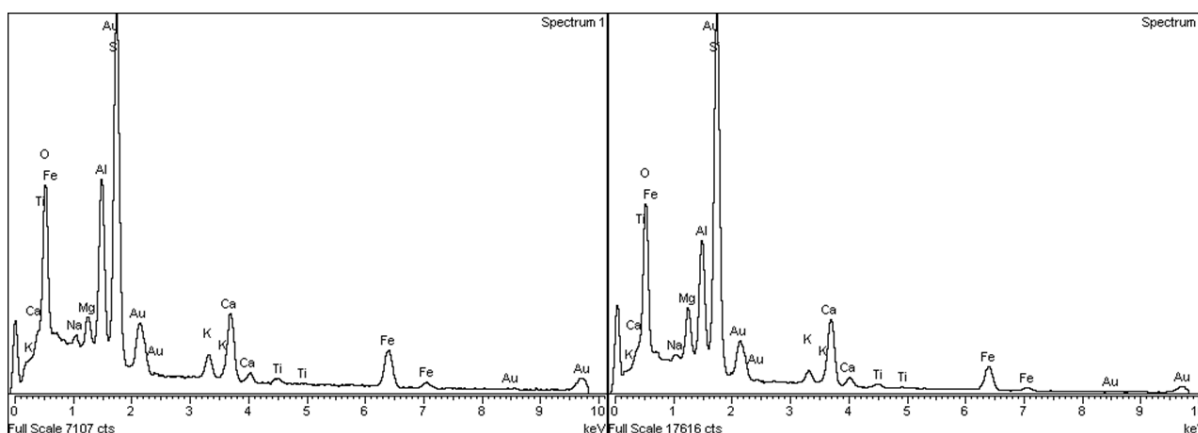
Rezultati EDS analize ukazuju na postojanje značajne razlike u elementarnom sastavu novonastalih kristalnih faza i staklaste faze kod uzoraka pečenih u oksidacionoj i redukcionoj atmosferi. Pored toga, identifikovana je i razlika u hemijskom sastavu između pojedinih delova istog sistema, posebno za uzorke pečene u oksidacionoj atmosferi.

5.3.3.1. Oksidaciona atmosfera

EDS podaci o elementarnom sastavu uzoraka pečenih u oksidacionoj atmosferi su dati u tabelama 9 i 10 za područja koja su obeležena na SEM slikama 28 i 29 kao spektri 1 i 2. Na slici (Spektar 1 i Spektar 2) prikazane su EDS analize uzoraka, što potvrđuju i EDS



a.)



b.)

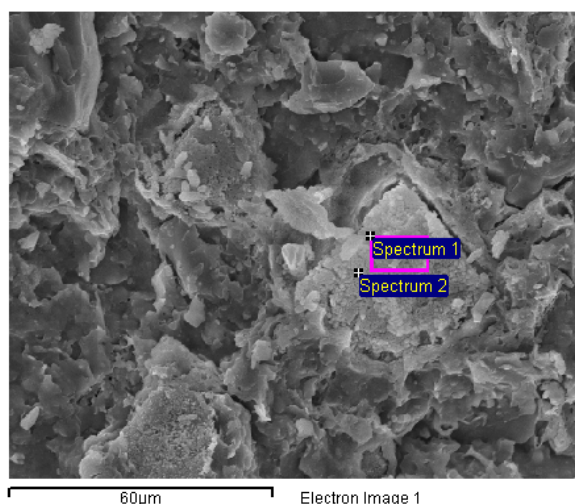
c.)

Slika 28. a) SEM prikaz i EDS analiza poprečnog preseka uzorka b) Spektar 1 – EDS površinska analiza; c) Spektar 2 – EDS površinska analiza

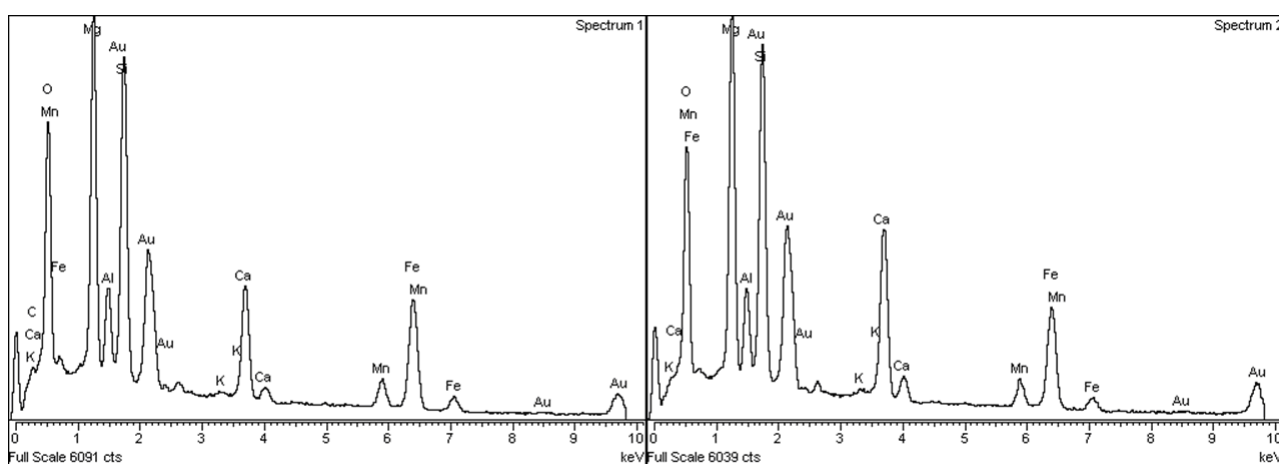
Tabela 9. EDS analiza uzorka pečenog u oksidacionoj atmosferi (slika 28)

Spektri (Spectrum)	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe	Ukupno
Spektar 1	56,93	1,47	2,37	9,21	19,31	1,39	4,09	0,40	4,84	100,00
Spektar 2	59,35	0,83	3,92	6,95	20,27	0,76	4,33	0,31	3,28	100,00

Na istom prelomu, prilikom skeniranja, našla su se i područja koja ukazuju na ostatke razgradnje karbonata sa velikim udelom MgO i CaO (slika 29/spektri 1 i 2., četvorougona forma), okružena silikatnom matricom. Ostvareni kontakt između ove dve faze je slab te se uočava prisustvo pukotina.



a.)



b.)

c.)

Slika 29. a) SEM prikaz i EDS analiza poprečnog preseka uzorka b) Spektar 1 – EDS površinska analiza; c) Spektar 2 – EDS tačkasta analiza

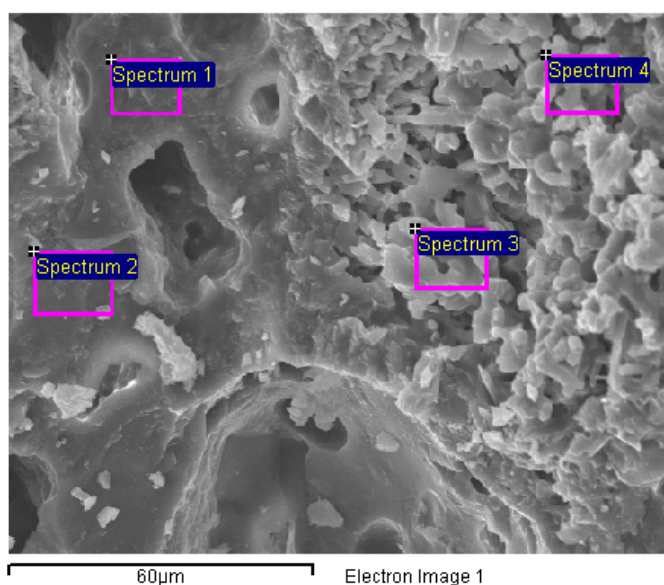
Tabela 10. EDS analiza uzorka pečenog u oksidacionoj atmosferi (slika 29)

Spektri	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Mn	Fe	Ukupno
Spektar 1	48,14	12,22	2,68	8,77	0,13	3,17	1,49	6,69	100,00
Spektar 2	50,15	16,86	3,88	12,76	0,18	6,40	1,82	7,94	100,00

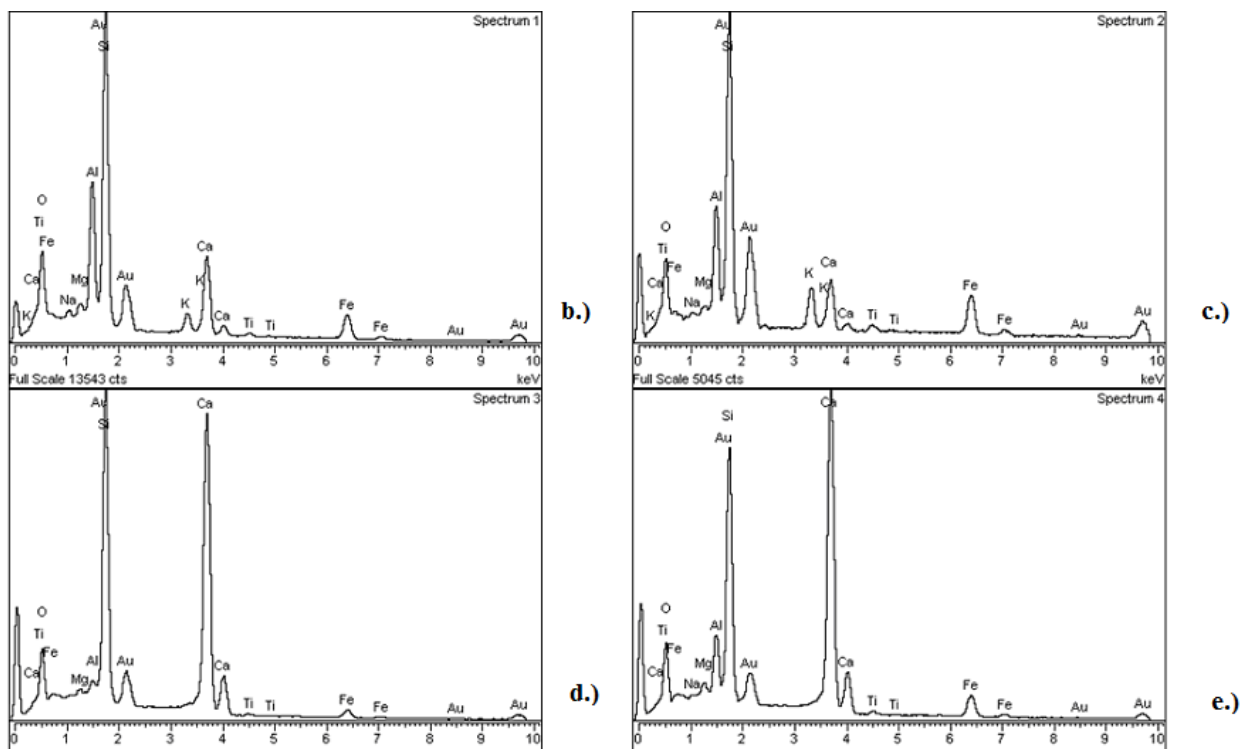
Elementarna analiza prikazana uz slike 28 i 29 potvrđuje gore izneto u vezi homogenosti mikrostrukture na pojedinim delovima preloma uzoraka. Slike 22-24, uzoraka pečenih u oksidacionoj atmosferi.

5.3.3.2. Redukciona atmosfera

EDS podaci o elementarnom sastavu uzoraka pečenih u oksidacionoj atmosferi su dati u tabelama za područja koja su obeležena na SEM slikama 30 i 31 kao „spektar n“, n = 1-6. Rezultati analize elemenata, slika 30/spektri 1 i 2, koji se odnose na hemijski sastav rastopa nastalog u redukcionoj atmosferi, ukazuju na jednu interesantnu pojavu. Većoj količini Ca u rastopu (spektar 1) odgovara i veća količina Fe koja je identična onoj koja se nalazi i u staklastom delu preloma uzorka pečenog u oksidacionoj atmosferi, slika 28/spektar 1. Drugo, sa umerenim smanjenjem količine Ca, od 7,42 % na 5,06 %, znatnije se povećava sadržaj Fe, sa 4,86 % na 8,33 %. U područjima spektara 3 i 4/slika 30, uočava se prisustvo novoobrazovane faze kalcijum-silikata, identifikovano kroz analizu mikrostrukture, slike 25-27, a sada potvrđeno kroz EDX analizu (23, 72 / 22,95 % Ca i 19,63 / 15,52 % Si). Količina gvožđa u ovoj oblasti je značajno smanjena u odnosu na prethodne dve zone (slika 30/spektri 1 i 2) koje odgovaraju staklastoj fazi. Kod istog sistema, novonastala kristalna faza (slika 30/spektri 3 i 4) sadrži veoma veliku količinu Ca (22,95-23,72%) i Si (15,52-19,63%) uz odsustvo alkalnih metala.



a.)



Slika 30. a) SEM prikaz i EDS analiza poprečnog preseka uzorka b) Spektar 1 – EDS površinska analiza; c) Spektar 2 – EDS površinska analiza; e) Spektar 4 – EDS površinska analiza
Spektar 4 – EDS površinska analiza

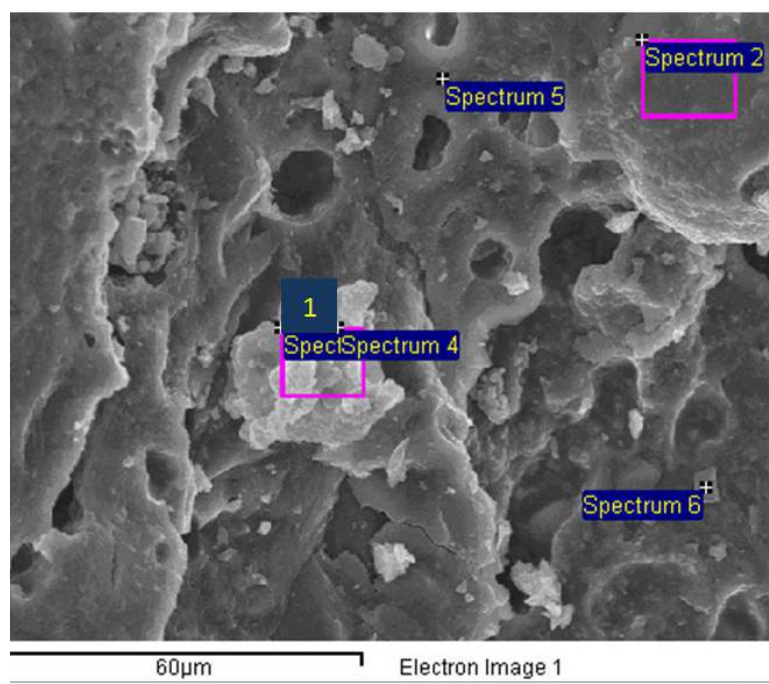
Tabela 11. EDS analiza uzorka pečenog u redukcionoj atmosferi (slika 30)

Spektri:	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe	Ukupno
Spektar 1	47,29	1,31	1,25	10,26	25,44	1,73	7,42	0,46	4,86	100,00
Spektar 2	44,74	0,99	0,80	9,05	26,01	4,18	5,06	0,83	8,33	100,00
Spektar 3	53,77		0,60	0,71	19,63		23,72	0,22	1,34	100,00
Spektar 4	52,22	0,46	1,05	3,90	15,52		22,95	0,37	3,54	100,00

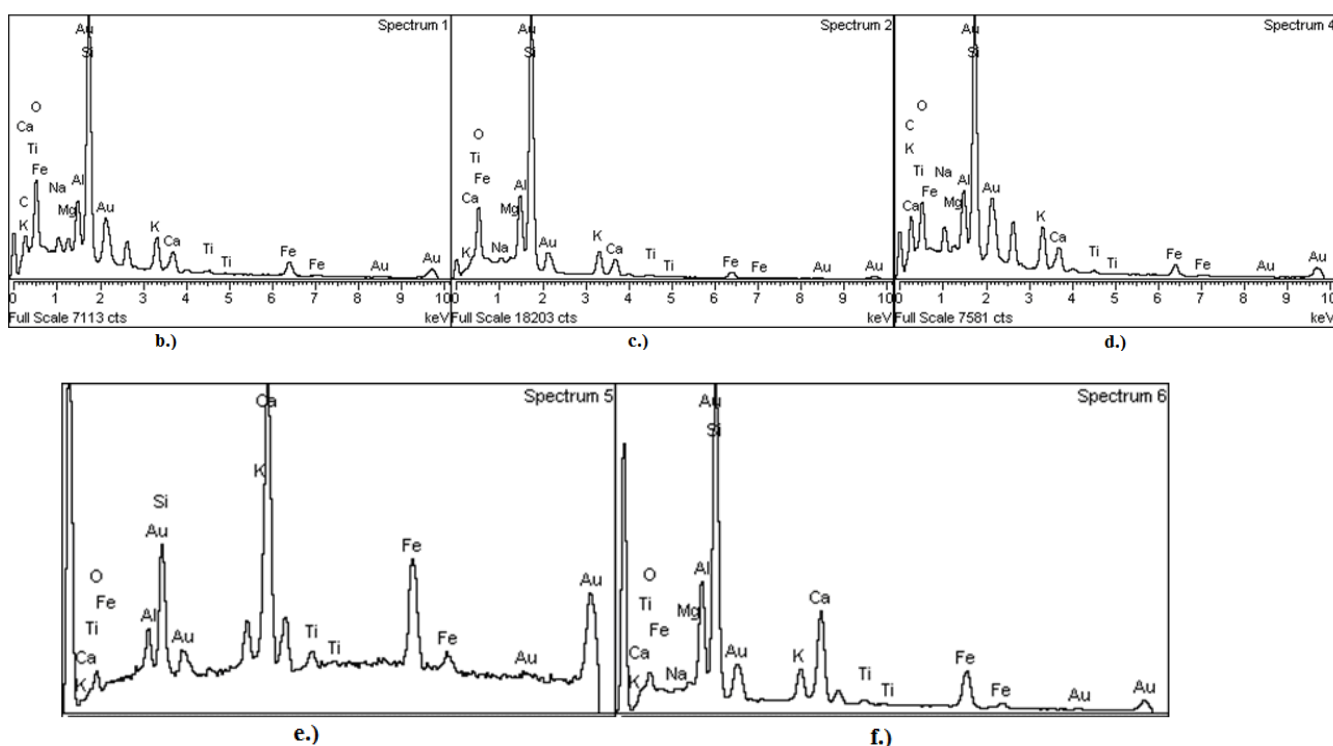
Druga vrsta kristalne faze (slika 31/spektar 4. tabela 12) sadrži i alkalne metale ali uz veliku količinu ugljenika (C) što ukazuje na činjenicu da nije došlo do potpune dekarbonizacije karbonata (mas % Ca je dosta nizak u odnosu na kristalnu fazu sa slike 30/spektar 3).

Staklastu fazu nastalu u redukcionoj atmosferi, slika 30/spektri 1 i 2, i slika 31/spektri 5 i 6, karakteriše promenljiv sadržaj Si (10,62-31,91%) i Fe (4,86-21,78%). Sadržaj kalijuma je povećan u odnosu na sve ostale oblasti preloma, dok je sadržaj zemnoalkalnih elemenata veoma nizak. Evidentno da prisustvo Fe i K igraju dominantnu ulogu u obrazovanju određenog kvaliteta tečne faze koja postaje presudna za kreiranje alumosilkata ili/i Ca-alumosilikata. Verovatno deo mehanizama simterovanja u čvrstoj fazi zauzima proces sinterovanja u prisustvu tečne faze, koja opet mora da poseduje određen viskozitet (što diktira prisustvo Fe i alkalnih metala).

