

Käsikirjoitus tutkimusjulkaisuun Hortling A, Härmälä O, Kaarna K., Sotamaa T. 1997: The effect of phlogopite mica on the sintering point and color of a clay body. SOCFI/Euro Ceramics V. Vol 3, s.11:pp. 2156-2159. Versailles, France. Esitelmä konferenssissa. Julkaistu Oxfordin Yliopiston materiaalitietokannassa.

Flogopiittikiilteen vaikutus massan sitraantumiseen ja väriin

Hortling Airi¹, Härmälä Olli², Kaarna Kirsi¹, Sotamaa Tuuli¹

1) The University of Art and Design, Hämeentie 135 C, 00560 Helsinki, Finland

2) Kemira Minerals, Ltd, 71800 Siilinjärvi, Finland

Keywords: Phlogopite mica, Red Earthenware clay body, Stoneware clay body

In Finland the apatite mineral (calcium phosphate) is mined by Kemira Minerals Ltd. Apatite is present in several mineral groups. It is rare in large amounts in Europe. In Siilinjärvi, situated in the east part of Finland, the mined stone contains 10 % apatite, 60 % phlogopite (mica), 20 % calcite and dolomite together and 10 % other minerals. Large amount of phlogopite is an environmental problem. Apatite has been used in dental ceramics and as a raw material in manufacturing of glass. Phlogopite has been used as a filler in different applications like paints, wall papers etc.

In the present work the application of phlogopite is investigated with clay bodies and glazes, fired at different temperatures. As casting slip phlogopite has been mixed with lowfired earthenware clay with high iron content (9 %). The clay is common in Scandinavia and is fired in the temperature area, 1000 - 1050°C. The addition of phlogopite mica gives a higher temperature resistance and higher sintering area, 1100 - 1150°C. The casting properties of clay body including the phlogopite are excellent. Fired at temperature 1100°C the water absorption is 8 %. The final softening and sintering point is 1150 °C. The fired colour turns from orange to red.

In the high fired temperature phlogopite was tested in white clay body with feldspar and china clay. It was noticed that phlogopite mica increases melting process in stoneware body and lowers the sintering temperature 100°C. The absorption of water is 0,6 % when fired at 1100°C. The iron content of phlogopite causes beige colour to the fired clay body. The use of phlogopite lowers the firing cost and saves energy.

1. Johdanto

Suomessa on runsaasti eri mineraaleja jotka ovat ennestään hyödyntämättömiä keramiikan raaka-aineena *O. Härmälä: Siilinjärven kiviaineen jalostus /rikastus ja sivukivituotanto*. Flogopiitti on ympäristöongelma apatiitin (1) louhinnan sivukivenä. Tutkimuksen tavoitteena on selvittää flogopiittikiilteen soveltuvuus raaka-aineeksi keramiikkamassaan. Kiilteen reagoitua selvitettiin rautapitoisen matalapolton saven kanssa ja talkkia korvaavana kivitavaramassassa. Flogopiitin sisältämä magnesiumoksidi nostaa sintraantumislämpötilaa matalan polton massassa ja vähän

käytettynä alentaa sintraantumislämpötilaa korkean polton massassa. Kiille vaikuttaa myös massojen väriin ja kutistumaan eri lämpötiloissa. Vastaavanlaisesti on tutkittu vuolukiveä talkkia korvaavana (2). Itä-Suomessa syntyy uuninrakennusteollisuudessa vuolukivijauhetta sahausjätteenä joka soveltuu keramiikan valmistukseen. Vuolukivimassoja on käytetty lämpöshokin kestävinä Arabian tehtaalla kasettimassana (Saggar clay).



Kuva: Apatiittimineraali lohkare sisältää 60% mustaa flogopiittikiillettä, vihreä on apatiittia. Näytelevy on poltettu 1260°C ja haudutettu 15 minuuttia. Flogopiittia ja apatiittia on testattu eri karkeuksia.

2. Raaka-aineet

Flogopiittikiille kuten muutkin raaka-aineet olivat hienoksijauhettuja, 200 mesh. Tutkimuksessa käytettiin muita suomalaisia raaka-aineita saven ja flogopiitin lisäksi, kvartssia FFQ, maasälpää FFF ja englantilaista kaoliinia Grolleg ECC. Flogopiitilla korvattiin talkki mitä sisältyy kivitaraavaramassaan K84 (4). Taulukossa 1 on esitetty raaka-aineiden analyysit.

Table 1: Chemical analysis of the Finnish raw materials.

