RÓŻA KRZYWOBŁOCKA, EWA PONIŃSKA, ANDRZEJ PYTLIŃSKI
Instytut Techniki Budowlanej, Instytut Przemysłu Szkła i Ceramiki

ZASTOSOWANIE METOD MIKROSKOPII ELEKTRONOWEJ DO BADAŃ SUROWCÓW ILASTYCH

UKD [666.35+552.52]:549.623.08:537.533.35

Celem badań prowadzonych metodą mikroskopii elektronowej dla potrzeb przemysłów wykorzystujących surowce ilaste jest poznanie ich składu mineralnego. Badania surowców ilastych metodami mikroskopii elektronowej zapoczątkowano równolegle z wprowadzeniem na szerszą skalę w latach 1950-tych mikroskopii elektronowej do praktyki badawczej. Mała wielkość ziarn tych surowców, zawierająca się w granicach nie przekraczających kilku mikrometrów, a często poniżej 1 μm, uniemożliwia stosowanie metod mikroskopii optycznej do szczegółowych badań minerałów ilastych.

Mikroskopia elektronowa wykazuje, w zakresie badań surowców ilastych, pewną wyższość nad innymi metodami badań, np. rentgenograficznymi czy termicznymi, wyrażającą się głównie w możliwości stwierdzenia obecności minerałów znajdujących się w nieznacznych ilościach, a także ich bezpośredniej obserwacji łącznie z określeniem morfologii ich powierzchni. W zespole kompleksowych badań fizyko-chemicznych, stosowanych dla określenia składu surowców ilastych, mikroskopię elektronową uważa się więc za jedną z podstawowych metod identyfikacji minerałów.

Na obecnym etapie rozwoju prześwietleniowej mikroskopii elektronowej można badać substancje zarówno w stanie sproszkowanym w formie oddzielnych cząstek lub kryształów, jak i w stanie nienaruszonym jako repliki z badanej powierzchni lub ultracienkie skrawki próbki. Analiza wyników badań prowadzonych w mikroskopie elektronowym pozwala uzyskać dane o pokroju, wielkości i morfologii powierzchni ziarn oraz wzajemnym stosunku ziarn o zróżnicowanym pokroju i wielkości w badanej próbce. Stosując specjalne techniki przygotowania próbek uzyskuje się także informacje o składzie jakościowym próbki. Wykorzystując mikroskop elektronowy, jako aparaturę do badań dyfrakcyjnych, można uzyskać dane dotyczące stałych sieciowych kryształów, występujących w badanej próbce. Mimo, że metody badań mikroskopem elektronowym są opanowane od szeregu lat, uznano za celowe podjęcie prac nad ustaleniem typowej metodyki badań surowców ilastych. Większość metod znanych z literatury dotyczy badań preparatów monomineralnych i nie jest dostosowana do wymagań przemysłu, z punktu widzenia przydatności tych metod do badania surowców.

Celem pracy było opracowanie takiej metodyki badania, która gwarantowałaby uzyskanie maksimum jednoznacznych informacji o badanym materiale i pozwalałaby wyeliminować możliwość błędnego lub niejednoznacznego sklasyfikowania mineralogicznego obserwowanych ziarn.

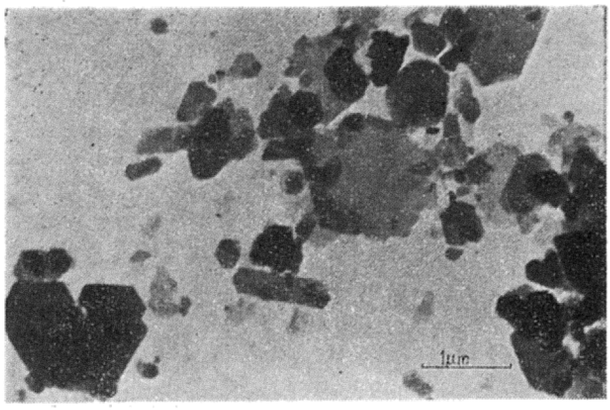
Przedmiotem badań referowanej pracy były próbki kaolinów stosowanych w przemyśle ceramicznym, które uznano za reprezentatywne dla surowców tej grupy. Były to: kaolin Sedlec z Czechosłowacji, kaolin Oka z NRD, kaolin Standard z W. Brytanii i wybrane kaoliny z terenu Polski ze złóż: „Maria", „Antoni" i „Stefan". Przedstawione wyniki badań są rezultatem współpracy między I.P.SiC. i I.T.B.