Uopšteno, na osnovu SEM slika i pratećih EDS rezultata može se zaključiti da su mikrostruktura i hemijski sastav uzoraka relativno heterogeni, što je posebno vidljivo na slici 31 i pratećih spektara. Ovo se može objasniti činjenicom da je polazna mešavina multikomponentna sa relativno velikom raspodelom veličina čestica, kao i sa neuniformnom raspodelom temperature unutar uzorka pri pečenju što je evidentno i dovelo do takve nehomogenosti.



a.)



Slika 31. a) SEM prikaz i EDS analiza poprečnog preseka uzorka b) Spektar 1 – EDS tačkasta analiza; c) Spektar 2 – EDS površinska analiza; e) Spektar 4 – EDS površinska analiza; f) Spektar 6 – EDS tačkasta analiza; g) Spektar 5 – EDS tačkasta analiza; h) Spektar 6 – EDS površinska analiza

Tabela 12. EDS analiza uzorka pečenog u redukcionoj atmosferi (slika 31)

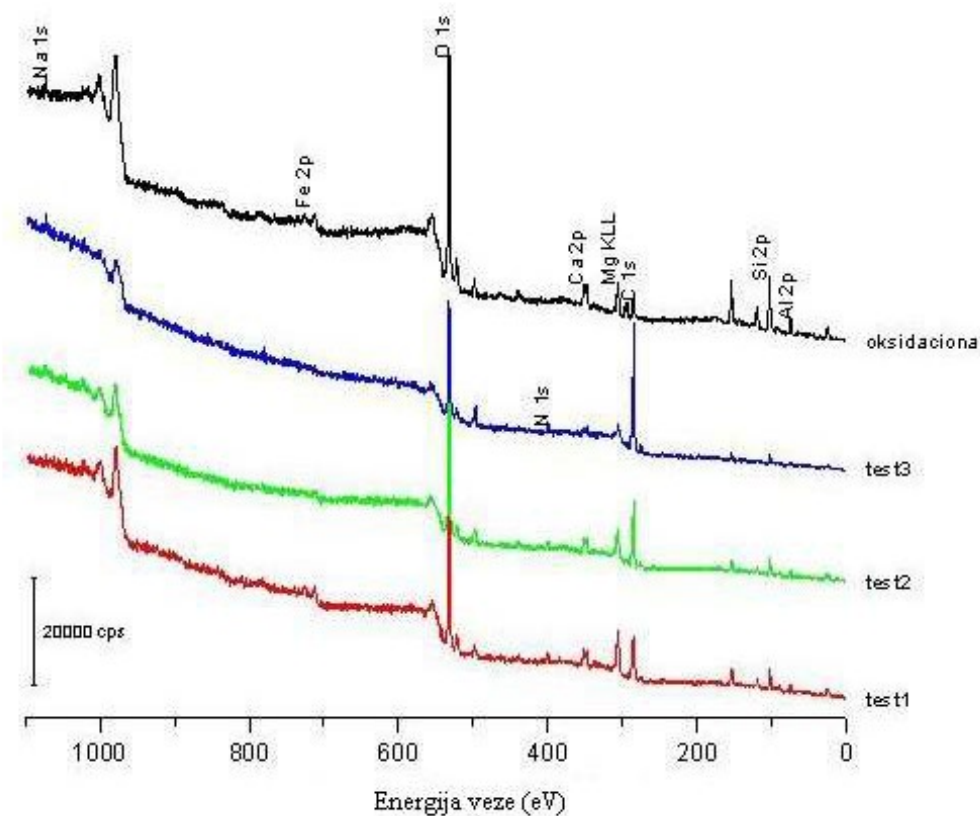
Spektri:	C	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe	Ukupno
Spektar 1	33,27	43,91	1,90	1,05	2,75	11,88	1,92	1,23	0,24	1,86	100,00
Spektar 2		53,08	1,43	0,58	7,48	29,40	3,41	2,55	0,24	1,84	100,00
Spektar 4	44,68	34,58	2,66	0,40	2,66	9,97	2,22	1,33	0,19	1,31	100,00
Spektar 5		32,96			3,77	10,62	3,77	24,90	2,20	21,78	100,00
Spektar 6		31,55	0,81	0,87	10,15	31,91	3,70	11,24	0,62	9,15	100,00

5.3.4. XPS analiza industrijskih uzoraka

Uzorci su ispitani tehnikom dubinskog profila (depth-profiling). Za nagrizanje površine uzorka korišćen je jonski top (Ar joni) pod naponom od 2 keV. S obzirom da su ispitivani uzorci loši provodnici struje, u cilju kompenzacije elektrostatičkog naelektrisanja na površinu je puštena struja ječine od 250 nA. Za pobuđivanje atoma na površini ispitivanog uzorka, korišćen je snop monohromatskog K_{α} rendgenskog zračenja ($h\nu=1253.6$ eV) sa anode Mg. Snimanje spektara uzorka realizovano je u uslovima niskog vakuuma, $p < 5 \times 10^{-9}$ mbar.

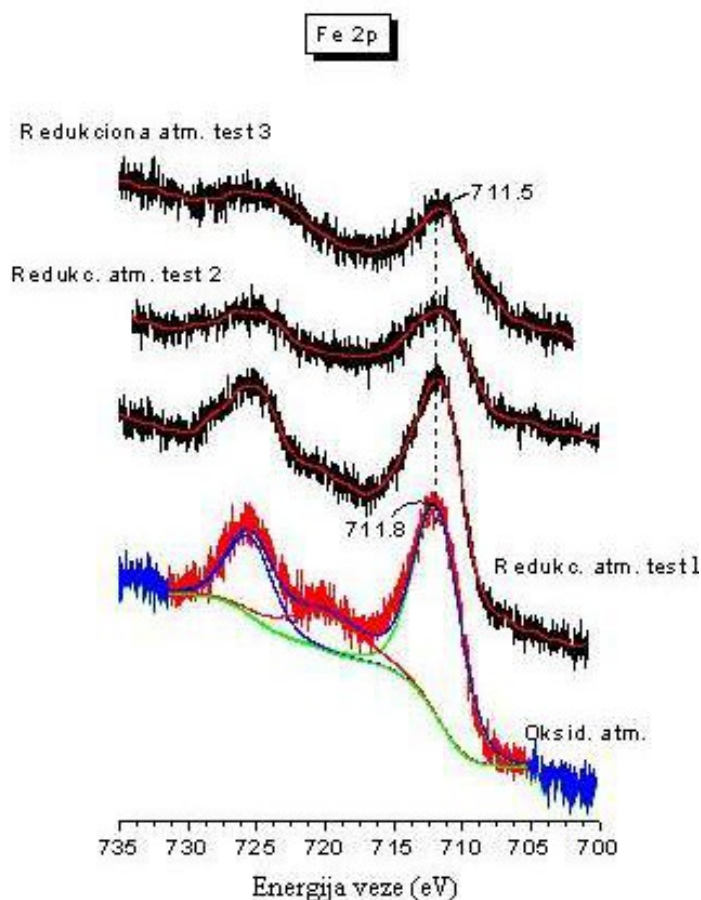
Cilj analize je bio određivanje odnosa Fe^{2+}/Fe^{3+} u opekarskim sistemima pečenim u definisanim atmosferama. Spektri koji će biti analizirani su dobijeni bez ikakve promene stanja ispitivanih uzoraka. Druga informacija koja je tražena tokom XPS analize je bilo prisustvo C u ispitivanim uzorcima, tj. da li nakon termičkog tretmana postoji prisustvo ugljenika koji pripada karbonatima, što bi ukazalo na eventualno usporavanje razgradnje karbonata. Konstatovano je da je prisustvo pika C (≈ 285 eV) jedino rezultat kontaminacije analizirane površine (Šukarev (*Shchukarev*) i Korolkov, 2004).

Odnos Fe^{2+}/Fe^{3+} je druga informacija koja je tražena pomoću ove analize za sva četiri sistema pečenih u oksidacionoj atmosferi i redukcionoj (Test1-Test3, slika 32). S obzirom, da je metoda površinska i da se radilo o termičkom tretmanu realnih industrijskih uzoraka, naišlo se na znatna ograničenja u pogledu primene XPS metode. Kako je reoksidacija dela Fe^{+2} u Fe^{+3} u površinskom sloju neizbežna, a radilo se o relativno niskom polaznom sadržaju gvožđa u sirovini (5,05 mas.% Fe_2O_3), bila je potrebna jedna ozbiljna analiza. Tokom analize identifikovani su sledeći elementi: Si, Al, K, Ca, Na, Mg, C, O i Fe.



Slika 32. Kompletan spektar ispitivanih industrijskih uzoraka

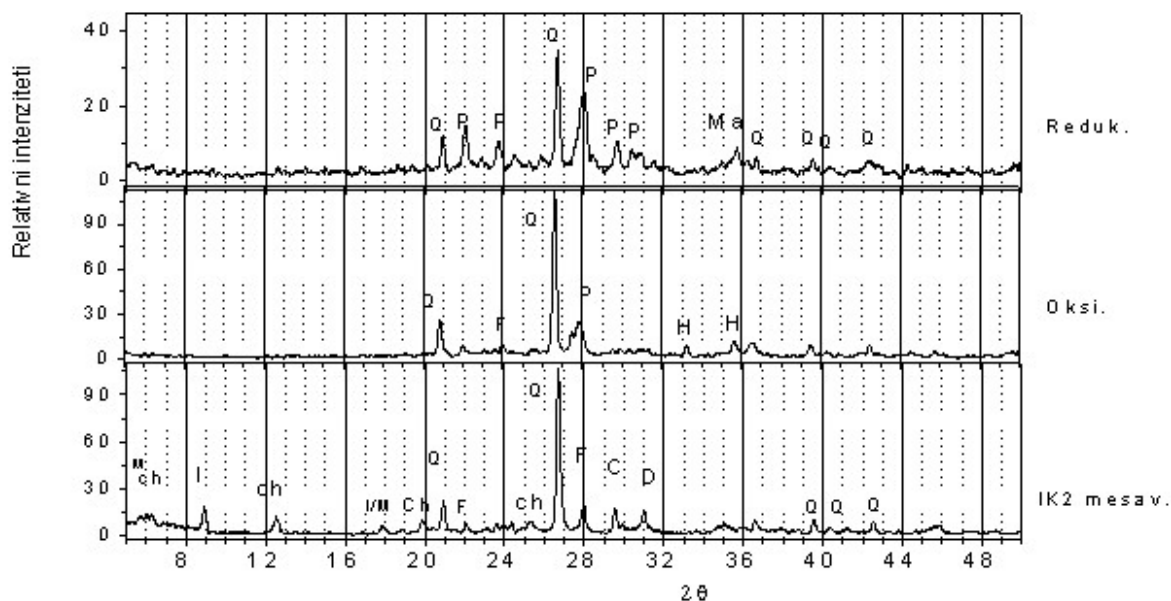
Poznato je, da energija veze (binding energy) za gvožđe(II) oksid iznosi $\approx 709,7$ eV i da ovaj spektar ima širok satelit ($2p_{3/2}$ spektar koji pripada elektronskim orbitalama je jedan raširen satelit), a da drugi oksidacioni oblik, gvožđe(III) oksid, poseduje energiju veze od 711,8 eV. (slika 33). Na osnovu dobijenih rezultata se može konstatovati da u redukcionoj atmosferi pik Fe 2p postaje širiji i pomera se prema nižim vrednostima energije veze. Ovo ukazuje na formiranje gvožđe(II) stanja.



Slika 33. Fe 2p spektri: oksidaciona atmosfera i redukciona atmosfera - test 1 (2 %v/v CO), test 2 (3 %v/v CO) i test 3 (5 %v/v CO)

5.3.5. Rendgenostruktorna analiza industrijskih uzoraka

Razmatranjem XRD spektara (slika 34) dolazi se do zaključka da u procesu pečenja u obe atmosfere u potpunosti nestaju karakteristični pikovi glinenih minerala i karbonata. U oksidacionoj atmosferi pečenja stvaraju se visokotemperaturni plagioklasi i hematit. U redukcionoj atmosferi nastaje veća količina visokotemperaturnog plagioklasa, koja je i dominantna sekundarna kristalna faza. Pored toga, stvara se i magnetit. Kod ovog uzorka, može se uočiti i značajan iznos amorfne staklaste faze, što se može zaključiti na osnovu povišenog fona, posebno u oblasti oštih difrakcionih linija.



Slika 34. Fazni sastav industrijske smeše (IK2) i pečenih uzoraka (termički tretman u oksidacionoj i redukcionoj atmosferi)

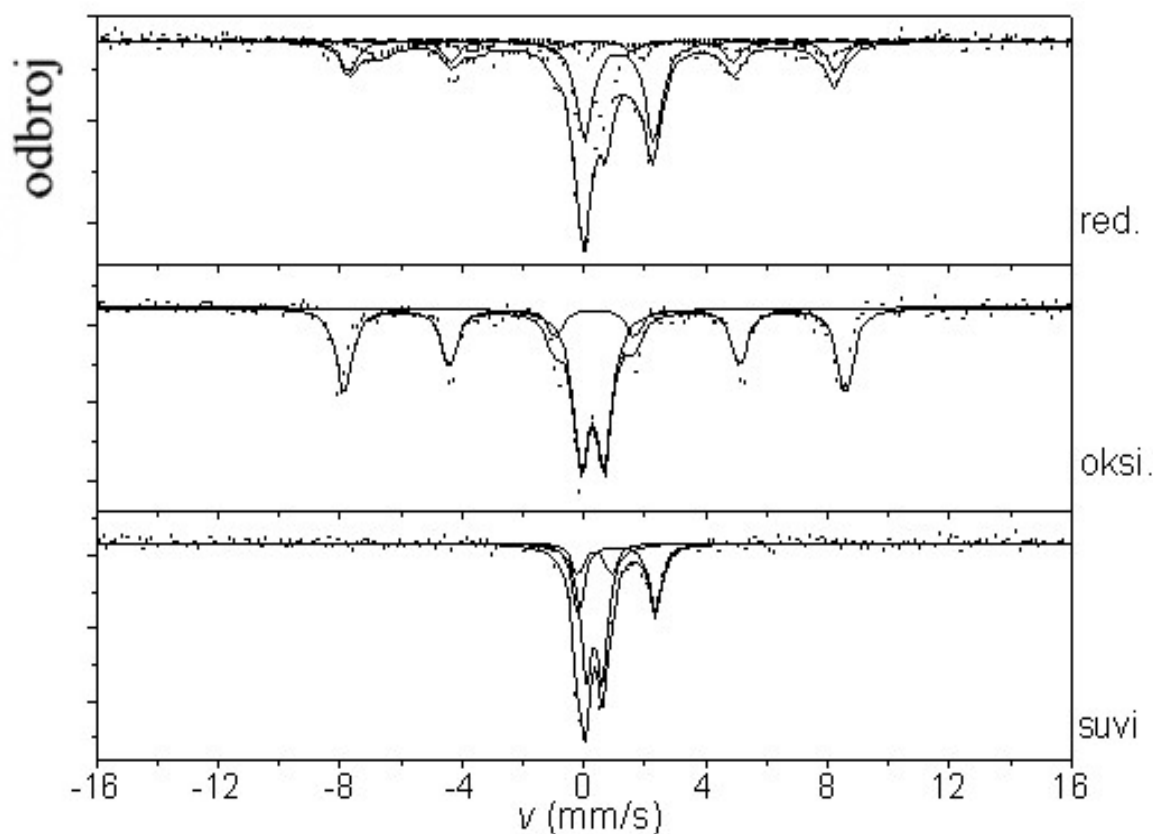
5.3.6. Mesbauerova spektroskopska analiza industrijskih uzoraka

Tipični Mesbauerovi (*Mössbauer*) spektri suvih i pečenih crepova, snimljeni na sobnoj temperaturi, dati su na slici 35. Spektri sirovine (suvi crep) odgovaraju superpoziciji individualnih spektara minerala koji su glavni nosioci gvožđa u sistemu (montmorijonit, hlorit, ilit i kaolinit).

Spektar industrijskog uzorka pečenog u oksidacionoj atmosferi karakteriše prisustvo seksteta i dubleta. Sekstet je “otisak prstiju” hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), što ukazuje na to da u oksidacionoj atmosferi dolazi do favorizovanja reakcija u kojima se stvara ova faza. Mesbauerovi parametri prisutnog dubleta (tabela 13) mogu se povezati sa pojavom novih kristalnih i amorfni silikata kod kojih je moguća inkorporacija gvožđa.

Uzorak pečen u redukcionoj atmosferi poseduje znatno promenjen spektar od prethodnog koji odgovara uzorku pečenog u oksidacionoj atmosferi. Ovde dolazi do pojave gvožđa u sasvim drugom mikrookruženju. Ovaj spektar se može razložiti u 3 dubleta i 2 seksteta. Više od 36% gvožđa je u dvovalentnom, paramagnetičnom stanju. Ovo mikrookruženje po parametrima može biti povezano sa prisustvom silikata u kojima su plagioklasi dominantni uz prisustvo

piroksena. Komponente koje su magnetno rascepljive uključuju preostali deo dvovalentnog gvožđa, čiji parametri odgovaraju fazi magnetita. Preostali deo trovalentnog gvožđa odgovara mikrookruženju u rastopljenim silikatima. Dobijeni odnos $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}_{\text{ukupno}}$ u redukcionoj atmosferi je 0,46.



Slika 35. Mesbauerovi spektri industrijskih uzoraka snimljeni na sobnoj temperaturi; suvi uzorak, i uzorci pečeni na 1040 °C u oksidacionoj (oksi.) i u redukcionoj atmosferi (red.)

Tabela 13. Mesbauerovi parametri spektara sa slike 35

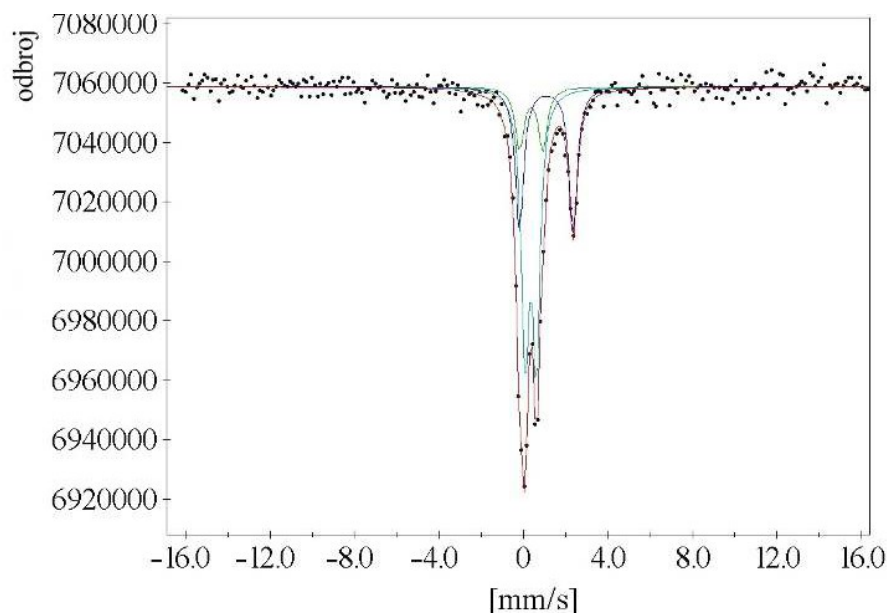
Keramički sistem	Tip atoma gvožđa	Kvadrupolno cepanje-QS (mm/s)	Izomerski pomak- IS (mm/s)	Površina ispod krive (%)	Magnetno polje (T)
Industrijska smeša IK2 (suvi)					
	Fe ⁺³	0,496±0,021	0,373±0,003	36,2	
	Fe ⁺³	0,878±0,097	0,378±0,009	33,2	
	Fe ⁺²	2,625±0,0098	1,137±0,048	30,6	
Uzorak pečen u oksidacionoj atmosferi na 1040 °C					
	Fe ⁺³	0,76±0,09	0,30±0,058	45,8	
	Fe ⁺³ (hematit)	-0,21±0,021	0,363±0,058	54,2	51,14
Uzorak pečen u redukcionoj atmosferi na 1040 °C					
	Fe ⁺²	2,266±0,05	1,17±0,05	30,4	
	Fe ⁺³	0,834±0,05	0,33±0,05	24,5	
	Fe ⁺²	1,86±0,05	1,06±0,05	5,8	
	Fe ⁺³ u položaju A (magnetit)		0,285±0,05	19,0	49,62
	Fe ⁺² i Fe ⁺³ u položaju B (magnetit)		0,67±0,05	20,3	45,96
Fe ²⁺ /Fe _{ukupno} : 0,46					

5.4. Mesbauer i XRD analiza u funkciji atmosfere pečenja

U cilju objašnjavanja najvažnijih fenomena koji dovode do stvaranja mikrostrukture crepa sa poboljšanim osobinama, nametnula se potreba upoznavanja promena na nivou mikro okruženja gvožđa. Svi uzorci su bili termički tretirani u dilatometru, i to u oksidacionoj (primenjena je statička atmosfera vazduha) i u redukcionoj atmosferi 5% CO/N₂ sa brzinom zagrevanja od 5 °C/min u statičkoj atmosferi vazduha.