Oxide	Phlogopite ¹ p-%	Earthenware ² p-%	Stoneware body K84 p-%	Quartz ³ p-%	Feldspar ³ p-%
SiO ₂	40.5	50.0	68.35	98.50	67.20
Al ₂ O ₃	9.8	17.1	22.34	0.80	18.30
Fe ₂ O ₃	4.7	9.0	0.33	0.02	0.13
FeO	5.5	1.5	-	-	-
TiO ₂	0.4	-	-	-	-
CaO	0.1	1.5	0.25	0.04	0.50
MgO	24.5	3.3	3.34	0.01	<0.03
K ₂ O	10.4	4.2	3.62	0.15	7.70
Na ₂ O	0.1	2.0	1.75	0.20	5.00
P ₂ O ₃	0.1	-	-	-	0.14
F	1.1	-	-	-	-
H ₂ O	3.3	-	-	-	-
L.O.I.	-	3.7	-	0.14	0.39

1) Kemira Minerals, 1996 Siilinjärvi (2)

2) Kultela Brick factory, Somero. 1992

3) Partek Minerals, Kemiö, 1996

3 Kokeellinen osa

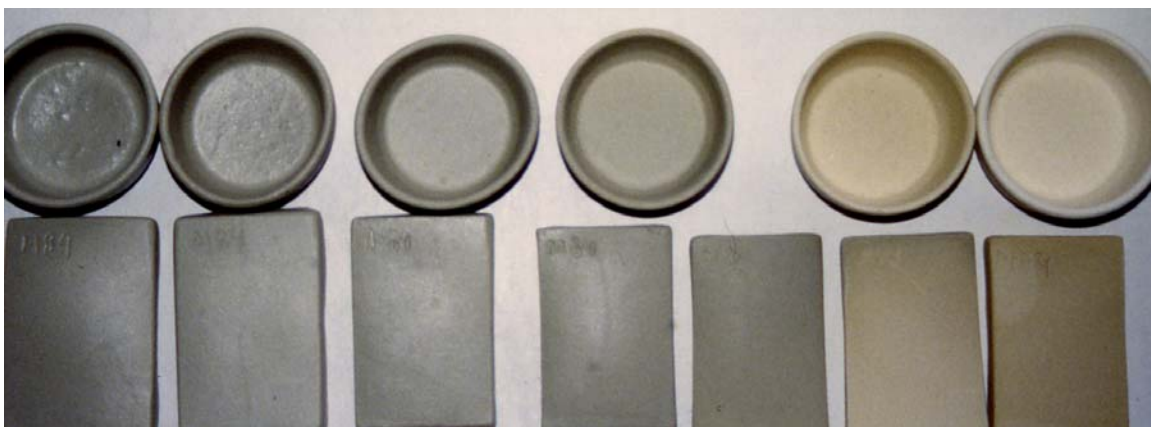
Flogopiittia kuumennettiin ensin yksinään 1300°C:een asti. Kiille pysyi poltossa rakeisena ja värjäytyi rautaoksidin vaikutuksesta oranssinruskeaksi. Lietettyä kiillettä 90-60 paino-% testattiin ohuena kerroksena kalimaasälvän 10-40 paino-% kanssa polttolämpötilassa 1250°C. Kalimääsälpä ja kiille yhdessä sulivat lasimaiseksi. Kiilteellä korvattiin 10-paino%:a talkkia massassa K84. Massan muut aineet olivat kaoliini Grolleg ECC 40%, maasälpä FFF 35%, kvartsi FFQ 15%.

Table 2: Chemical analysis of the claybodies PF1 and F2

Oxide	PF1 clay body (Sc.1) p-%	F2 clay body (Sc.7) p-%
SiO ₂	75.70	65.69
Al ₂ O ₃	9.47	23.34
Fe ₂ O ₃	5.5	1.39
CaO	0.73	0.25
MgO	4.87	2.81
K ₂ O	3.25	4.78
Na ₂ O	0.97	1.74



Kuva. Näytelevyt massasta PF1 on poltettu gradientti 950-1150°C, oikealta vasemmalle.



Kuva: Massasta F2 on poltettu gradienttinäytteet 1075-1220°C, oikealta vasemmalle

Näyttekuppeja valettaessa massa irtosi kipsimuoteista hyvin. Massasta F2 valetut laatat poltettiin gradienttiuunissa maximi lämpötilaan 1220°C. Valettujen testikuppien gradientti poltettiin alempaan lämpötilaan 1180°C:een, koska laattanäytteet olivat menettäneet muotoaan jonkin verran ja paisuneita 1220°C:ssa.

Matalanpolton massaseoksessa PF1:ssä käytettiin kiillettä 10 paino-%. Muut raaka-aineet olivat punasavi 45 paino-% ja kvartsi FFQ 45 paino-%. Taulukossa 2 on esitetty massojen analyysit. Kiillevalumassat pysyvät homogeenisina vaikka niitä ei sekoitetai muutamaan päivään. Heikkous on niiden tiksotropia. Pienissä esineissä valuseinämästä tulee kauniin tasainen. Paksuudeltaan 4 mm valuseinämä muodostuu 7 minuutissa. Valu irtoaa hyvin muoteista, mutta suuremmat esineet, etenkin jos muottia on käytetty, kestävät irrota pidemmän aikaa. Kuivana ohutkin valukappale on erittäin kova ja kestävä käsitellä. Massojen hiukkaset ovat asettuneet tiukasti ja tiiviisti toisiinsa kiinni.