ZAŁOŻENIA METODYCZNE

Spośród różnych technik stosowanych w mikroskopii elektronowej, do badania surowców ilastych szczególnie przydatne okazały się:

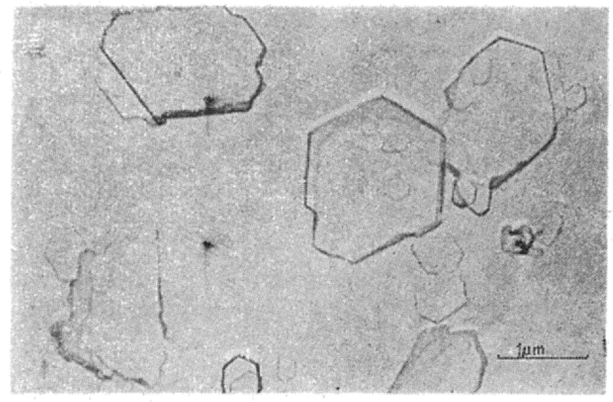
— metoda obserwacji preparatów proszkowych,
— metoda obserwacji replik uzyskanych z preparatów proszkowych,
— metoda obserwacji replik bezpośrednich lub pośrednich ze świeżych przełamów badanej próbki.

Metoda obserwacji obrazu preparatu proszkowego polega na wprowadzeniu do mikroskopu elektronowego preparatu zawierającego ziarna badanej próbki osadzone w odpowiedni sposób na błonce nośnej (naj-



Ryc. 1. Preparat proszkowy, kaolin „Maria", frakcja < 1 μm.

Fig. 1. Powder sample, „Maria" kaolin; fraction < 1 μm.

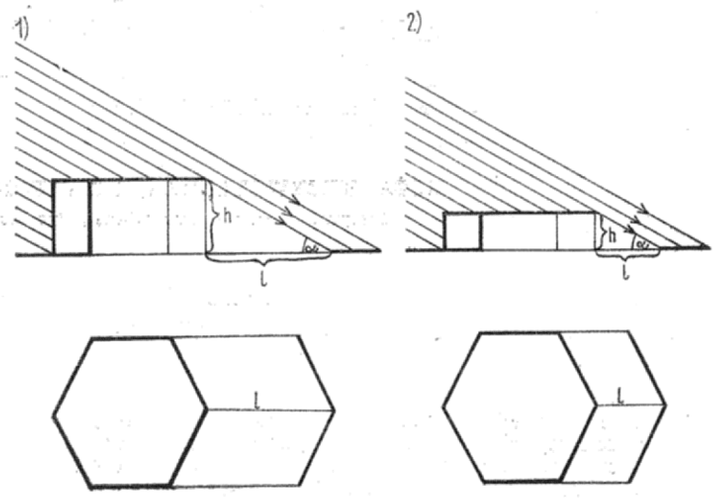


Ryc. 2. Replika z preparatu proszkowego, kaolin „Maria", frakcja < 1 μm.

Fig. 2. Replica from powder sample of „Maria" kaolin; fraction < 1 μm.

Ryc. 3. Replika ze świeżego przełamu próbki krajowego surowca kaolinowego.

Fig. 3. Replica of fresh fracture surface of sample of Polish kaolin raw material.



Ryc. 4. Schemat powstawania cieni przy napylaniu kierunkowym zależnie od grubości ziarna.

1 — ziarno o większej grubości, 2 — ziarno o mniejszej grubości, h — grubość ziarna, l — długość cienia, α — kąt nachylenia.

Fig. 4. Scheme of shade formation at oriented dusting in dependance of grain size.

1 — larger grain, 2 — smaller grain, h — grain thickness, l — length of shade, α — bending angle.

częściej węglowej). Całkowicie lub częściowo nieprzenikliwe dla elektronów ziarna preparatu tworzą na ekranie mikroskopu obraz cieniowy (sylwetkowy), (ryc. 1). Obserwując obraz można określić wielkość ziarn, ich pokrój, a przy zastosowaniu dodatkowego kierunkowego napylenia również grubość ziarn.