5.4.1. Mesbauer analiza sirovinske smeše

Mesbauerov spektar IK2 sirovinske mešavine, snimljen na sobnoj temperaturi, ukazuje na prisustvo gvožđa u silikatima - glinenim mineralima. To se konstatuje na osnovu Mesbauerovih parametara datih u tabeli, uz sliku 36.

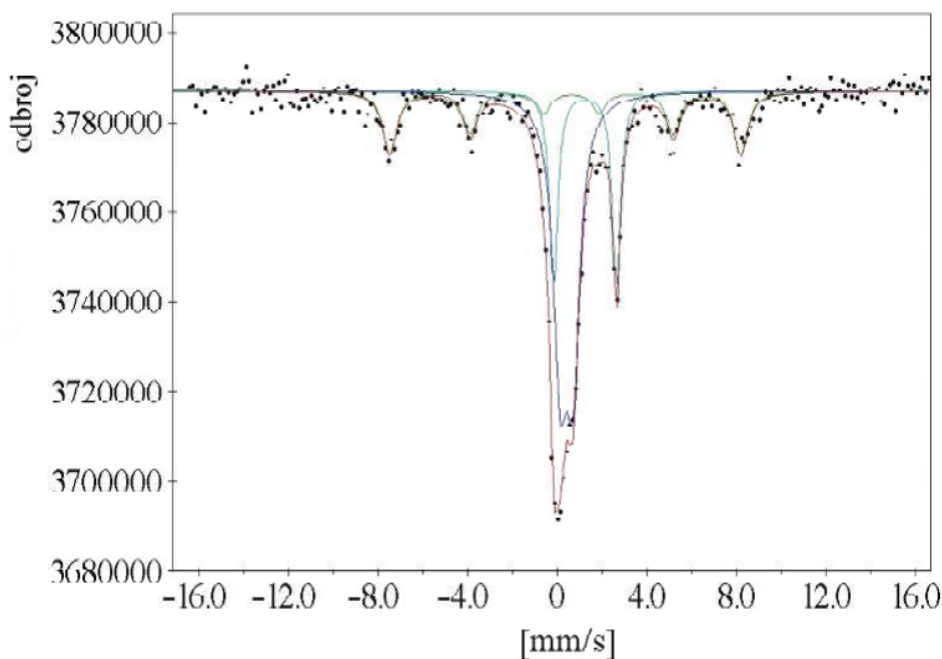


MossWin-izveštaj o fitovanju (MOSSWINN FIT REPORT)
Hi-kvadrat (Chisquare) => 215.2437
Normalizovani hi-kvadrat (Normalized Chisquare) => 0.9082
Ukupna površina spectra (Total spectrum area) => 224191.93288024
Bazna linija (Base Line) => 7058545.56034575 (StD=0.001)
Dublet (Doublet) (1) => 31.9 % ~S
Dublet (1) . AMPLITUDA (AMPLITUDE)=> 35814.17591736 (StD=Unknown)
Dublet (1) . IZOMERSKI POMAK IS (ISOMER SHIFT) => 1.08529474
Dublet (1) . KVADR. CEPANJE QS (Q. SPLITTING) => 2.54369981
Dublet (1) . ŠIRINA LINIJE (LINE WIDTH) => 0.46856356 (StD=Unknown)
Dublet (4) => 53.5 % ~S
Dublet (4) . AMPLITUDA=> 59953.69629325 (StD=Unknown)
Dublet (4) . IZOMERSKI POMAK IS => 0.35142643 (StD=Unknown)
Dublet (4) . KVADR. CEPANJE QS => 0.53523570 (StD=Unknown)
Dublet (4) . ŠIRINA LINIJE => 0.41623789 (StD=Unknown)
Dublet (2) => 14.6 % ~S
Dublet (2) . AMPLITUDA => 16328.09422950 (StD=0.0002)
Dublet (2) . ISOMER SHIFT => 0.37089352 (StD=Unknown)
Dublet (2) . KVADR. CEPANJE QS => 1.10386847 (StD=Unknown)
Dublet (2) . ŠIRINA LINIJE => 0.49354710 (StD=Unknown)

Slika 36. Mesbauer spektar IK2 sirovinske mešavine snimljen na sobnoj temperaturi

Prema rezultatima niskotemperaturnog merenja, tj. Mesbauerovog spektra snimljenog na niskoj

temperaturi (20 K) (slika 37) u ovim mineralima je prisutno i superparamagnetično gvožđe(III)-oksid nano veličine u iznosu od 25 %. Oblika Fe(II) u glinenim mineralima ima 24 %, dok oblika Fe(III) 51 %.



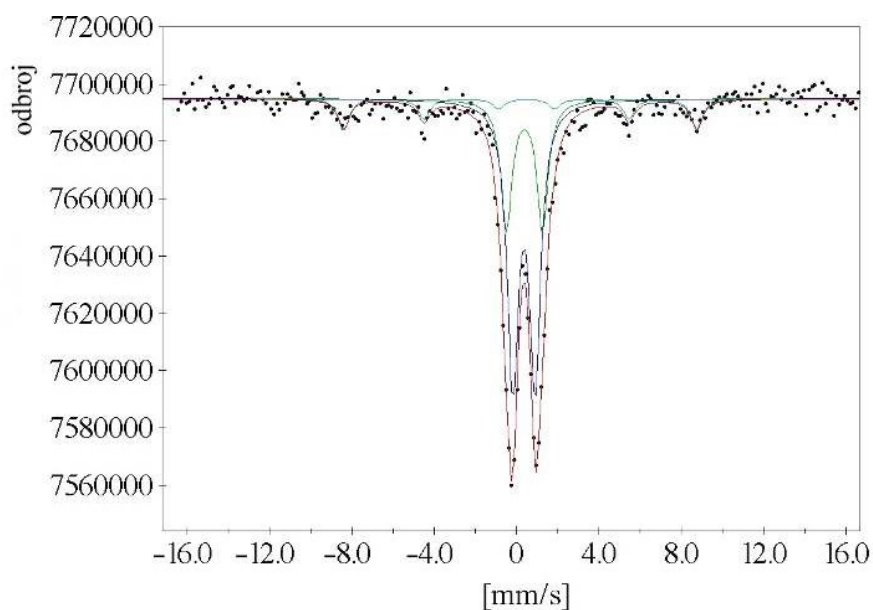
MossWin-izveštaj o fitovanju
Hi-kvadrat => 275.2779
Normalizovani hi-kvadrat => 1.1664
Ukupna površina spectra => 254107.02637056
Bazna linija => 3786756.59848094 (StD=184.6)
Dublet (2) => 51.3 % ~S
Dublet (2) . AMPLITUDA => 65209.50058624 (StD=1180.6)
Dublet (2) . IZOMERSKI POMAK IS => 0.42520470 (StD=0.00792)
Dublet (2) . KVADR. CEPANJE QS => 0.56927186 (StD=0.01268)
Dublet (2) . ŠIRINA LINIJE => 0.72094844 (StD=0.02394)
Dublet (3) => 23.6 % ~S
Dublet (3) . AMPLITUDA => 29943.65674468 (StD=1157.0)
Dublet (3) . IZOMERSKI POMAK IS => 1.25277598 (StD=0.00673)
Dublet (3) . KVADR. CEPANJE QS => 2.80634447 (StD=0.01315)
Dublet (3) . ŠIRINA LINIJE => 0.43037231 (StD=0.01849)
MAGN.+KVADR (Mixed M+Q) (1) => 25.1 % ~S
MAGN.+KVADR. (1) . AMPLITUDA => 5316.72597572 (StD=367.2)
MAGN.+KVADR. (1) . IZOMERSKI POMAK IS => 0.51516489 (StD=0.01930)
MAGN.+KVADR. (1) . MAGNETIC FIELD [T] => 48.75847502 (StD=0.145)
MAGN.+KVADR. (1) . KVADR. CEPA. QS => -0.28234688 (StD=0.038472)
MAGN.+KVADR. (1) . ŠIRINA LINIJE => 0.71322073 (StD=0.06075)

Slika 37. Mesbauerov spektar IK2 sirovske mešavine snimljen na 20 K

5.4.2. Termički tretman u oksidacionoj atmosferi

5.4.2.1. Pečenje na 700 °C

Mesbauerov spektar uzorka pečenog na 700 °C u oksidacionoj atmosferi, koji je snimljen na sobnoj temperaturi dat je na slici 38.



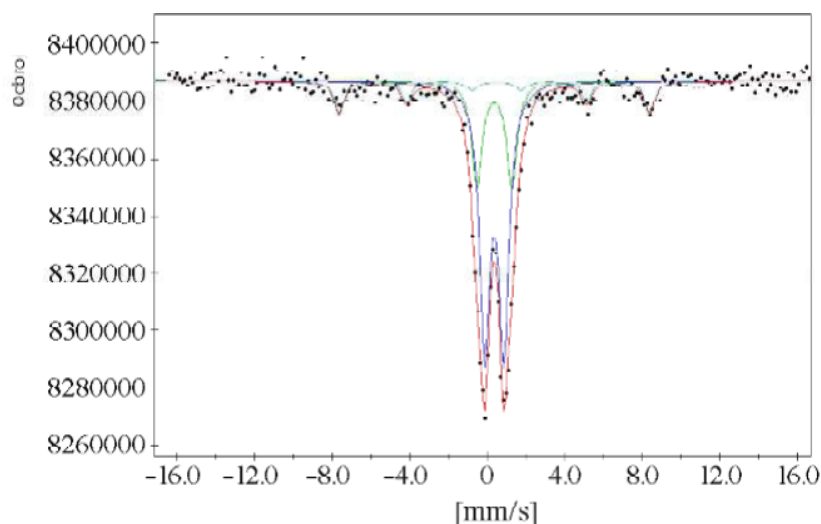
MossWin-izveštaj o fitovanju
Hi-kvadrat => 270.1082
Normalizovani hi-kvadrat => 1.1349
Ukupna površina spectra => 336867.23842041
Bazna linija => 7694696.14467550 (StD=228.9)
Dublet (1) => 59.6 % ~S
Dublet (1) . AMPLITUDA => 100329.13275224 (StD=5781.6)
Dublet (1) . IZOMERSKI POMAK IS => 0.37285327 (StD=0.00510)
Dublet (1) . KVADR. CEPANJE QS => 1.08117981 (StD=0.02526)
Dublet (1) . ŠIRINA LINIJE => 0.64787759 (StD=0.01795)
MAGN.+KVADR. (1) => 13.0 % ~S
MAGN.+KVADR. (1) . AMPLITUDA => 3662.75052779 (StD=323.1)
MAGN.+KVADR. (1) . IZOMERSKI POMAK IS => 0.34446506 (StD=0.03422)
MAGN.+KVADR. (1) . MAGNE. POLJE [T] => 53.34022849 (StD=0.284)
MAGN.+KVADR. (1) . KVADR. CEPANJE QS => -0.31195922 (StD=0.068665)
MAGN.+KVADR. (1) . ŠIRINA LINIJE => 0.64787759 (StD=0.01795)
Dublet (2) => 27.4 % ~S
Dublet (2) . AMPLITUDA => 46127.98329118 (StD=5294.3)
Dublet (2) . IZOMERSKI POMAK IS => 0.39538707 (StD=0.01062)
Dublet (2) . KVADR. CEPANJE QS => 1.75393797 (StD=0.04678)
Dublet (2) . ŠIRINA LINIJE => 0.64787759 (StD=0.01795)

Slika 38. Mesbauerov spektar uzorka pečenog na 700 °C u oksidacionoj atmosferi, koji je snimljen na sobnoj temperaturi

Analizom spektra sa slike 38 može se zaključiti da na temperaturi od 700 °C u oksidacionoj atmosferi sva količina gvožđa prelazi u Fe(III) oblik. Pojavljuju se Mesbauerovi parametri karakteristični za hematit, ali količina gvožđa koja se nalazi u mikrookruženju, svojstvena za ovaj mineral, iznosi samo 13 %. Svi ostali parametri (izomerski pomak i kvadropolno cepanje) mogu se povezati sa metastabilnim stanjem kristalne rešetke glinenih minerala koja je na toj temperaturi u fazi raspadanja.

5.4.2.2. Pečenje na 800 °C

Mesbauerov spektar uzorka pečenog na 800 °C u oksidacionoj atmosferi, koji je snimljen na sobnoj temperaturi dat je na slici 39.



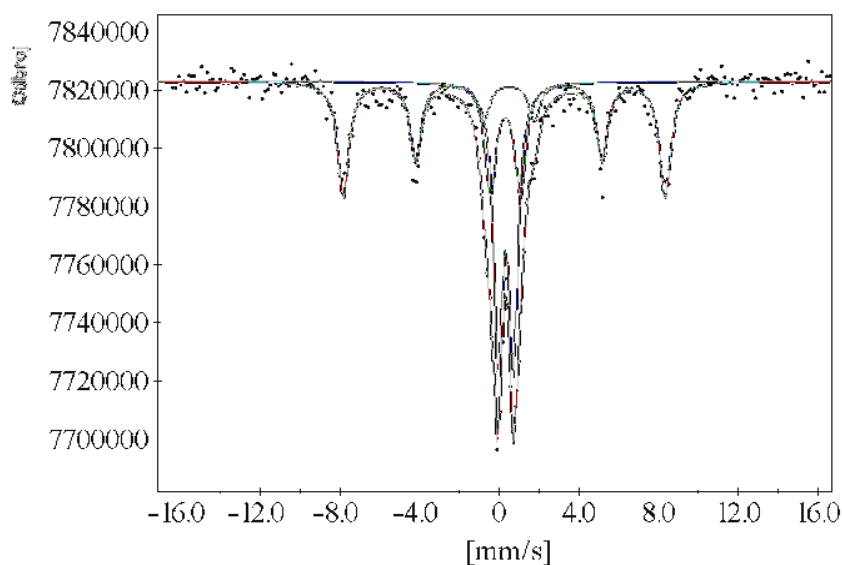
MossWin-izveštaj o fitovanju
Hi-kvadrat => 232.4797
Normalizovani hi-kvadrat => 0.9809
Ukupna površina spectra => 60453.34145317
Bazna linija => 1387704.44550413 (StD=121.4)
Dublet (1) => 2.8 % ~S
Dublet (1) . AMPLITUDA => 834.89561798 (StD=1953.12)
Dublet (1) . IZOMERSKI POMAK IS => 1.23499261 (StD=0.02342)
Dublet (1) . KVADR. CEPANJE QS => 3.83606949 (StD=0.0421)
Dublet (1) . ŠIRINA LINIJE => 0.07581324 (StD=0.358956)
Dublet (2) => 75.2 % ~S
Dublet (2) . AMPLITUDA => 22733.01660542 (StD=658.4)
Dublet (2) . IZOMERSKI POMAK IS => 0.37692031 (StD=0.01597)
Dublet (2) . KVADR. CEPANJE QS => 1.19940875 (StD=0.02697)
Dublet (2) . ŠIRINA LINIJE => 0.83216886 (StD=0.03608)
Magnetna (2) => 22.0 % ~S
Magnetna (2) . AMPLITUDA => 1109.79308386 (StD=262.86)
Magnetna (2) . IZOMERSKI POMAK IS => 0.48713144 (StD=0.09914)
Magnetna (2) . MAGNETNO POLJE [T] => 50.88474168 (StD=0.775)
Magnetna (2) . ŠIRINA LINIJE => 0.99597429 (StD=0.26866)

Slika 39. Mesbauerov spektar uzorka pečenog na 800 °C u oksidacionoj atmosferi, koji je snimljen na sobnoj temperaturi

Kod ovog uzorka analizom Mesbauerovog spektra uočeno je povećanje hematita (sa 13 % na 22 %) u odnosu na stanje dobijeno na 700 °C.

5.4.2.3. Pečenje na 900 °C

Mesbauerov spektar uzorka pečenog na 900 °C u oksidacionoj atmosferi, koji je snimljen na sobnoj temperaturi dat je na slici 40.



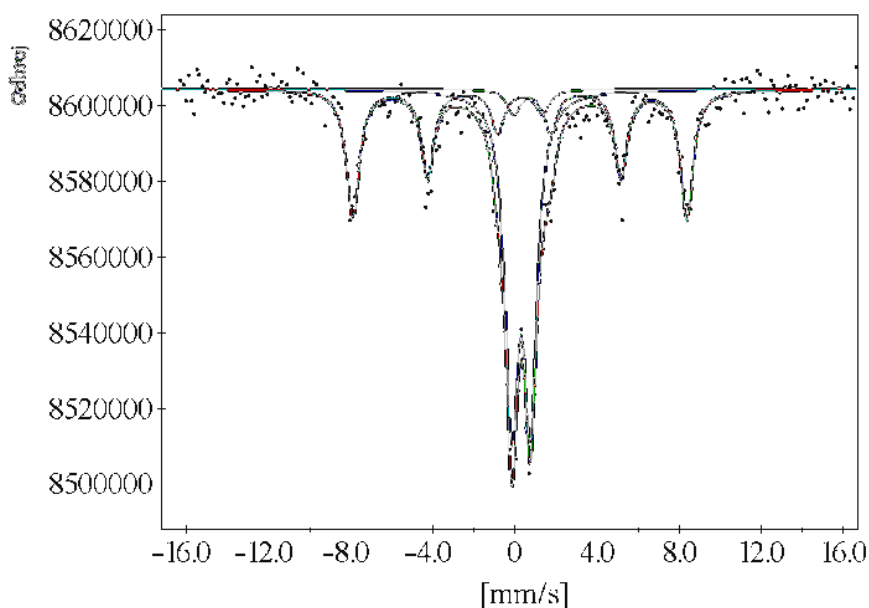
MossWin-izveštaj o fitovanju
Hi-kvadrat => 321.1427
Normalizovani hi-kvadrat => 1.3608
Ukupna površina spectra => 401809.75891301
Bazna linija => 7822860.38432370 (StD=264.8)
Dublet (1) => 37.7 % ~S
Dublet (1) . AMPLITUDA => 75823.56690175 (StD=16529.2)
Dublet (1) . IZOMERSKI POMAK IS => 0.32106052 (StD=0.00512)
Dublet (1) . KVADR. CEPANJE QS => 0.77134724 (StD=0.04710)
Dublet (1) . ŠIRINA LINIJE => 0.52265362 (StD=0.05154)
MAGN.+KVADR. (1) => 42.3 % ~S
MAGN.+KVADR. (1) . AMPLITUDA => 14156.90657958 (StD=520.9)
MAGN.+KVADR. (1) . IZOMERSKI POMAK IS => 0.36447114 (StD=0.00931)
MAGN.+KVADR. (1) . MAGNETNO POLJE [T] => 50.31562276 (StD=0.073)
MAGN.+KVADR. (1) . KVADR. CEPANJE QS => -0.23236271 (StD=0.018562)
MAGN.+KVADR. (1) . ŠIRINA LINIJE => 0.66950803 (StD=0.03084)
Dublet (2) => 20.0 % ~S
Dublet (2) . AMPLITUDA => 40139.87307725 (StD=17417.8)
Dublet (2) . IZOMERSKI POMAK IS => 0.30796523 (StD=0.018444)
Dublet (2) . KVADR. CEPANJE QS => 1.50344998 (StD=0.15615)
Dublet (2) . ŠIRINA LINIJE => 0.65411198 (StD=0.10315)

Slika 40. Mesbauerov spektar uzorka pečenog na 900 °C u oksidacionoj atmosferi, koji je snimljen na sobnoj temperaturi

Analizom spektra uočavamo da sa daljim porastom temperature pečenja količina hematita raste, da bi na temperaturi od 900 °C dostigla vrednost od 42,3%.