4 Tulokset

Tietokannasta American Ceramic Society Ceramic Abstracts vuosilta 1976-1995 selvitettiin apatiitin ja flogopiitin yleistä käyttöä ja tutkimusta. Hakusanoilla Apatite, abstrakteja löytyi 641 ja Phlogopite-sanalla löytyi 32 abstraktia. Selvityksen mukaan apatiittia käytetään biokeraameihin ja flogopiittia lasinvalmistukseen.

Taulukko 3: Gradienttipolttotulokset massoista F2 ja PF1

Massa F2, Gradientti 1220 °C				Massa PF1, Gradientti 1100 °C			
Lämpötila °C	Kutistuma-1) väri	Kutistuma-1) %	Absorptio ²⁾ %	Lämpötila °C	Kutistuma ¹⁾ väri	Kutistuma ¹⁾ %	Absorptio ²⁾ %
1220	harm	8	0	1100	rusk.pun	8	9
1200	harm	8	0	1075	pun	7	14
1175	harm	12	0	1050	pun	7	14
1150	beige	13	0.1	1025	pun	7	15
1125	beige	15	0.1	1000	okra	6	18
1100	beige	17	0.1	975	orans	5	21
1075	kelt	13	4	950	orans	5	22
1050	vaal.kelt	7	18	925	kelt.okra	4	23

1) ASTM C326-82(1992)

2) ASTM C373-88(1994)

Gradientti osoittaa massan F2 soveltuvan parhaiten lämpötila-alueelle 1100°C - 1150°C. Kutistuma on suurin tässä lämpötilassa ja massa on tiivis. Koelaatta kiilloittuu pinnalta sintraantuessaan, mikä on massaseoksen etu tuotteena. Väriiltään sintraantunut laatta on beige. Lyhyellä lämpöväylillä 1075-1100°C massa F2 kutistuu ja sintraantuu, sekä muuttaa väriä.



Kuva: Matalanpolton valetut kuppunäytteet ilman lasitetta.

Poltettuna massan PF1 väri vaihtelee keltaoranssista ruskeanpunaiseen. Kauttaaltaan on

huomattavissa, että flogopiitti lisää massan oranssi-hehkuisuutta verrattuna esimerkiksi vastaavaan punasavesta poltettuun gradienttiin, missä on lisätty kvartsia. PF1 massa pysyy väriltään stabiilina gradientin huippulämpötilassa 1050-1100°C välillä. Kokonaiskutistuman muutokset ja absorptioon pieneneminen osoittavat että sintraantumisen alkaa 1075°C jälkeen. Testit osoittavat että yli 1100°C poltettuna massa sintraantuessaan lisää tummuutta hyvin tummanruskeaksi ja kutistuu lisää. Valetuissa kupeissa pyrittiin säilyttämään heleä punainen, tyypillinen terrakotta väri. Siinä onnistuttiin.



Kuva: Matalapolton valetut kuppinäytteet lasitettuina. Booraksisulate lasitteessa muuttaa värin sinipunertavaksi (kaksi alinta oikealla)

4 Johtopäätökset

Tutkimustuloksia voidaan käyttää laatta- ja tiiliteollisuudessa sekä värin että huokoisuuden takia. Ekologiset ideologiat pyrkivät tuotteistamaan kulttuuria (3), mihin suomalaisten mineraalien soveltaminen antaa esteettisen piirteen. Yritysyhteistyön löytyminen on tärkeä osa massatutkimusta ja sen soveltamista.

Flogopiitti lisää matalanpolton alueella lämmönkestävyyttä, ja laajentaa polttoväliä. Voidaan käyttää 1100°C huippulämpötilaa, jolloin lasitteiden sulattaminen on helpompaa kuin korkeammissa lämpötiloissa. Vähäliukoisten lyijylasitteiden sijasta voidaan käyttää useampia eri lyijyttömiä lasitevaihtoehtoja. Flogopiitilla värjätty rautapitoinen massa on sellaisenaan käytettynä heleän punahehkuinen.

Korkeanpolton massassa flogopiitiksiille alentaa 1200°C kivitavaramassan sintraantumista 100°C.

Tällöin saavutetaan huomattava energian säästö. Itsekiillottuva massapinta laattana ei tarvitse myöskään lasitetta. Massa tiivistyy kapealla lämpövälillä, joten se soveltuu nopeasti kertapoltetuiksi laatoiksi. Massan väri on lämmin beige tai harmaa beige.

Lähteet

1. Griffiths J. 1985, Kemira Mica - utilising resources. *Industrial Minerals* december, pp 77-83
2. Puustinen K. 1973: Tetraferriphlogopite from the Siilinjärvi Carbonate Complex, Finland
Bull.Geol.Soc.Finland 45, pp 35-42
3. Hortling A, 1994 *Kivinen Maa*, Yliopistopaino, Helsinki, s.123
4. Salmenhaara K 1983, *Keramiikka*, Keuruu, s 111
5. McConnel D 1973, *Apatite*, Spinger Verlag, Austria 1973