5.4.2.4. Pečenje na 1000 °C

Mesbauerov spektar uzorka pečenog na 1000 °C u oksidacionoj atmosferi, koji je snimljen na sobnoj temperaturi dat je na slici 41.



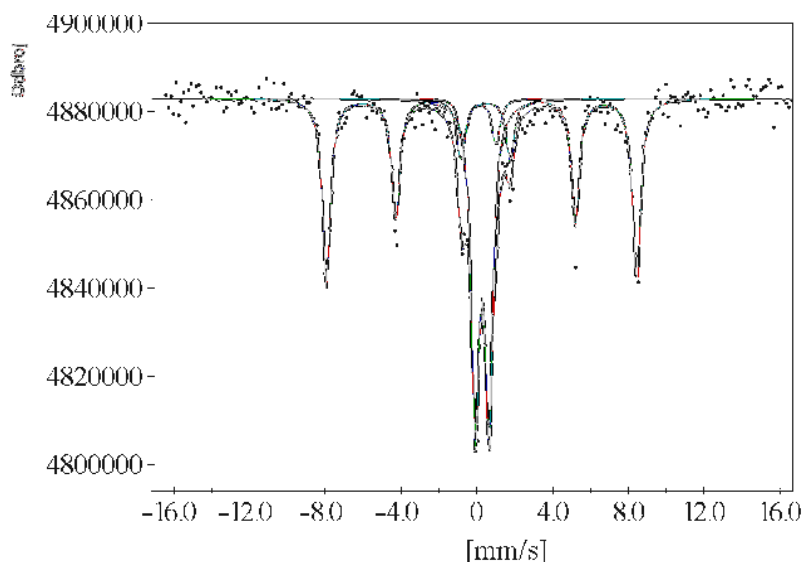
MossWin-izveštaj o fitovanju
Hi-kvadrat => 292.4731
Normalizovani hi-kvadrat => 1.2289
Ukupna površina spectra => 366846.58978223
Bazna linija => 8604186.91086983 (StD=263.4)
Dublet (1) => 52.7 % ~S
Dublet (1) . AMPLITUDA => 96633.03508861 (StD=4479.6)
Dublet (1) . IZOMERSKI POMAK IS => 0.30929893 (StD=0.012195)
Dublet (1) . KVADR. CEPANJE QS => 0.92280207 (StD=0.01676)
Dublet (1) . ŠIRINA LINIJE => 0.73475726 (StD=0.02163)
MAGN.+KVADR. (1) => 43.1 % ~S
MAGN.+KVADR. (1) . AMPLITUDA => 13182.63783942 (StD=417.8)
MAGN.+KVADR. (1) . IZOMERSKI POMAK IS => 0.36153525 (StD=0.01166)
MAGN.+KVADR. (1) . MAGNETIC FIELD [T] => 50.57018345 (StD=0.090)
MAGN.+KVADR. (1) . KVADR. CEPANJE QS => -0.22162573 (StD=0.023236)
MAGN.+KVADR. (1) . ŠIRINA LINIJE => 0.73475726 (StD=0.02163)
Dublet (2) => 4.2 % ~S
Dublet (2) . AMPLITUDA => 7694.43276594 (StD=3910.7)
Dublet (2) . IZOMERSKI POMAK IS => 0.64786828 (StD=0.12131)
Dublet (2) . KVADR. CEPANJE QS => 1.40054108 (StD=0.25931)
Dublet (2) . ŠIRINA LINIJE => 0.73475726 (StD=0.02163)

Slika 41. Mesbauer spektar uzorka pečenog na 1000 °C u oksidacionoj atmosferi, koji je snimljen na sobnoj temperaturi

Uočava se dalji porast količine hematita sa 42.30 % na 43,1%. Pored toga, dolazi i do smanjenja vrednosti Mesbaurovih parametara, kao i do izomerskog pomaka (IS) i kvadropolnog cepanja (QS). Ovo je znak da se povećava uređenost mikrookruženja gvožđa (Murad i Wagner, 1998; Vagner i Vagner, 2004; Hojsler, 2004) što se može povezati sa nastajanjem sekundarnih silikatnih faza karakterističnih za visoke temperature.

5.4.2.5. Pečenje na 1060 °C

Mesbauerov spektar uzorka pečenog na 1060 °C u oksidacionoj atmosferi, koji je snimljen na sobnoj temperaturi dat je na slici 42.

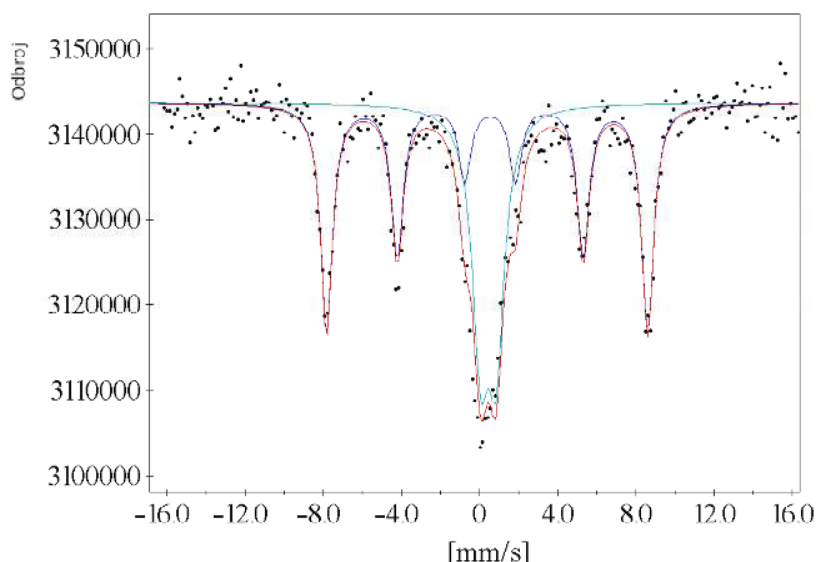


MossWin-izveštaj o fitovanju
Hi-kvadrat => 301.7533
Normalizovani hi-kvadrat => 1.2679
Ukupna površina spektra => 260269.41787331
Bazna linija => 4882959.17184478 (StD=181.6)
Dublet (1) => 42.0 % ~S
Dublet (1) . AMPLITUDA => 54701.89806274 (StD=1224.6)
Dublet (1) . IZOMERSKI POMAK IS => 0.29252058 (StD=0.005562)
Dublet (1) . KVADR. CEPANJE QS => 0.72006727 (StD=0.01109)
Dublet (1) . ŠIRINA LINIJE => 0.49680931 (StD=0.01228)
MAGN.+KVADR. (1) => 51.5 % ~S
MAGN.+KVADR. (1) . AMPLITUDA => 11168.49243800 (StD=268.2)
MAGN.+KVADR. (1) . IZOMERSKI POMAK IS => 0.36743593 (StD=0.00587)
MAGN.+KVADR. (1) . MAGNETIC FIELD [T] => 50.95913678 (StD=0.044)
MAGN.+KVADR. (1) . KVADR. CEPANJE QS => -0.21343638 (StD=0.011698)
MAGN.+KVADR. (1) . ŠIRINA LINIJE => 0.49680931 (StD=0.01228)
Dublet (2) => 6.5 % ~S
Dublet (2) . AMPLITUDA => 8421.85624586 (StD=1105.1)
Dublet (2) . IZOMERSKI POMAK IS => 0.16277620 (StD=0.030912)
Dublet (2) . KVADR. CEPANJE QS => 1.73435506 (StD=0.06730)
Dublet (2) . ŠIRINA LINIJE => 0.49680931 (StD=0.01228)

Slika 42. Mesbauerov spektar uzorka pečenog na 1060 °C u oksidacionoj atmosferi, koji je snimljen na sobnoj temperaturi

Analizom spektra konstatuje se činjenica da količina hematita je na temperaturi od 1060 °C porasla sa 43,1% na 51,5%. Takođe, povećava se i uređenost mikrookruženja gvožđa. Izomerski pomak (IS) dubleta (1) je smanjen sa 0,31 na 0,29, kao i kvadropolno cepanje (QS) sa 0,923 na 0,72. Ove činjenice ukazuju na procese uređenja mikrookruženja gvožđa.

Da bi se identifikovalo, eventualno, prisustvo superparamagnetične komponente, uzorku koji je pečen na 1060 °C u oksidacionoj atmosferi je snimljen i Mesbaureov spektar na niskoj temperaturi (20 K), slika 43. Upoređivanjem spektara snimljenih na sobnoj, slika 42 i na niskoj temperaturi (20 K) dolazi se do zaključka da postoji razlika jedino u kvantitativnoj količini hematita (51,5% na sobnoj temperaturi naspram 59,3% na niskoj temperaturi). Realnija je vrednost dobijena na niskoj temperaturi (59,3%) što znači da preko 59% gvožđa od ukupne količine gvožđa prelazi u hematit u slučaju uzorka pečenog na 1060 °C.

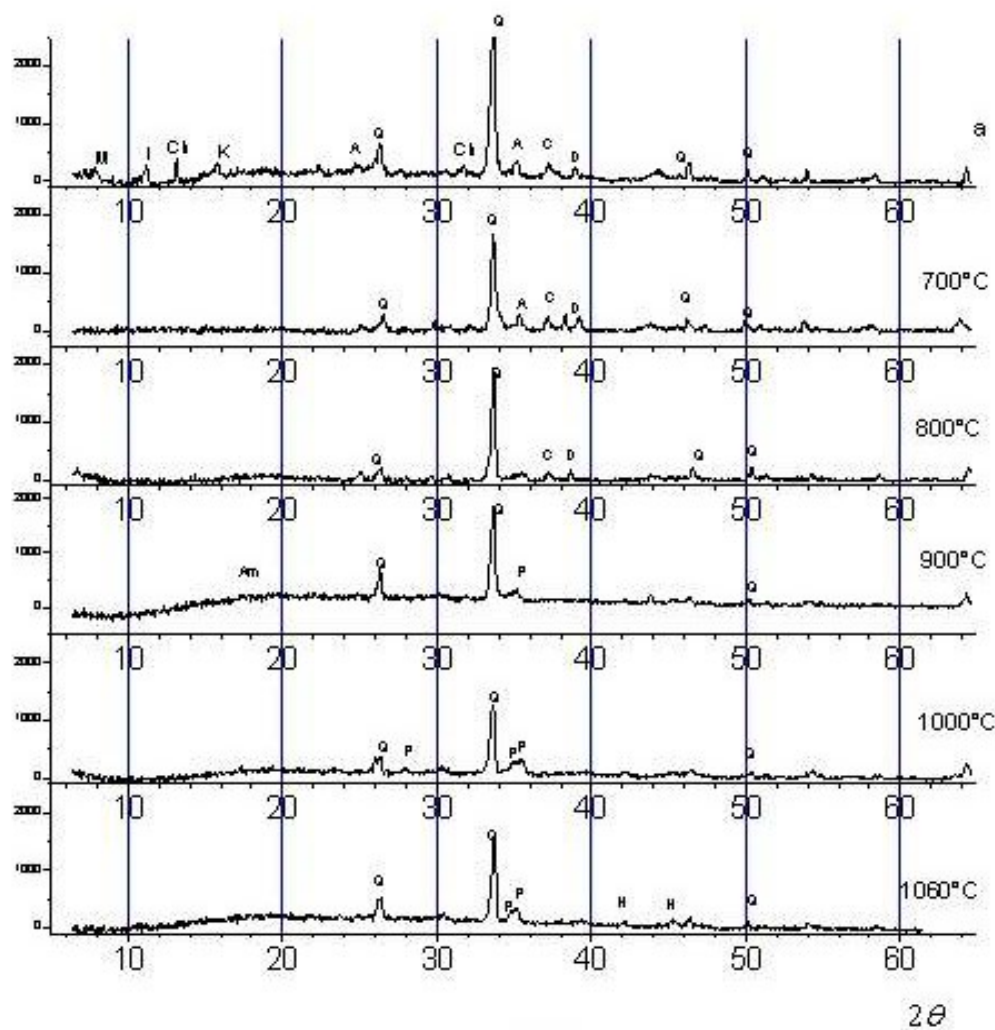


MossWin-izveštaj o fitovanju
Hi-kvadrat => 354.0506
Normalizovani hi-kvadrat => 1.4691
Ukupna površina spektra => 210189.64306397
Bazna linija => 3143560.82491536 (StD=169.5)
MAGN.+KVADR. (1) => 59.3 % ~S
MAGN.+KVADR. (1) . AMPLITUDA => 10383.35215788 (StD=328.9)
MAGN.+KVADR. (1) . IZOMERSKI POMAK IS => 0.47175093 (StD=0.00986)
MAGN.+KVADR. (1) . MAGNETIC FIELD [T] => 51.06187660 (StD=0.069)
MAGN.+KVADR. (1) . KVADR. CEPANJE QS => -0.15746627 (StD=0.019695)
MAGN.+KVADR. (1) . ŠIRINA LINIJE => 0.73609864 (StD=0.02726)
Doublet(1) => 40.7 % ~S
Doublet (1) . AMPLITUDA => 42794.70858465 (StD=989.8)
Doublet (1) . IZOMERSKI POMAK IS => 0.45334000 (StD=FIXED)
Doublet (1) . KVADR. CEPANJE QS => 0.79383814 (StD=0.02757)
Doublet (1) . ŠIRINA LINIJE => 1.00433575 (StD=0.04549)

Slika 43. Mesbaureov spektar uzorka pečenog na 1060 °C u oksidacionoj atmosferi, snimljen na niskoj temperaturi (20 K)

5.4.3. XRD analiza uzoraka pečenih u oksidacionoj atmosferi

Za uzorke pečene u dilatometru kao i za sirovinsku smešu IK2 je urađena i XRD analiza metodom difrakcije X zraka na polikristalnim uzorcima te je određen fazni sastav u funkciji temperature pečenja. Prikaz promene faznog sastava je dat na slici 44.



Slika 44. Prikaz promene faznog sastava uzoraka u funkciji temperature – termički tretman u oksidacionoj atmosferi (a-fazni sastav pre termičkog tretmana)

Obeležavanje faza: Q -kvarc, M -montmorijonit, I -ilit, Ch -hlorit, K -kaolinit, A -albit, C -kalcit, D -dolomit, P -plagioklasi, H -hematit i Am -amorfna faza

Na osnovu analize difraktograma sa slike 44 može se zaključiti da u oksidacionoj atmosferi iznad 800 °C dolazi do potpune razgradnje karbonata i glinenih minerala. Na 900 °C počinje formiranje novih kristalnih faza, kao što su plagioklasi i hematit.

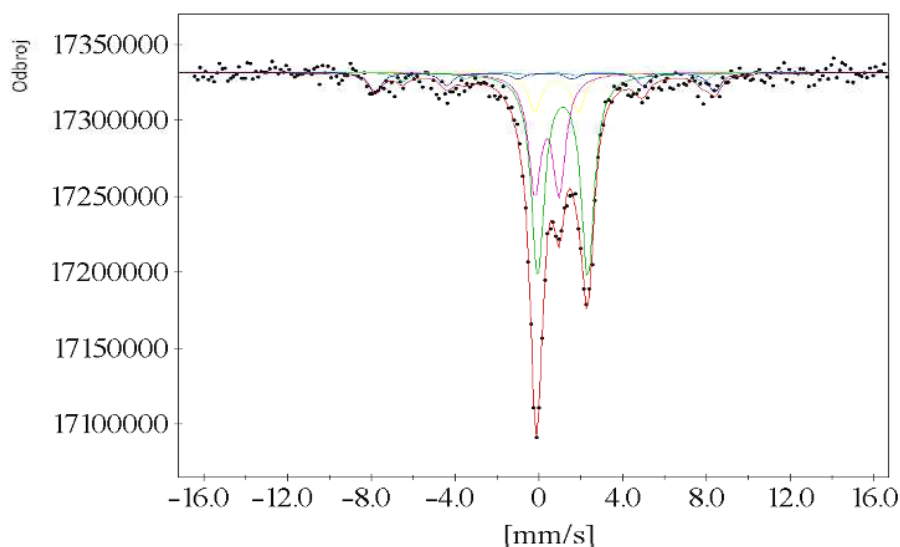
Rezultati Mesbauer analize upotpunjuju dobijene XRD rezultate. Potvrđuje se činjenica da pečenjem u oksidacionoj atmosferi najveći deo gvožđa se prevodi u hematit. Konstatuje se prisustvo plagioklasa koji su nastali na bazi CaO dobijenog razlaganjem karbonata i alumosilikata iz glinenih minerala.

5.4.4. Termički tretman u redukcionoj atmosferi

5.4.4.1. Pečenje na 700 °C

Mesbauerov spektar uzorka pečenog na 700 °C u redukcionoj atmosferi, koji je snimljen na sobnoj temperaturi, dat je na slici 45.

Na ovoj temperaturi prisutan je oblik Fe(III) čije učešće iznosi 37,3 %. Na početku pečenja njegova količina na sobnoj temperaturi je iznosila 67,7%. Najverovatnije je prvo došlo do redukcije gvožđa u oksihidroksid nano veličine (superparamagnetična komponenta), spektar snimljen na 20 K, slika 37. Gvožđe na mestima koja su karakteristična za glinene minerale je još ostalo u trovalentnom stanju. Slično tome, mikrookruženje sa Mesbauerovim parametrima $IS=1,13$ mm/s i $QS=2,5$ mm/s, koje je karakteristično za dvovalentno gvožđe u glinenim mineralima, je praktički nepromenjeno.

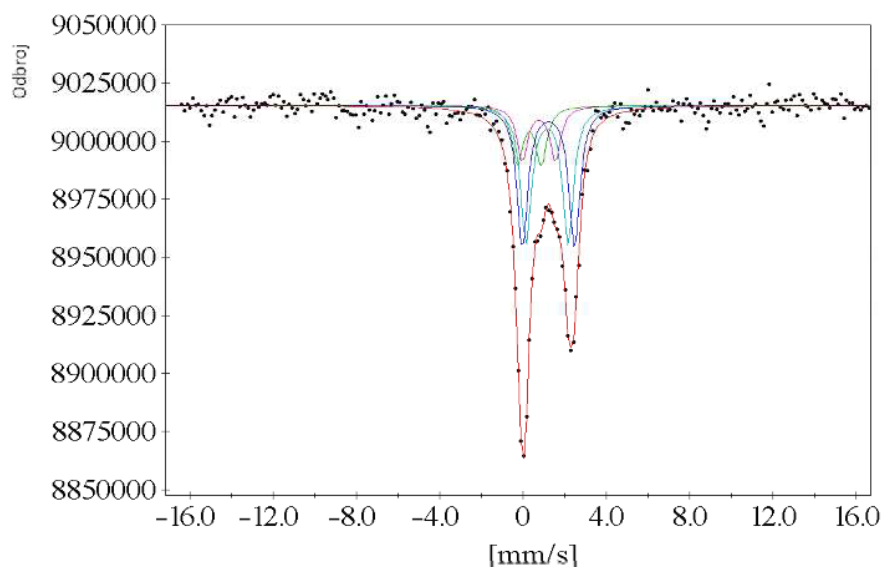


MossWin-izveštaj o fitovanju
Hi-kvadrat => 236.5075
Normalizovani hi-kvadrat => 1.0107
Ukupna površina spektra => 629355.27757707
Bazna linija => 17331231.28069750 (StD=380.5)
Magnetna (1) => 9.5 % ~S
Magnetna (1) . AMPLITUDA => 4988.54551987 (StD=591.2)
Magnetna (1) . IZOMERSKI POMAK IS => 0.30691652 (StD=0.055506)
Magnetna (1) . MAGNETIC FIELD [T] => 50.33543715 (StD=0.431)
Magnetna (1) . ŠIRINA LINIJE => 0.73172734 (StD=0.02018)
Magnetna (2) => 4.5 % ~S
Magnetna (2) . AMPLITUDA => 2334.56037849 (StD=619.67)
Magnetna (2) . IZOMERSKI POMAK IS => 0.67000000 (StD=FIXED)
Magnetna (2) . MAGNETIC FIELD [T] => 44.49381641 (StD=0.674)
Magnetna (2) . ŠIRINA LINIJE => 0.73172734 (StD=0.02018)
Dublet (1) => 48.8 % ~S
Dublet (1) . AMPLITUDA => 153487.76142186 (StD=15168.5)
Dublet (1) . IZOMERSKI POMAK IS => 1.15370141 (StD=0.02360)
Dublet (1) . KVADR. CEPANJE QS => 2.38260699 (StD=0.02270)
Dublet (1) . ŠIRINA LINIJE => 0.73172734 (StD=0.02018)
Dublet (2) => 27.8 % ~S
Dublet (2) . AMPLITUDE => 87529.93370013 (StD=2956.3)
Dublet (2) . IZOMERSKI POMAK IS => 0.40448315 (StD=0.02993)
Dublet (2) . KVADR. CEPANJE QS => 1.16049331 (StD=0.05943)
Dublet (2) . ŠIRINA LINIJE => 0.73172734 (StD=0.02018)
Dublet (3) => 9.4 % ~S
Dublet (3) . AMPLITUDA => 29721.30827634 (StD=13406.0)
Dublet (3) . IZOMERSKI POMAK IS => 0.86259917 (StD=0.10806)
Dublet (3) . KVADR. CEPANJE QS => 2.07672825 (StD=0.21749)
Dublet (3) . ŠIRINA LINIJE => 0.73172734 (StD=0.02018)

Slika 45. Mesbauerov spektar uzorka pečenog na 700 °C u redukcionoj atmosferi, snimljen na sobnoj temperaturi

5.4.4.2. Pečenje na 800 °C

Mesbauerov spektar uzorka pečenog na 800 °C u redukcionoj atmosferi, snimljen na sobnoj temperaturi dat je na slici 46.



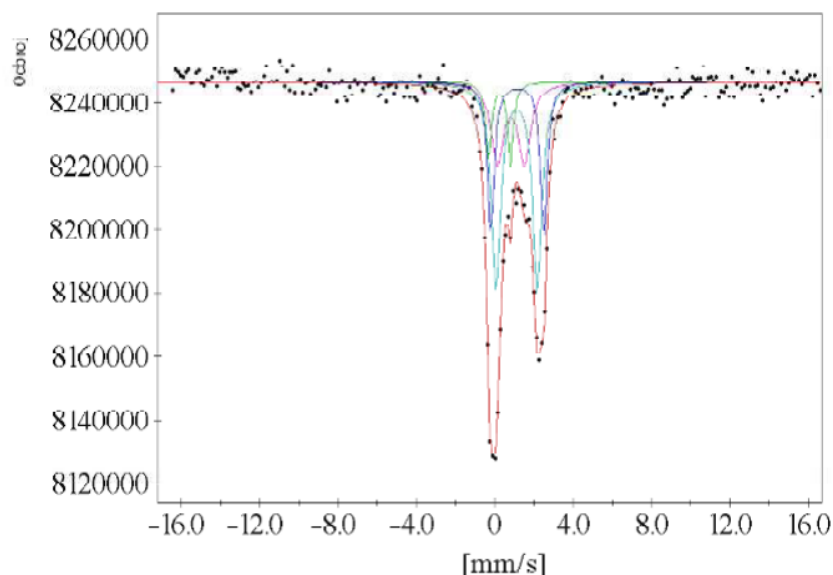
MossWin-izveštaj o fitovanju	
Hi-kvadrat =>	300.7863
Normalizovani hi-kvadrat =>	1.2691
Ukupna površina spektra =>	331337.28331270
Bazna linija =>	9015119.16544413 (StD=216.1)
Dublet (1) =>	36.4 % ~S
Dublet (1) . AMPLITUDA =>	60330.31962900 (StD=10891.5)
Dublet (1) . IZOMERSKI POMAK IS =>	1.21690822 (StD=0.02789)
Dublet (1) . KVADR. CEPANJE QS =>	2.50867239 (StD=0.06881)
Dublet (1) . ŠIRINA LINIJE =>	0.62649347 (StD=0.02232)
Dublet (2) =>	34.9 % ~S
Dublet (2) . AMPLITUDA =>	57861.24508609 (StD=9759.8)
Dublet (2) . IZOMERSKI POMAK IS =>	1.15265481 (StD=0.01808)
Dublet (2) . KVADR. CEPANJE QS =>	2.02195922 (StD=0.05999)
Dublet (2) . ŠIRINA LINIJE =>	0.62649347 (StD=0.02232)
Dublet (4) =>	14.7 % ~S
Dublet (4) . AMPLITUDA =>	24316.28258394 (StD=1877.2)
Dublet (4) . IZOMERSKI POMAK IS =>	0.30000000 (StD=FIXED)
Dublet (4) . KVADR. CEPANJE QS =>	1.14235857 (StD=0.05172)
Dublet (4) . ŠIRINA LINIJE =>	0.62649347 (StD=0.02232)
Dublet (3) =>	14.0 % ~S
Dublet (3) . AMPLITUDA =>	23160.79435730 (StD=2523.1)
Dublet (3) . IZOMERSKI POMAK IS =>	0.75488860 (StD=0.06938)
Dublet (3) . KVADR. CEPANJE QS =>	1.58463310 (StD=0.13915)
Dublet (3) . ŠIRINA LINIJE =>	0.62649347 (StD=0.02232)

Slika 46. Mesbauerov spektar uzorka pečenog na 800 °C u redukcionoj atmosferi, snimljen na sobnoj temperaturi

Na osnovu značajnog porasta vrednosti kvadropolnog cepanja gvožđa iz slojevitih silikata, može se zaključiti da je na 800 °C počeo termički kolaps rešetke glinenih minerala. Ovo je omogućilo lakše prodiranje redukujuće atmosfere u mikrookruženje gvožđa, čime se intenzivirala redukcija trovalentnog gvožđa sa 37,3% (temperatura pečenja 700 °C) na 14,7 % (temperatura pečenja 800 °C).

5.4.4.3. Pečenje na 900 °C

Mesbauerov spektar uzorka pečenog na 900 °C u redukcionoj atmosferi, koji je snimljen na sobnoj temperaturi dat je na slici 47.



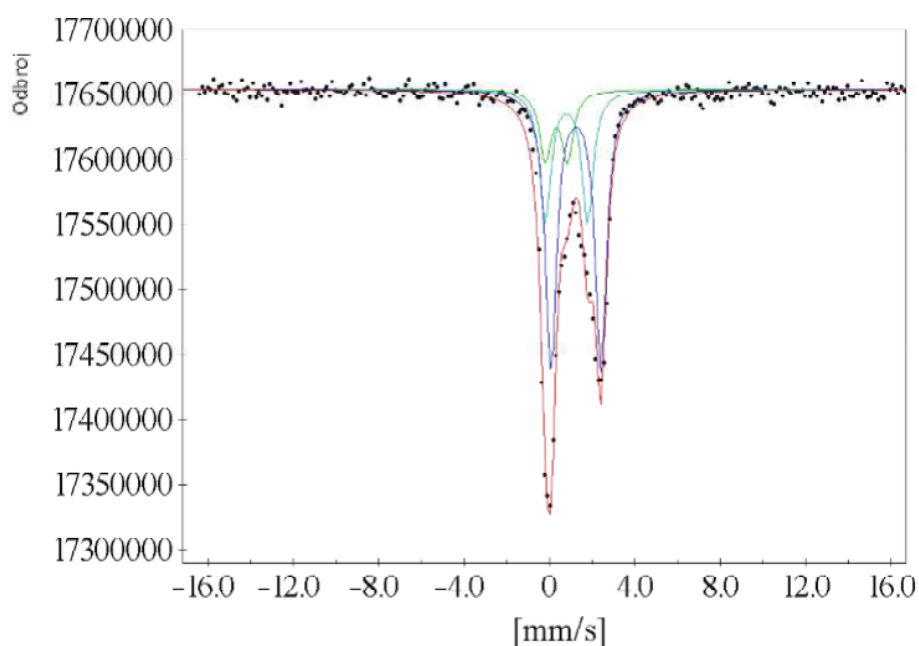
MossWin-izveštaj o fitovanju
Hi-kvadrat => 238.6036
Normalizovani hi-kvadrat => 1.0197
Ukupna površina spektra => 260259.95383706
Bazna linija => 8246122.84678603 (StD=203.4)
Dublet (1) => 23.6 % ~S
Dublet (1) . AMPLITUDA => 30686.46074271 (StD=6988.7)
Dublet (1) . IZOMERSKI POMAK IS => 1.16785940 (StD=0.01024)
Dublet (1) . KVADR. CEPANJE QS => 2.71215204 (StD=0.03884)
Dublet (1) . ŠIRINA LINIJE => 0.40173841 (StD=0.04709)
Dublet (2) => 44.3 % ~S
Dublet (2) . AMPLITUDA => 57688.37440791 (StD=8835.4)
Dublet (2) . IZOMERSKI POMAK IS => 1.13185776 (StD=0.01638)
Dublet (2) . KVADR. CEPANJE QS => 2.10671777 (StD=0.05043)
Dublet (2) . ŠIRINA LINIJE => 0.56003901 (StD=0.05029)
Dublet (3) => 10.2 % ~S
Dublet (3) . AMPLITUDA => 13214.37232103 (StD=1301.5)
Dublet (3) . IZOMERSKI POMAK IS => 0.25352932 (StD=0.016341)
Dublet (3) . KVADR. CEPANJE QS => 1.12481939 (StD=0.03205)
Dublet (3) . ŠIRINA LINIJE => 0.31871428 (StD=FIXED)
Dublet (4) => 21.9 % ~S
Dublet (4) . AMPLITUDA => 28540.76944686 (StD=5058.2)
Dublet (4) . IZOMERSKI POMAK IS => 0.83683781 (StD=0.05763)
Dublet (4) . KVADR. CEPANJE QS => 1.37591996 (StD=0.10107)
Dublet (4) . ŠIRINA LINIJE => 0.72909138 (StD=0.09153)

Slika 47. Mesbauerov spektar uzorka pečenog na 900 °C u redukcionoj atmosferi, snimljen na sobnoj temperaturi

Nastavljen je trend dalje redukcije preostale količine trovalentnog gvožđa, dok količina gvožđa koje ima mikrookruženje sa sledećim Mesbauerovim parametrima: izomerski pomak (IS=1,13) i kvadropolno cepanje (QS=2,1), je porasla u odnosu na prethodnu temperaturu pečenja (800°C).

5.4.4.4. Pečenje na 1000 °C

Mesbauerov spektar uzorka pečenog na 1000 °C u redukcionoj atmosferi, koji je snimljen na sobnoj temperaturi dat je na slici 48. Još uvek je prisutno Fe(III), a mikrookruženja Fe(II) se mogu povezati sa prelaznim stanjem iz nekristalno u novonastajuće kristalne oblasti mikrostrukture.

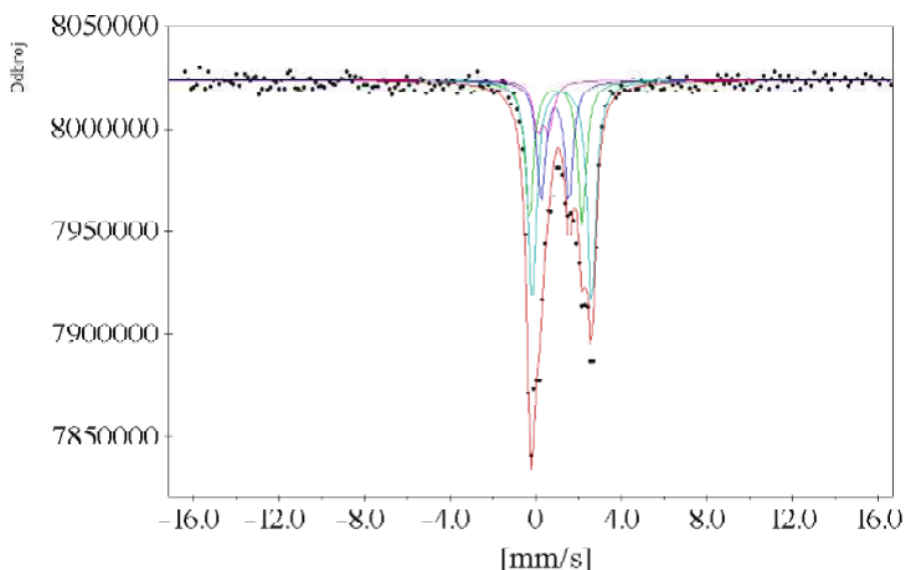


MossWin-izveštaj o fitovanju
Hi-kvadrat => 710.9293
Normalizovani hi-kvadrat => 2.9746
Ukupna površina spektra => 731898.05548642
Bazna linija => 17653264.06126220 (StD=298.3)
Dublet (1) => 58.0 % ~S
Dublet (1) . AMPLITUDA => 212122.03398238 (StD=4818.6)
Dublet (1) . IZOMERSKI POMAK IS => 1.23868954 (StD=0.00688)
Dublet (1) . KVADR. CEPANJE QS => 2.33908440 (StD=0.00768)
Dublet (1) . ŠIRINA LINIJE => 0.63054496 (StD=0.01053)
Dublet (2) => 27.5 % ~S
Dublet (2) . AMPLITUDA => 100613.09690708 (StD=3537.0)
Dublet (2) . IZOMERSKI POMAK IS => 0.79543684 (StD=0.01289)
Dublet (2) . KVADR. CEPANJE QS => 1.98021360 (StD=0.02463)
Dublet (2) . ŠIRINA LINIJE => 0.63054496 (StD=0.01053)
Dublet (3) => 14.5 % ~S
Dublet (3) . AMPLITUDA => 53213.89685373 (StD=2361.6)
Dublet (3) . IZOMERSKI POMAK IS => 0.32379322 (StD=0.01518)
Dublet (3) . KVADR. CEPANJE QS => 1.03692639 (StD=0.02990)
Dublet (3) . ŠIRINA LINIJE => 0.63054496 (StD=0.01053)

Slika 48. Mesbauer spektar uzorka pečenog na 1000 °C, u redukcionoj atmosferi, snimljen na sobnoj temperaturi

5.4.4.5. Pečenje na 1060 °C

Mesbauerov spektar uzorka pečenog na 1060 °C u redukcionoj atmosferi, koji je snimljen na sobnoj temperaturi dat je na slici 49.



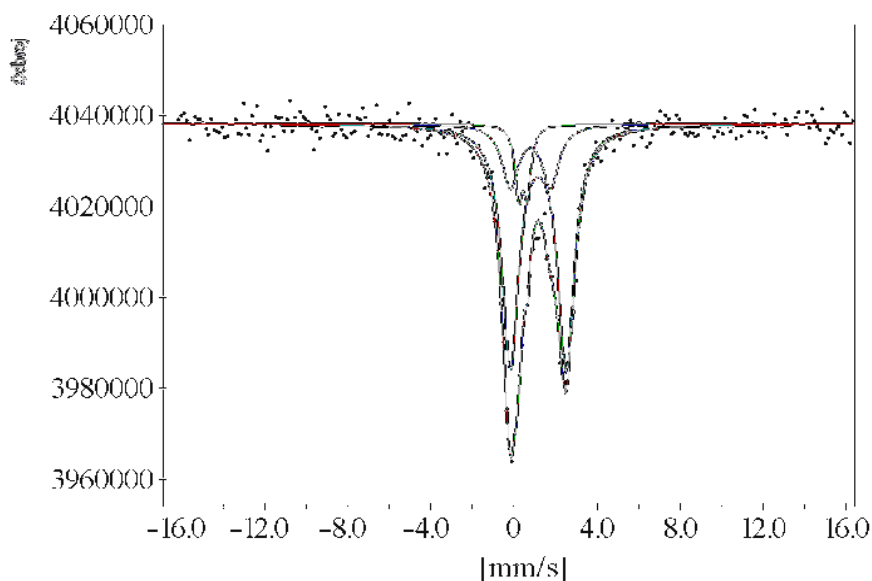
MossWin-izveštaj o fitovanju
Hi-kvadrat => 741.9875
Normalizovani hi-kvadrat => 3.1307
Ukupna površina spektra => 381283.78374826
Bazna linija => 8022642.25694478 (StD=Unknown)
Dublet (1) => 22.4 % ~S
Dublet (1) . AMPLITUDA => 42702.60542034 (StD=Unknown)
Dublet (1) . IZOMERSKI POMAK IS => 0.89784650 (StD=Unknown)
Dublet (1) . KVADR. CEPANJE QS => 1.29972355 (StD=Unknown)
Dublet (1) . ŠIRINA LINIJE => 0.46061855 (StD=Unknown)
Dublet (3) => 42.3 % ~S
Dublet (3) . AMPLITUDA => 80639.25150952 (StD=Unknown)
Dublet (3) . IZOMERSKI POMAK IS => 1.22356320 (StD=Unknown)
Dublet (3) . KVADR. CEPANJE QS => 2.77518540 (StD=Unknown)
Dublet (3) . ŠIRINA LINIJE => 0.46061855 (StD=Unknown)
Dublet (2) => 26.5 % ~S
Dublet (2) . AMPLITUDA => 50486.96421331 (StD=Unknown)
Dublet (2) . IZOMERSKI POMAK IS => 0.92880271 (StD=Unknown)
Dublet (2) . KVADR. CEPANJE QS => 2.47196353 (StD=Unknown)
Dublet (2) . ŠIRINA LINIJE => 0.46061855 (StD=Unknown)
Dublet (4) => 8.8 % ~S
Dublet (4) . AMPLITUDA => 16813.07073094 (StD=Unknown)
Dublet (4) . IZOMERSKI POMAK IS => 0.35000000 (StD=FIXED)
Dublet (4) . KVADR. CEPANJE QS => 0.51141042 (StD=Unknown)
Dublet (4) . ŠIRINA LINIJE => 0.46061855 (StD=Unknown)

Slika 49. Mesbauerov spektar uzorka pečenog na 1060 °C u redukcionoj atmosferi, snimljen na sobnoj temperaturi

Analiza spektra pokazuje da posle pečenja na ovoj temperaturi zaostaje količina od 8,8 % gvožđa u trovalentnom stanju. Količina komponente sa Mesbauerovim parametrima (IS=1,24 i QS=2,34) se smanjila na polovinu. Mikrookruženje Fe(II) stanja po Mesbauerovim parametrima

može se vezati za plagioklase (IS=0,9 i QS=1,54), olivin (IS=1,23 i QS=2,74) i augit (IS=0,91 i QS=2,5), što je delimično potvrđeno i XRD analizom.

Radi kontrole prisustva superparamagnetične komponente, snimljen je i Mesbauerov spektar ovog uzorka na temperaturi od 20 K (slika 50). Spektar pokazuje da u sistemu nema superparamagnetične komponente (nije identifikovan sekstet karakterističan za prisustvo magnetnih oksida) (Long, 1984) što znači da su prethodne analize bile korektne.

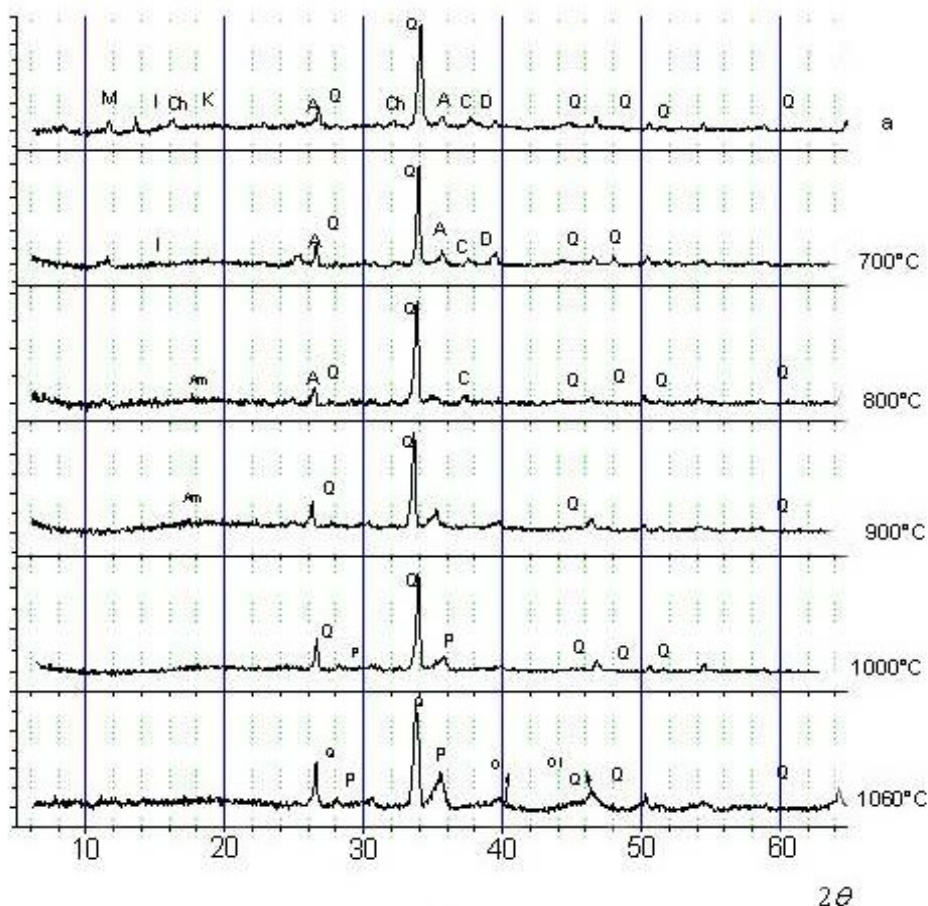


MossWin-izveštaj o fitovanju
Hi-kvadrat => 282.6802
Normalizovani hi-kvadrat => 1.208
Ukupna površina spektra => 213477.13944499
Bazna linija => 4037866.53534343 (StD=156.3)
Dublet (1) => 8.1 % ~S
Dublet (1) . AMPLITUDA => 8674.98719327 (StD=4948.1)
Dublet (1) . IZOMERSKI POMAK IS => 1.22915213 (StD=0.03376)
Dublet (1) . KVADR. CEPANJE QS => 3.33403539 (StD=0.0767)
Dublet (1) . LINE WIDTH => 0.42070999 (StD=0.13646)
Dublet (2) => 67.9 % ~S
Dublet (2) . AMPLITUDA => 72473.60030162 (StD=8051.6)
Dublet (2) . IZOMERSKI POMAK IS => 1.17858598 (StD=0.01286)
Dublet (2) . KVADR. CEPANJE => 2.52811973 (StD=0.07701)
Dublet (2) . ŠIRINA LINIJE => 0.89321499 (StD=0.06409)
Dublet (4) => 8.9 % ~S
Dublet (4) . AMPLITUDA => 9537.27825057 (StD=4973.4)
Dublet (4) . IZOMERSKI POMAK IS => 1.06710013 (StD=0.03861)
Dublet (4) . KVADR. CEPANJE => 1.38782091 (StD=0.09744)
Dublet (4) . ŠIRINA LINIJE => 0.53237403 (StD=0.20463)
Dublet (3) => 15.0 % ~S
Dublet (3) . AMPLITUDA => 16052.70397701 (StD=2520.5)
Dublet (3) . IZOMERSKI POMAK IS => 0.35451000 (StD=FIXED)
Dublet (3) . KVADR. CEPANJE => 0.93065196 (StD=0.13516)
Dublet (3) . ŠIRINA LINIJE => 0.87424360 (StD=0.20509)

Slika 50. Mesbauerov spektar uzorka pečenog na 1060 °C u redukcionoj atmosferi, snimljen na 20 K

5.4.5. XRD analiza uzoraka pečenih u redukcionoj

Fazni sastav pečenih sistema u redukcionoj atmosferi je takođe određen pomoću XRD metode. Rendgenogrami dobijeni na različitim temperaturama pečenja dati su na slici 51 integralno sa rentgenogramom suvog proizvoda. Na osnovu njihove analize se može zaključiti da se većina glinenih minerala razložila do 700 °C, izuzev ilita, a da formiranje plagioklasa počinje od 900 °C. Prisustvo ove kristalne faze raste sa porastom temperature pečenja. Može se, takođe, identifikovati prisustvo značajne količine amorfne faze, posebno na temperaturama od 800 °C i 900 °C (oblast $2\theta = 12 - 20^\circ$). Kalcit i dolomit se u potpunosti razlažu do 900 °C. U uzorcima pečenih na 1060 °C pojavljuje se i olivin.



Slika 51. Prikaz promene faznog sastava uzoraka u funkciji temperature – termički tretman u redukcionoj atmosferi: a - fazni sastav pre termičkog tretmana
Q - kvarc, M - montmorijonit, I - ilit, Ch - hlorit, K - kaolin, A - albit, C - kalcit, D - dolomit, P - plagioklasi

6. DISKUSIJA

Proizvodnja opekarskih elemenata je jedna od najstarijih čovekovih aktivnosti, ipak prostora za naučnu interpretaciju fenomena vezanih za termički tretman ovih produkata još uvek postoji. S obzirom da je raznolikost u pogledu mineraloškog sastava pojedinih ležišta jako velika, sva istraživanja na ovim multikomponentnim sistemima vezana za rasvetljavanje promena faznog sastava, mikrostrukture i fizičkih osobina u termičkom tretmanu je od velike koristi. Konvencionalni načini pečenja podrazumevaju termičke tretmane u oksidacionoj atmosferi. Tu postoji relativno solidan broj radova koji opisuju spomenute promene. Neki se bave definisanjem promena faznog sastava kod glina različitog mineraloškog sastava (Dondi i sar., 1999; Stracera i sar., 1997; Frejburg i Švarc, 2007), dok drugi su usmereni prvenstveno na sirovinske kompozite sa umerenim sadržajem karbonata. (Peters i Iberg, 1978; Mumentaler i sar., 1995; Brešlmajr i Trojer, 1971; Bajkara, 1997; Bajkara i Štegmiller, 1999; Karetero i sar., 2002). Međutim, pečenje u redukcionoj atmosferi je neopravdano zanemareno te postoji veoma skroman broj radova publikovanih na ovu temu (Ratosi i Pontikes, 2010a).

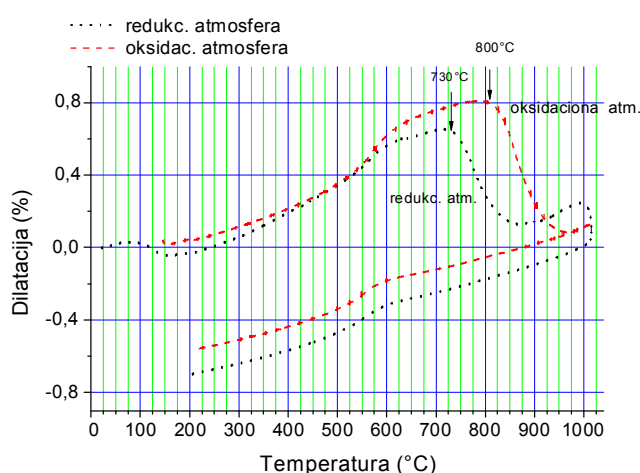
Istraživanja koja su opisana u ovom radu imala su za cilj da definišu uticaj redukcionog atmosfere pečenja na formiranje mikrostrukture i finalne osobine keramičkog crepa na bazi kanjiške gline ilitsko-karbonatnog karaktera. Tražio se odgovor na mogućnost boljeg vezivanja zemnoalkalnih oksida, nastalih razgradnjom karbonata, sa alumosilikatima nastalih tokom termičke obrade glinenih minerala. Važan segment istraživanja je bio i utvrđivanje mikrokruženja gvožđa u funkciji temperature pečenja i određivanje valence gvožđa i faza u koje ono ulazi.

U prvom delu istraživanja karakterizacijom sirovinskih komponenata i industrijske sirovinske smeše, koja se koristi za proizvodnju glinenih crepova u „Potisje-Kanjiža“ a.d., određen je fazni i granulometrijski sastav istih. Kvantitativna analiza difraktograma je dala sledeći polazni sastav: 26 mas. % kvarca, 18 mas. % feldspata, 3 mas. % kalcita, 5 % dolomita, 13 mas. % montmorijonita, 19 mas. % ilita/kaolinita i 16 mas. % hlorita. (tabela 6) Slični fazni sastavi su identifikovani i ranije za kanjiško ležište gline (Reček i Ranogajec, 2008). Po ovim rezultatima, kanjiško ležište spada u grupu karbonatnih glina. Mineraloški sastav sirovinskih mešavina na bazi žute (kvarcno-karbonatne gline) i plave gline (ilitsko/montmorijonitske gline) je dao širok dijapazon formiranja sistema. Termički tretman ovih mešavina u oksidacionoj i redukcionoj atmosferi dao je informacije o važnosti sadržaja karbonata, kao neizbežne prisutne

komponente u sirovini. Utvrđeno je, da ukoliko ukupni sadržaj karbonata u sirovinskoj smeši prelazi 21 mas.% (sistem K6) onda redukciona atmosfera gubi svoj pozitivni efekat. Sa druge strane, manji sadržaj ukupnih karbonata (10,66 mas.%, sistem K1) dovodi do deformacija i delimičnog naduvavanja uzoraka na temperaturi pečenja od 1040°C. Ovo je u saglasnosti sa rezultatima Ševalji-a (1976) koji je pokazao da Ca u karbonatnim glinama igra dominantnu ulogu u formiranju novih faza i u velikoj meri utiče na osobine krajnjeg proizvoda.

Kroz dobijene rezultate ove disertacije je pokazano da se fizičke karakteristike laboratorijskih opekarskih uzoraka (tabela 7) mogu poboljšati pečenjem u redukcionoj atmosferi. Poseban akcenat je stavljen na vrednosti apsorpcije vode i koeficijenta impregnacije koje su vrednosti smanjene promenom atmosfere pečenja. Za dalja istraživanja i za industrijsku probu izabrana je mešavina od 20 mas.% žute i 80 mas.% plave gline (IK2).

Dilatometrijska analiza formiranih sirovinskih mešavina (laboratorijski uzorci) ukazala je na jednu važnu pojavu vezanu za redukcionu atmosferu. Dehidroksilacija glinenih minerala se dešava na nižoj temperaturi u odnosu na oksidacionu atmosferu. Ovo prati skupljanje sistema, što su pokazale sve projektovane mešavine, nezavisno od sadržaja karbonata (slika 18 i slika 52). Sličan fenomen je opisao Pontikes sa saradnicima (2009) u istraživanju mogućnosti dobijanja sinterovane keramike na bazi nusproizvoda iz Bayerovog postupka. Oni su kao redukciono sredstvo koristili H₂.



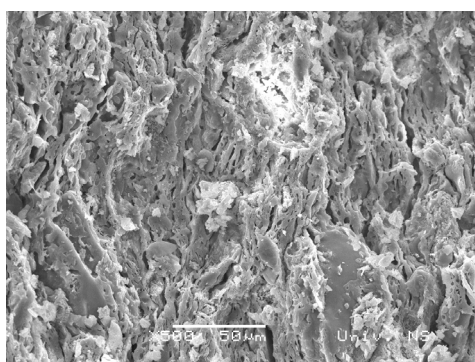
Slika 52. Uporedni prikaz ponašanja industrijske mešavine IK2 u funkciji kvaliteta atmosfere pečenja

Na osnovu difraktograma je utvrđeno da se tečna faza pri pečenju u redukcionoj atmosferi ranije javlja (od 800 do 900°C, slika 51) u odnosu na pečenje u oksidacionoj atmosferi

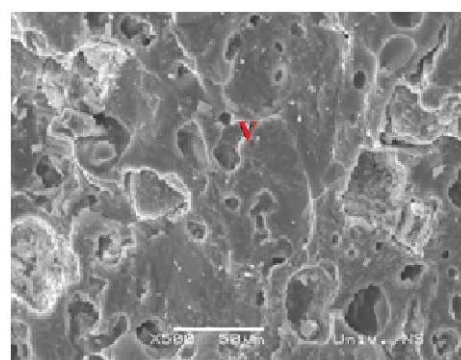
(900°C, slika 44). Ovo istovremeno ukazuje na to da se u redukcionoj atmosferi glineni minerali ranije razgrađuju. Pored toga, intenzivnija je i denzifikacija u redukcionoj atmosferi pečenja, što su nedvosmisleno pokazali rezultati dilatometrijske analize i SEM snimci (Rekecki i sar., 2013; Rekecki i sar., 2014). Veće skupljanje i jača konsolidacija u redukcionoj atmosferi je povezana sa intenzivnijom vitrifikacijom.

Dobijeni rezultati ispitivanja mikrostrukture (SEM / EDS, slika 29 sa pratećim EDX rezultatima) potvrđuju ranije uočen problem vezan za pečenje u oksidacionoj atmosferi. Naime, CaO zrna koja zaostaju posle dekompozicije karbonata nisu zadovoljavajući kvašena tečnom fazom iz glinenih minerala (Rekecki, 2003; Rekecki i Ranogajec, 2008). Istovremeno, rezultati ukazuju da prisustvo Si/Al u zrnu je daleko manje od očekivanog. Međutim, ovo nije slučaj kod uzoraka pečenih u redukcionoj atmosferi. U ovom procesu pečenja u mnogo većoj meri dolazi do prevođenja CaO u alumosilikate (slike 30, 31, prateći EDX rezultati). Do istog zaključka se došlo XRD analizom: pikovi koji odgovaraju plagioklasu su veći na difraktogramu uzorka pečenog u redukcionoj atmosferi.

Ratosi i Pontikes (2010ab) su u svom radu izneli činjenicu da na 1050 °C redukciona atmosfera dovodi do stvaranja veće količine anortita nego u slučaju oksidacione atmosfere. U našem slučaju, XRD pikovi plagioklasa (slike 44 i 51) ukazuju na činjenicu da do ovog fenomena dolazi već na temperaturi od 900 °C. Hauk i dr. (1992) ukazuju na mogućnost da pečenjem u redukcionoj atmosferi dolazi do bolje integracije ostataka karbonata u silikatnu matricu.



Slika 53. Tipičan izgled mikrostrukture, oksidaciona atmosfera, pečenje na 1060°C, uvećanje x500



Slika 54. Izgled mikrostrukture, redukciona atmosfera, pečenje na 1060°C, V -vitrifikovana oblast, uvećanje x500

Sudeći po SEM snimku (slika 27) kristali novonastale faze porasli su do veličine od 3-12,5 µm. Druga, veoma važna razlika u mikrostrukтури sistema pečenog u oksidacionoj i

redukcionalnoj atmosferi je u strukturi pora. Za oksidacionu atmosferu su karakteristične više povezane - kanalne pore, čiji se prečnici kreću od 0,6-1,25 μm (slika 23). Nasuprot ovome, u redukcionalnoj atmosferi staklasta faza prekida ovu povezanost i nastaje veći udeo izolovanih, zatvorenih pora (slika 26). Uporedni prikaz stepena vitrifikacije sistema pečenih u oksidacionoj i redukcionalnoj atmosferi dat je na slici 53 i 54. Staklasta faza prekida značajan deo kanalnih pora pretvorivši ih u izolovane pore. Vitrifikovana oblast je obeležana sa „V“. Veličina ovih pora se kreće u intervalu od 2,5-12,5 μm . Metoda živine porozimetrije je potvrdila prethodni rezultat: kumulativna zapremina pora za sistem pečen u redukcionalnoj atmosferi iznosila je 130 mm^3/g , dok u oksidacionoj atmosferi 180 mm^3/g (slika 21) Mogućnost zatvaranja dela otvorenih pora su utvrdili i Rathossi i saradnici (2010ab) na osnovu istraživanja na glinama sa Peloponesosa urađenih pomoću SEM-a.

Postavlja se pitanje, na koji način i kvantitativno do koje mere može ova mikrostruktura da poboljša makro osobine industrijskog proizvoda? U tabeli 14 su date najvažnije karakteristike industrijski proizvedenog uzoraka IK2 pečenog u oksidacionoj i redukcionalnoj atmosferi.

Tabela 14. Prosečne vrednosti fizičkih i mehaničkih osobina, presovanih crepova nakon pečenja

	%CO	Apsorb. vode SRPS EN (mas.%)	Apsorb. vode vakuumiranjem, DIN, (mas.%)	Ukupna poroznost, živina porozimetrija (%)	T vrednost*, DIN	Broj ciklusa smrzavanja/ otapanja	Nosivost, (metoda 3 tačke)
Višak kiseonika	0	11.9 \pm 0.1	16.1 \pm 0.1	33.3	0.75 \pm 0.01	5	2.1 \pm 0.1
Redukciona atm.	5	6.6 \pm 0.1	11.7 \pm 0.1	20.4	0.57 \pm 0.01	25	2.3 \pm 0.1

Numeričke vrednosti navedenih parametara (tabela 14) ukazuju na poboljšane osobine uzoraka (smanjena poroznost, bolja mrazootpornost i nosivost) pečenih u redukcionalnoj atmosferi u odnosu na one dobijenih na konvencionalan način termičkog tretmana u oksidacionoj atmosferi. Za manju ukupnu poroznost i manju otvorenu poroznost (apsorbcija vode) odgovorna je gore spomenuta vitrifikacija, koja je dovela do penetriranja tečne faze u pore manjeg prečnika i zatvaranja dela povezanih pora. Promene u veličini i raspodeli veličine pora, odnosno u smanjenju vrednosti kumulativne zapremine pora i smanjenje vrednosti ukupne i otvorene poroznosti, direktno je uticalo na porast vrednosti mrazootpornost sistema. Slični zaključci se

moгу naći u literaturi u kojoj je veza strukture pora sa otpornošću na mraz definisana na istovetan način kao u ovoj disertaciji (Franke i Bentrup, 1993; Rajmondo (*Raimondo*) i sar., 2009; Mag (*Maage*), 1990ab; Ducman i sar., 2011).

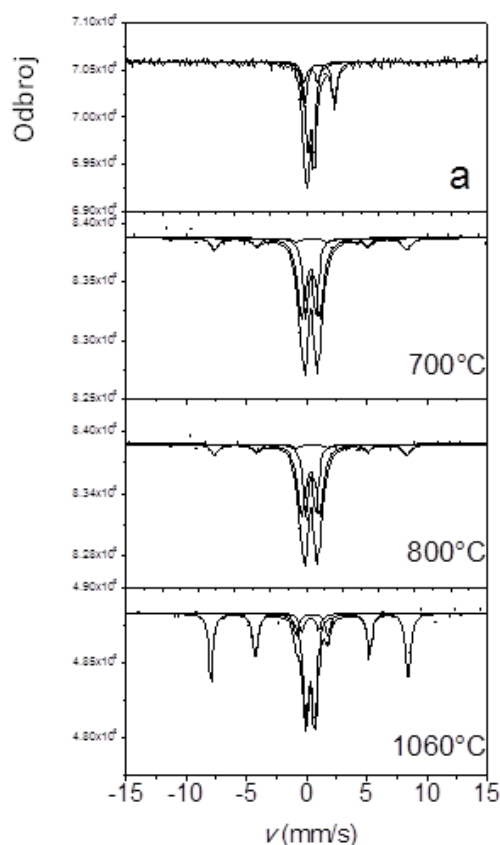
XPS analiza, kao površinska metoda je bila korisna u identifikaciji reoksidacije površinskog dela. Metoda je korišćena za ispitivanje industrijskih uzoraka, ali nije mogla tačno da utvrdi odnos Fe^{2+}/Fe^{3+} , iz razloga što brzo hlađenje nakon pečenja je reoksidisalo Fe^{2+} . Ovakva jedna pojava je veoma važna sa stanovišta definisanja adekvatne brzine hlađenja te se ona može koristiti u kontroli kvaliteta brzine hlađenja tokom termičkog tretmana u redukcionoj atmosferi.

Rendgenostrukturnu analizu industrijskih uzoraka su upotpunili XRD rezultati dobijeni na uzorcima pečenim u dilatometru. Pojava kristalnih faza, kao što su hematit i plagioklas, bila je karakteristična za oksidacionu atmosferu (slika 34). U redukcionoj atmosferi, u uzorcima pečenim u dilatometru registrovana je pojava magnetita samo na temperaturi pečenja od 700 °C, dok je prisustvo plagioklasa potvrđeno na temperaturama pečenja počev od 900 °C. Mesbauerovi spektri industrijskih uzoraka su potvrdili prisustvo hematita kod oksidacione atmosfere i magnetita kod redukcionne atmosfere (Slika 35 i tabela 13) Prisustvo hematita, koji rastvaranjem u tečnoj fazi daje lepu crvenu boju pečenim proizvodima, potvrđeno je i od strane drugih autora (Vagner i Vagner, 2004; Hojsler, 2004; Nodaria i sar., 2007). Promene crvene boje industrijskog uzorka u braon boju može se pripisati prisustvu faze magnetita koji je nastao tokom pečenja proizvoda u redukcionoj atmosferi (slika 20, test-3 uzorak). Prisustvo ove faze je jednoznačno potvrđeno rezultatima Mesbauerove spektroskopije (slika 35 i tabela 13).

U cilju objašnjavanja najvažnijih fenomena koji dovode do stvaranja mikrostrukture crepa tokom pečenja u redukcionoj atmosferi, nametnula se potreba upoznavanja promena na nivou mikrokruženja gvožđa u funkciji temperature pečenja. Mesbauerov spektar sirovinske mešavine (slike 36. i 37.) ukazuje na prisustvo superparamagnetičnog gvožđa(III)-oksidohidroksida nano veličine u glinenim mineralima (Mesbaurovi spektri snimljeni na niskim temperaturama), (Long, 1984; Koen (*Cohen*), 1976; Kuzman (*Kuzmann*) i sar., 2003; Grinvud (*Greenwood*) i Gib (*Gibb*), 1971). U slučaju analizirane sirovinske smeše IK2, količina superparamagnetičnog gvožđa(III) iznosila je 25%. Količina gvožđa (II) je bila 24 % i nalazila se u glinenim mineralima. Preostali deo Fe(III), u količini od 51,3 %, nalazio se takođe u glinenim mineralima. (slika 37).

Termički tretirani uzorak u oksidacionoj atmosferi na 700 °C je dao spektar koji pokazuje da je sva količina gvožđa bila prisutna u Fe(III) stanju. Iz Mesbauerovih spektara „očitavaju“ se

parametri karakteristični za hematit, ali količina gvožđa sa mikrookruženjem koje ono ima u ovom mineralu, iznosilo je samo 13 %. Svi ostali parametri (izomerski pomak, IS i kvadropolno cepanje, QS) mogu se povezati za metastabilno stanje rešetke glinenih minerala koja je na toj temperaturi u fazi raspadanja. Autori Murad i Vagner, 1998; Vagner i Vagner, 2004 i Hojsler, 2004 iznose, da porast izomerskog pomaka, a posebno kvadropolnog cepanja, je rezultat dehidroksilacije glinenih minerala. Kod uzoraka pečenih na 800 °C uočeno je povećanje količine hematita u odnosu na količinu dobijenu na 700 °C koja iznosi 13 %. Temperatura od 1060°C vodila je do porasta količine hematita i ona je iznosi 51,5 %. Poboľšana je i sredenost mikrookruženja gvožđa u odnosu na niže korišćene temperature tokom termičkog tretmana. To jest, izomerski pomak (IS) dubleta (1) je smanjen sa 0,31 na 0,29, kao i kvadropolno cepanje (QS) sa 0,923 na 0,72 (slika 41 i 42). Ilustracija najznačajnijih promena Mesbaurovih parametara u funkciji temperaturi data je na slici 55 i u tabeli 15.



Slika 55. Mesbauerovi spektri snimljeni na sobnoj temperaturi, sirovinske mešavine (a) i spektri uzoraka pečenih u oksidacionoj atmosferi (temperature: 700, 800 i 1060 °C)

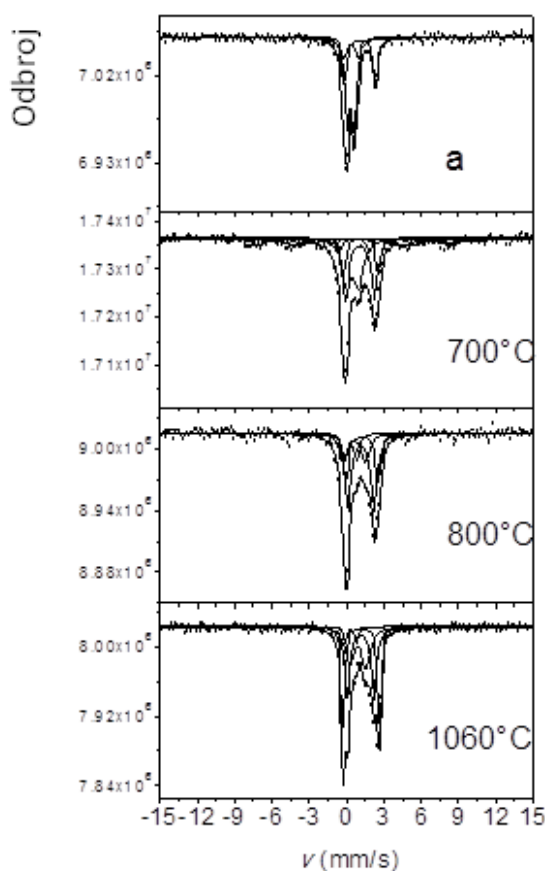
Upoređivanjem spektara uzoraka pečenih na 1060 ° u oksidacionoj atmosferi, snimljenih na sobnoj i na niskoj temperaturi od 20 K (slike 42 i 43), dolazi se do zaključka da postoji razlika jedino u količini hematita (51,5% i 59,3%). Realnija je vrednost dobijena na niskoj temperaturi (20 K), što znači da preko 59% gvožđa od ukupne količine gvožđa pečenjem na temperaturi od 1060 °C prelazi u hematit. Po Mesbauerovim parametrima, 40,7% je prešlo u staklastu fazu. Realno gledano, samo ova dva mikrokruženja egzistiraju u slučaju oksidacione atmosfere pečenja, dok je celokupna količina gvožđa trovalentna. Do sličnih rezultata su došli i Nodaria i sar. (2007) ispitujući ilitno/hloritne gline. Oni su našli da Fe^{3+} sa jedne strane ulazi u tečnu fazu, a sa druge strane se dobija hematit. Ratosi i Pontikes (2010ab) iznose da u oksidacionoj atmosferi količina hematita raste sa povećanjem temperature. U slučaju termičkog tretmana u oksidacionoj atmosferi, u slojevitim silikatima (glineni minerali, hlorit, liskuni) na temperaturama višim od 450 °C, po Nodaria i sar. (2007), dolazi do oksidacije i prelaska celokupnog gvožđa u trovalentno stanje nezavisno od količine gvožđa u Fe^{2+} stanju koja se nalazi u početnoj sirovini. U slučaju oksidacione atmosfere, nakon dekompozicije karbonata brzo dolazi do formiranja Ca-alumosilikata, bez pojave znatnije količine tečne faze (Nodaria i sar. 2007). U ovom procesu gvožđe se postepeno osloboda iz deformisanih paramagnetičnih položaja da bi doprinelo postepenom rastu kristala hematita. Razgradnja ilita itekako utiče na količinu magnetne komponente u sistemu. Potpuna razgradnja ilita se završava iznad 900 °C. Nastaje tečna faza na 950 °C što su autori potvrdili rezultima XRD i dilatometrijske analize. Kako se gvožđe osloboda, tečna faza se najverovatnije zasićuje gvožđem, što doprinosi povećavanju količine hematita, tj. magnetne komponente (Nodaria i sar., 2007). Ovo u velikoj meri važi i za sistem IK2 analiziran u ovom radu, samo do ove promene dolazi ispod 900 °C, pri čemu količina hematita skokovito je porasla (slike 40, 41 i 42).

Tabela 15. Mesbauerovi parametri za uzorke pečene u oksidacionoj atmosferi na osnovu slike 55

Suvi uzorak - snimanje na sobnoj temp.	Uzorak pečen na 700°C - snimanje na sobnoj temp.	Uzorak pečen na 800°C - snimanje na sobnoj temp.	Uzorak pečen na 1060°C - snimanje na sobnoj temp.
Hi-kvadrat => 215.2437	Hi-kvadrat => 270.1082	Hi-kvadrat => 232.4797	Hi-kvadrat => 301.7533
Normalizovani hi-kvadrat => 0.9082	Normalizovani hi-kvadrat => 1.1349	Normalizovani hi-kvadrat => 0.9809	Normalizovani hi-kvadrat => 1.2679
Ukupna površina spektra => 224191.93288024	Ukupna površina spektra => 336867.23842041	Ukupna površina spektra => 60453.34145317	Ukupna površina spektra => 260269.41787331
Bazna linija => 7058545.5603(StD=0.001)	Bazna linija => 7694696.14467550 (StD=228.9)	Bazna linija => 1387704.44550(StD=121.4)	Bazna linija => 4882959.171844 (StD=181.6)
Dublet (1) => 31.9 % ~S	Dublet (1) => 59.6 % ~S	Dublet (1) => 2.8 % ~S	Dublet (1) => 42.0 % ~S
Dublet (1) . IZOMERSKI POMAK IS => 1.09	Dublet (1) . IZOMERSKI POMAK IS => 0.37 (StD=0.00510)	Dublet (1) . IZOMERSKI POMAK IS => 1.23 (StD=0.02342)	Dublet (1) . IZOMERSKI POMAK IS => 0.29 (StD=0.005562)
Dublet (1) . KVADR. CEPANJE => 2.54	Dublet (1) . KVADR. CEPANJE => 1.08 (StD=0.02526)	Dublet (1) . KVADR. CEPANJE => 3.83 (StD=0.0421)	Dublet (1) . KVADR. CEPANJE => 0.72 (StD=0.01109)
Dublet (4) => 53.5 % ~S	Magn+Kvadr (1) => 13.0 % ~S	Dublet (2) => 75.2 % ~S	Magn+Kvadr (1) => 51.5 % ~S
Dublet (4) . IZOMERSKI POMAK IS => 0.35142643	Magn+Kvadr (1) . IZOMERSKI POMAK IS => 0.34446506 (StD=0.03422)	Dublet (2) IZOMERSKI POMAK IS => 0.37692031 (StD=0.01597)	Mixed M+Q (1) . ISOMER SHIFT => 0.36743593 (StD=0.00587)
Dublet (4) . KVADR. CEPANJE => 0.53523570	Magn+Kvadr (1) . MAGNETNO POLJE [T] => 53.34022849 (StD=0.284)	Dublet (2) . KVADR. CEPANJE => 1.19940875 (StD=0.02697)	Magn+Kvadr (1) . MAGNETNO POLJE[T] => 50.96(StD=0.044)
Dublet (2) => 14.6 % ~S	Dublet (2) => 27.4 % ~S	Magnetna (2) => 22.0 % ~S	Dublet (2) => 6.5 % ~S
Dublet (2) . IZOMERSKI POMAK IS => 0.37	Dublet (2) . IZOMERSKI POMAK IS => 0.39 (StD=0.01062)	Magnetna (2) . IZOMERSKI POMAK IS => 0.48713144 (StD=0.09914)	Dublet (2) . IZOMERSKI POMAK IS => 0.16 (StD=0.030912)
Dublet (2) . KVADR. CEPANJE => 1.10	Dublet (2) . KVADR. CEPANJE => 1.76(StD=0.04678)	Magnetna (2) . MAGNETNO POLJE [T] => 50.88 (StD=0.775)	Dublet (2) . Q. SPLITTING => 1.73 (StD=0.06730)

Kada se pečenje izvodi u redukcionoj atmosferi, na temperaturi od 700 °C, učešće prisutnog Fe(III) gvožđa iznosi 37,3 %. Na početku, u sirovinskoj smeši, na sobnoj temperaturi njegova količina je bila 67,7%. Najverovatnije je prvo došlo do redukcije gvožđa koje je bilo u obliku oksihidroksida nano veličine (superparamagnetična komponenta, spektar snimljen na 20 K, slika 37). Delom je formiran i magnetit (IS=0,67, magnetno polje=44,5 T, slika 45). Gvožđe na mestima koja su karakteristična za glinene minerale je još ostalo u trovalentnom stanju. Mikrookruženje sa parametrima u suvom stanju (IS=1,13 mm/s i QS=2,5 mm/s), koje je karakteristično za dvovalentno gvožđe u glinenim mineralima, praktično je nepromenjeno. Porastom temperature na 800 °C nastavljen je termički kolaps rešetke glinenih minerala, te zahvaljujući „prodiranju” redukujuće atmosfere, na ovim mikrookruženjima intenzivira se redukcija trovalentnog gvožđa (količina se smanjila sa 37,3 na 14,7%). Javlja se dva nova

dubleta koja se mogu povezati sa metastabilnim stanjem nastalim nakon razgradnje glinenih minerala, ali najverovatnije mikrokruženja gvožđa su još uvek nesređena. Ilustracija najznačajnijih promena Mesbaurovih parametara u funkciji temperaturi za redukcionu atmosferu data je na slici 56 i tabeli 16.



Slika 56. Mesbauerovi spektri snimljeni na sobnoj temperaturi, sirovinske mešavine (a) i spektri uzoraka pečenih u redukjućoj atmosferi

Dubleti (D1, D2, D4 - tabela 16) koji se javljaju u Mesbauerovim spektrima uzorka pečenog na 1060 °C odgovaraju stanju Fe^{2+} u novonastalim kristalnim silikatima. Dublet D1 najverovatnije odgovara olivinu (Mineral References and Mineral Data, 1983), što potvrđuje i rendgenostruktorna analiza. Olivin su identifikovali i Vagner i Vagner, 2004 i Mekenzi (*MacKenzie*), 1990 u uzorcima pečenim u redukcionoj atmosferi. Prisustvo dubleta D2 i D4 mogu se pripisati formiranju plagioklasa u koji je ušao Fe^{2+} . Prisustvo plagioklasa je jednoznačno potvrđeno i rendgenostrukturnom analizom. Grupa minerala plagioklasa je takođe nađena kod pečenih karbonatnih gлина i u radu autora Maniatis i saradnika (1983) i Fišer i Grenchusen (1987-88).

Tabela 16. Mesbauerovi parametri za uzorke pečene u redukcionalnoj atmosferi na osnovu slike 56

Suvi uzorak-snimanje na sobnoj temp.	Uzorak pečen na 700°C-snimanje na sobnoj temp.	Uzorak pečen na 800°C-snimanje na sobnoj temp.	Uzorak pečen na 1060°C-snimanje na sobnoj temp.
Hi-kvadrat => 215.2437	Hi-kvadrat => 236.5075	Hi-kvadrat => 300.7863	Hi-kvadrat => 821.7396
Normalizovani hi-kvadrat => 0.9	Normalizovani hi-kvadrat => 1.01	Normalizovani hi-kvadrat => 1.27	Normalizovani hi-kvadrat => 3.47
Ukupna površina spektra => 224191.9	Ukupna površina spektra => 629355.3	Ukupna površina spektra => 331337.2	Ukupna površina spektra => 649608.7
Bazna linija => 7058545.56034575 (StD=0.001)	Bazna linija => 17331231.28069750 (StD=380.5)	Bazna linija => 9015119.16544413 (StD=216.1)	Bazna linija => 17826851.07610020 (StD=Unknown)
Dublet (1) => 31.9 % ~S	Magnetna (1) => 9.5 % ~S	Dublet (1) => 36.4 % ~S	Dublet (1) => 32.9 % ~S
Dublet (1) . ISOMER SHIFT => 1.09	Magnetna (1) . IZOMERSKI POMAK IS => 0.30691652 (StD=0.055506)	Dublet (1) . IZOMERSKI POMAK IS => 1.22 (StD=0.02789)	Dublet (1) . IZOMERSKI POMAK IS => 1.14 (StD=Unknown)
Dublet (1) . KVADR. CEPANJE => 2.54	Magnetna (1) . Magnetno polje [T] => 50.3 (StD=0.431)	Dublet (1) . KVADR. CEPANJE => 2.51 (StD=0.06881)	Dublet (1) . KVADR. CEPANJE => 2.82(StD=Unknown)
Dublet (4) => 53.5 % ~S	Magnetna (2) => 4.5 % ~S	Dublet (2) => 34.9 % ~S	Dublet (2) => 35.6 % ~S
Dublet (4) . IZOMERSKI POMAK IS => 0.35	Magnetna (2) . IZOMERSKI POMAK IS => 0.67 (StD=FIXED)	Dublet (2) . IZOMERSKI POMAK IS => 1.15 (StD=0.01808)	Dublet (2) . IZOMERSKI POMAK IS => 1.11 (StD=Unknown)
Dublet (4) . Q. SPLITTING => 0.53	Magnetna (2) . MAGNETIC FIELD [T] => 44.49 (StD=0.674)	Dublet (2) KVADR. CEPANJE => 2.02 (StD=0.05999)	Dublet (2) . KVADR. CEPANJE => 2.04 (StD=Unknown)
Dublet (2) => 14.6 % ~S	Dublet (1) => 48.8 % ~S	Dublet (4) => 14.7 % ~S	Dublet (4) => 31.5 % ~S
Dublet (2) . IZOMERSKI POMAK IS => 0.37	Dublet (1) . IZOMERSKI POMAK IS => 1.15 (StD=0.02360)	Dublet (4) . IZOMERSKI POMAK IS => 0.30 (StD=FIXED)	Dublet (4) . IZOMERSKI POMAK IS => 0.86 (StD=Unknown)
Dublet (2) . KVADR. CEPANJE => 1.10	Dublet (1) . KVADR. CEPANJE => 2.38 (StD=0.02270)	Dublet (4) . KVADR. CEPANJE => 1.14 (StD=0.05172)	Dublet (4) . KVADR. CEPANJE => 1.26 (StD=Unknown)
	Dublet (2) => 27.8 % ~S	Dublet (3) => 14.0 % ~S	
	Dublet (2) . IZOMERSKI POMAK IS => 0.40 (StD=0.02993)	Dublet (3) . IZOMERSKI POMAK IS => 0.75 (StD=0.06938)	
	Dublet (2) . KVADR. CEPANJE => 1.16 (StD=0.05943)	Dublet (3) . KVADR. CEPANJE => 1.58 (StD=0.13915)	
	Dublet (3) => 9.4 % ~S		
	Dublet (3) . IZOMERSKI POMAK IS => 0.89 (StD=0.0230)		
	Dublet (1) . KVADR. CEPANJE => 1.30 (StD=0.0220)		

7. ZAKLJUČAK

Na osnovu prikazanih rezultata, mogu se izvesti sledeći zaključci:

- Rezultati dilatometrijske analize sistema opekarskih glina (K1-K6) u redukcionoj atmosferi pokazuju pojavu tečne faze na nižoj temperaturi (730 °C) u odnosu na uzorke pečene u oksidacionoj atmosferi. Intenzivirana je dehidroksilacija glinenih minerala kao i denzifikacija sistema na maksimalnoj temperaturi 1060 °C u odnosu na konvencionalan način termičkog tretmana u oksidacionoj atmosferi
- Apsorbcija vode i otpornost na mraz finalnih industrijskih proizvoda na bazi kanjiške sirovinske mešavine pečenih na 1040 °C ukazuju na važnu ulogu koncentracije CO u redukcionoj atmosferi. Kada ona dostigne vrednost od 5 %v/v., onda redukciono pečenje ima dovoljno intenzivan uticaj na gore navedene karakteristike proizvoda.
- Odgovarajući sadržaj karbonata u sirovinskoj mešavini i maksimalna temperatura pečenja su veoma važni parametri koji definišu uslove u kojima redukciona atmosfera preko denzifikacije i adekvatne promene boja proizvoda dovodi do pozitivnog efekta. Iznad 21 mas.% karbonata, i na nižim temperaturama pečenja (industrijski uzorci, 1040 °C) uticaj redukcionog pečenja gubi na značaju.
- Otpornost na mraz proizvoda termički tretiranih u redukcionoj atmosferi je poboljšana: koeficijent saturacije T se smanjuje sa 0,75 na 0,57 a direktna metoda određivanja mrazootpornosti je pokazala 5 puta veću otpornost na mraz (DIN 52251). Značajna promena u strukturi pora, to jest smanjenje kumulativne zapremine pora, je obezbedila dato poboljšanje eksploatacionih osobina proizvoda.
- Mikrostrukturu sistema pečenog u redukcionoj atmosferi karakteriše visoki stepen vitifikacije, povećan sadržaj sekundarnih kristalnih faza, kao što su Ca-plagioklasi, i veći udeo zatvorenih pora u odnosu na sistem pečen u oksidacionoj atmosferi.
- Odnos Fe^{2+}/Fe_{ukupno} je odigrao važnu ulogu u procesima sinterovanja. Tečna faza koja je obrazovana u redukcionoj atmosferi intenzivno je napala zemno-alkalne okside nastale razgradnjom karbonata te doprinela formiranju Ca-alumosilikata. Pored toga, formirana tečna faza efikasnije je popunila i zatvorila kanalne pore.
- Rezultati ^{57}Fe Mesbauerove spektroskopije uporedo sa dilatometrijskom analizom ukazuju na potpuno različit smer odvijanja promena u redukcionoj atmosferi u odnosu na oksidacionu. Celokupna količina gvožđa prisutna u sirovini pečenjem u oksidacionoj atmosferi prelazi u Fe(III) oblik. Sa porastom temperature deo

mikrokruženja gvožđa (Fe(III)) doprinosi rastu kristala hematita u tečnoj fazi, dok preostali deo ostaje u staklastoj fazi nepromenjeno. Korišćena redukciona atmosfera tokom pečenja, prvo gvožđe prevodi iz superparamagnetične komponente (čestice oksihidroksida nano veličine) u dvovalentno gvožđe, čiji značajni deo učestvuje u formiranju magnetita. Proces redukcije gvožđa iz mikrookruženja glinenih minerala se intenzivira razgradnjom ovih faza. Fe(II) delom ulazi u alumosilikate, a delom ostaje u nekristalnoj fazi nakon termičkog tretmana.

8. LITERATURA

- 1) Baykara M., (1997) „Article on the study of reaction processes during the fast firing of clay roofing tiles.“ Part 1. *Ziegelindustrie International* 50, p. 895-898.
- 2) Baykara M., Stegmüller L. (1999) „Reaction processes of calcite-rich brickmaking bodies under fast-firing conditions.“ *Ziegeltechnisches Jahrbuch*, p. 102-110.
- 3) Beltran V., Blasco A., Escardino A., Negre F., (1988) „Formation of black core during the firing of floor and wall tiles“ *Interceram* 3, p. 15-21.
- 4) Breslmair G., Trojer F., (1971) „Phasen Neubildungen beim Brennen von Dachziegeltonen.“ *Ziegelindustrie International* 24, p. 54-69.
- 5) Carretero M.I., Dondi M., Fabbri B., Raimondo M., (2002) „The influence of shaping and firing technology on ceramic properties of calcareous and non-calcareous illitic–chloritic clays“, *Applied Clay Science* 20 (6), p. 301-306.
- 6) Casteleina O., et al, (2002) „⁵⁷Fe Mössbauer study of iron distribution in a kaolin raw material: influence of the temperature and the heating rate.“ *Journal of the European Ceramic Society* 22 (11), p. 1767–1773.
- 7) Chevalier, R., Coey, J. M. D., Bouches, R. (1976). “A study of iron in fired clay: Mössbauer effect and magnetic measurements.” *J. Phys.*37(6), p. 861–865.
- 8) Cohen, R. L. (1976) Applications of Mössbauer spectroscopy, Volume 1, Academic Press, New York, San Francisco, London.
- 9) Cohen, R. L. (1976) Applications of Mössbauer spectroscopy, Volume 2, Academic Press, New York, San Francisco, London.
- 10) Denissen, J.A.M.; (1993) „Reduction firing of building ceramics“, Part 1., *Ziegelindustrie International* 10, p. 636-642.
- 11) Denissen, J.A.M.; (1993b) „Reduction firing of building ceramics“, Part 2., *Ziegelindustrie International* 11, p.700-706.
- 12) DIN 52251-3, (1987) „Indirect methods of determining the frost resistance of roofing tiles; determination of coefficient of impregnation“.
- 13) DIN 52253-2, (1988) „Testing the frost resistance of roofing tiles; freeze-thaw test with freezing on all sides after impregnation with water under vacuum“.
- 14) Dondi M., Guarini G., Raimondo M., (1999) „Trends in the Formation of Crystalline and Amorphous Phases during Firing of Clay Bricks.“ *Tile & Brick*, 3, p. 176-182.
- 15) Ducman V. , Sever A. Skapin, Radeka M. Ranogajec J., (2011) „Frost resistance of clay roofing tiles: Case study.“ *Ceramics International* 37 (1), p. 85-91.
- 16) Fanning D.S., Rabenhorst M.C., May L., Wagner D.P., (1989) „Oxidation state of iron in glauconite from oxidised and reduced zones of soil-geologic columns“, *Clays and Clay Minerals* 37 (1), p. 59-64.

- 17) Fischer P., Grenzhausen H., (1987-88.) "Formation of the ceramic body in heavy clay products during firing.", Part 2., *Ziegeltechnisches Jahrbuch*, p. 96-108.
- 18) Franke L., Bentrup H., (1993) „Evaluation of the frost resistance of bricks in regard to long service life.“, Part 2., *Ziegelindustrie International* 9, p. 528-536.
- 19) Freyburg S., Schwartz A., (2007) "The effects of sintering aids on the material evolution processes of structural ceramic body microstructures." *Ziegeltechnisches Jahrbuch*, p. 59-73.
- 20) Greenwood, N., N., Gibb, T., C., (1971) Mössbauer spectroscopy, Chapman and Hall Ltd., London.
- 21) Handbook, Mineral References and Mineral Data, (1983) Mössbauer Effect Data Center, Asheville, NC. USA.
- 22) Hauck D., Hilker E., Ruppik M., (1992) „The influence of the firing chamber atmosphere on heavy clay products“ *Ziegeltechnisches Jahrbuch*, p. 16-30.
- 23) Hauck D., Ruppik M. (2003) „Different firing chamber atmospheres for the improvement lime bonding.“, *Ziegeltechnisches Jahrbuch*, p. 85-113.
- 24) Hausler W., (2004) „Firing of Clays Studied by X-ray Diffraction and Mössbauer Spectroscopy.“ *Hyperfine Interactions* 154, p. 121–141.
- 25) Ingo G. M., Bultrini G., de Carol T., Del Vais C.: (2000) „Microchemical study of the black gloss on red- and black-figured Attic vases.“ *Surface and interface analysis* 30, p. 101-105.
- 26) Izvonar D., (2000) Instrumentalne metode u keramici, Viša tehnološka škola, Arandelovac, p. 177.
- 27) Junge K., Tretau A., Jung D., (2010) „ Einfluss der inneren Oberfläche trocknender keramischer Rohlinge auf deren feuchteabhängige Zugfestigkeit“ *Ziegeltechnisches Jahrbuch*, p. 18-30.
- 28) Kara-sal, B.K., (2005) „The Effect of Ferrous Compounds on Sintering of Clay Mixtures under Decreased Pressure of Firing Medium“ *Glass and Ceramics* 62 (1-2), p. 45-48.
- 29) Klencsár Z., Kuzmann E., Vértes A., (1996) „User-friendly software for Mössbauer spectrum analysis“. *J. Radional. Nucl. Chem.* 210 , p. 105–118.
- 30) Kuzmann, E., Nagy, S., Vértes, A., (2003) „Critical review of analytical applications of Mössbauer spectroscopy illustrated by mineralogical and geological examples” *Pure Appl. Chem.* 75 (6), p. 801–858.
- 31) Lanson, B., Beaufort, D., Berger, G., Bauer, A., Cassagnabe`re, A., Meunier, A., (2002) „Authigenic kaolin and illitic minerals during burial diagenesis of sandstones“ *a review. Clay Minerals* 37, p. 1–22.
- 32) Lombardi, G., Russell, J.D., Keller, W.D., (1987) „Compositional and structural variations in the size fractions of a sedimentary and a hydrothermal kaolin.“ *Clays and Clay Minerals* 35, p. 321–335.

- 33) Long G.J., (1984) Mössbauer spectroscopy applied to inorganic chemistry, Plenum Press, New York and London.
- 34) Maage M., (1990a) „Frost resistance and pore-size distribution in bricks“. Part 1. *Ziegelindustrie International* 9, p. 472– 481.
- 35) Maage, M., (1990b) „Frost resistance and pore-size distribution in bricks.“ Part 2., *Ziegelindustrie International* 9, p. 582– 588.
- 36) Mackenzie K.J.D., Cardile C. M. (1990) „⁵⁷Fe Mössbauer study of black coring phenomena in clay-based ceramic materials“ *Journal of Materials Science* 25, p. 2937-2942.
- 37) Maniatis Y., Simopoulos A., Kostikas A., Perdikatsis V., (1983) “Effect of Reducing Atmosphere on Minerals and Iron Oxides Developed in Fired Clays: The Role of Ca.“ *Journal of the American Ceramic Society* 66, p. 773–781.
- 38) Maritan L. Nodari L., Mazzoli C., Milano A., Russo U., (2006) „Influence of firing conditions on ceramic products: Experimental study on clay rich in organic matter“ *Applied Clay Science* 31, p. 1-15.
- 39) Mekki A., Holland D., McConville C.F., Salim M. (1996) „An XPS study of iron sodium silicate glass surfaces.“ *Journal of Non-Crystalline Solids* 208, p. 267-276.
- 40) Mori, G., Malpesa, S.A.B., (2007) „Reduction firing makes its appearance in the Mediterranean area.“ *Ziegelindustrie International* 7, p. 46-50.
- 41) Mössbauer Effect Data Center (1983) Mineral References and Mineral Data, University of North Carolina, Asheville.
- 42) Mumenthaler T., Peters T., Ramseyer K., Zweili F., (1995) “Tracing the reaction processes during firing of carbonate-containing brick mixes with the help of cathodoluminescence.“ *Ziegelindustrie International* 5, p. 307-318.
- 43) Murad E., (1988) „Iron in Soils and Clay Minerals“, eds. J.W. Stucki, B.A. Goodman and U. Schwertmann, Reidel, Dordrecht/Boston, p. 309.
- 44) Murad, E., (1998a) „Clays and Clay Minerals: What Can Mössbauer Spectroscopy Do to Help Understand Them?“, *Hyperfine Interactions* 117, p. 39–70.
- 45) Murad, E., (1998b) „The Characterization of Soils, Clays, and Clay Firing Products“, *Hyperfine Interactions* 111, p. 251–259.
- 46) Murad, E. Johnston, J. H., (1987) „Iron Oxides and Oxyhydroxides“, In: G. J. Long (ed.), Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry 2, Plenum, New York, p. 507–582.
- 47) Murad, E. and Wagner, U., (1998) „Clays and Clay Minerals: The Firing Process“, *Hyperfine Interactions* 117, p. 337–356.
- 48) Murray, H.H., (2007) Applied clay mineralogy, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands.

- 49) Nitsche H. G. and Gugel E., (1987) "The Effects of Kiln Atmosphere on the Microstructure of Stoneware Bodies." *Ceram. Forum Int.* 64 (1–2), p. 23–28.
- 50) Nodaria L., Marcuz E. Maritan L., Mazzoli C., Russo U., (2007) „Hematite nucleation and growth in the firing of carbonate-rich clay for pottery production.“ *Journal of the European Ceramic Society* 27 (16), p. 4665–4673.
- 51) Oszkó, A., Kiss, J., Kiricsi, M., (1999) „XPS investigations on the feasibility of isomorphous substitution of octahedral Al^{+3} for Fe^{+3} in Keggin ion salts“ *Phys. Chem., Chem. Phys.* 1(10), p. 2565-2568.
- 52) Petereit S., (2004) „Colouring brick surfaces“ *Ziegelindustrie International* 11, p. 26-31.
- 53) Peters T., Jenni, J.P., (1973) „Mineralogische Untersuchung über das Brennverhalten von Ziegeltonen“ Beiträge zur Geologie der Schweiz, *Bautechnische Serie* 50, Bern, p. 55.
- 54) Peters T., Yberg R., (1978) "Mineralogical changes during firing of calcium-rich clays." *American Ceramic Bull.* 57, p. 503-509.
- 55) Pontikes Y., Rathossi C., Nikolopoulos P., Angelopoulos G.N., Jayaseelan D.D., Lee W.E., (2009) „Effect of firing temperature and atmosphere on sintering of ceramics made from Bayer process bauxite residue.“ *Ceramics International* 35 (1), p. 401–407.
- 56) Radeka, M., (1998) „Izučavanje uticaja atmosfere na proces sinterovanja polidisperznih keramičkih sistema“ *Doktorska disertacija*, Tehnološki fakultet, Novi Sad.
- 57) Raimondo M., Ceroni C., Dondi M., Guarini G., Marsigli M., Venturi I., Zanelli C., (2009) „Durability of clay roofing tiles: The influence of microstructural and compositional variables.“ *Journal of the European Ceramic Society* 29 (15), p. 3121–3128.
- 58) Rathossi C., Pontikes Y. (2010a) „Effect of firing temperature and atmosphere on ceramics made of NW Peloponnese clay sediments. Part I: Reaction paths, crystalline phases, microstructure and colour.“ *Journal of the European Ceramic Society* 30 (9), p. 1841–1851.
- 59) Rathossi C., Pontikes Y. (2010b) „Effect of firing temperature and atmosphere on ceramics made of NW Peloponnese clay sediments-Part II. Chemistry of pyrometamorphic minerals and comparison with ancient ceramics.“ *Journal of the European Ceramic Society* 30 (9), p. 1853–1866.
- 60) Rekecki R., (2003) "Projektovanje mikrostrukture keramičkog sistema" *Magistarski rad*, Tehnološki fakultet, Novi Sad.
- 61) Rekecki, R., Ranogajec, J., (2008) „Design of ceramic microstructures based on waste materials“ *Processing and Application of Ceramics*, 2(2), p. 89-95.
- 62) Rekecki, R., Ranogajec, J., Oszkó, A., Kuzmann, E., (2014). "Effects of Firing Conditions on the Properties of Calcareous Clay Roofing Tiles." *J. Mater. Civ. Eng.*, 26(1), p. 175–183.

- 63) Rekecki, R., Kuzmann, E., Homonnay, Z., Ranogajec, J., (2013), „Mössbauer and X-ray study of the firing process for production of improved roofing tiles“, *Hyperfine Interactions*, 217 (1-3), p. 27-35.
- 64) Shchukarev A. V., Korolkov D. V., (2004) „XPS Study of group IA carbonates“, *Central European Journal of Chemistry* 2 (2), p. 347-362.
- 65) Souza G. P., Messer P. F., Lee W. E., (2006) „Effect of Varying Quartz Particle Size and Firing Atmosphere on Densification of Brazilian Clay-Based Stoneware.“ *J. Am. Ceram. Soc.*, 89 (6), p. 1993–2002.
- 66) SRPS EN 538 (2005) „Crepovi od gline za preklopno polaganje - Ispitivanje otpornosti pri savijanju“.
- 67) SRPS EN 539-2 (2011) „Crepovi od gline za preklopno polaganje — Određivanje fizičkih karakteristika — Deo 2: Ispitivanje otpornosti na mraz“.
- 68) Stegmüller L., Ney P.,: (1955) „Reaktionen im festen Zustand beim Erhitzen von Glimmer-Kalk-Gemischen“ *Berichte der DKG* 32, 27-36.
- 69) Strazzera B., Dondi M., Marsigli M., (1997) “Composition and ceramic properties of tertiary clays from southern Sardinia (Italy).” *Applied Clay Science* 12 (3), p. 247-266.
- 70) Stucki W.W., (2006) „Properties and behaviour of iron in clay minerals“ *Handbook of Clay Science, Chapter 8*, Elsevier.
- 71) Wagner F. E. and Wagner U., (2004) „Mössbauer Spectra of Clays and Ceramics.“ *Hyperfine Interactions* 15, p. 35 -82.