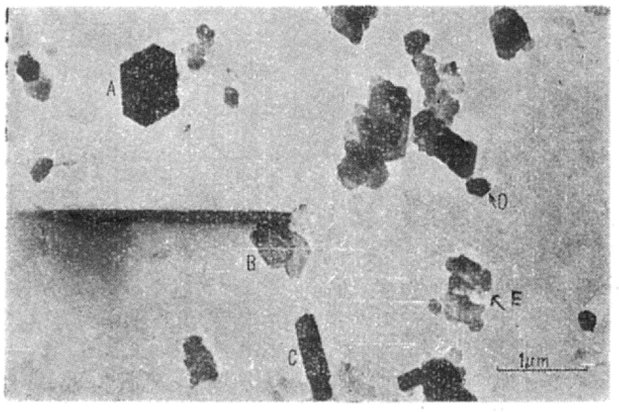
Metoda obserwacji replik z preparatów proszkowych polega na obserwacji obrazu odpowiednio przygotowanej błonki, która została napylona na preparat proszkowy, a następnie uwolniona od ziarn preparatu przez ich wytrawienie. Badanie replik preparatów proszkowych pozwala, oprócz określenia kształtów i wielkości ziarn, również na obserwację morfologii ich powierzchni (ryc. 2). Metoda ta znajduje szczególne zastosowanie do badania składu mineralnego surowców ilastych. Wykonanie replik ze świeżych przełamów próbki polega na napyleniu błonki węglowo-platynowej bezpośrednio na badaną próbkę lub na matrycę wykonaną z tej próbki. Technika replik ze świeżych przełamów pozwala, oprócz obserwacji poszczególnych ziarn, stwierdzić ich ewentualną uprzywilejowaną orientację i wzajemne przerosty w badanym przełamie (ryc. 3).

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

W referowanej pracy obserwacje przeprowadzono głównie przy użyciu preparatów proszkowych i replik z preparatów proszkowych (ryc. 1 i 2). Dużą trudność w sporządzeniu prawidłowego preparatu proszkowego sprawiło uzyskanie odpowiedniego stopnia dyspersji badanej próbki. Jakość preparatu zależy od właściwego wysuszenia kropli zawiesiny na podłożu pomocniczym. Wykonanie prawidłowego preparatu wymaga przede wszystkim doboru odpowiedniego stężenia zawiesiny badanej próbki w wodzie, zastosowania właściwego czynnika dyspergującego dla stabilizacji zawiesiny oraz przeprowadzenia dyspergowania gwarantującego rozbicie zlepieńców, występujących zawsze w próbkach materiałów ilastych. Następnie osadzenie kropli zdyspergowanej zawiesiny na pomocniczym podłożu i wysuszeniu w taki sposób, aby w czasie suszenia nie nastąpiła konglomeracja ziarn.

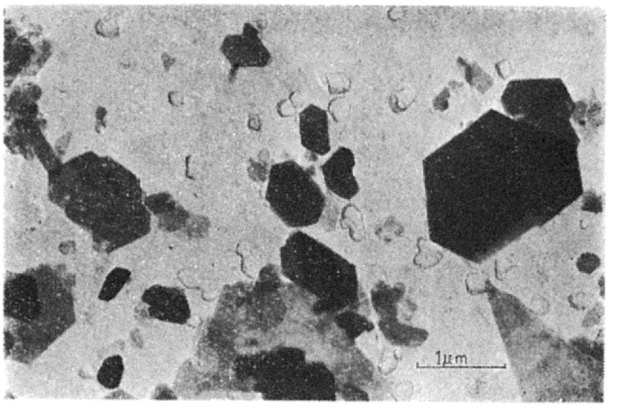
Przygotowanie zawiesiny

Z próbek przeznaczonych do badań wydzielono za pomocą sedymentacji frakcję ziarn poniżej 2 μm. Wodną zawiesinę tej frakcji rozcieńczono do stanu wykazującego słabo dostrzegalną opalescencję. Doświadczalnie ustalono, że jedynie takie stężenie zawiesiny pozwala na uzyskanie prawidłowych prepara-



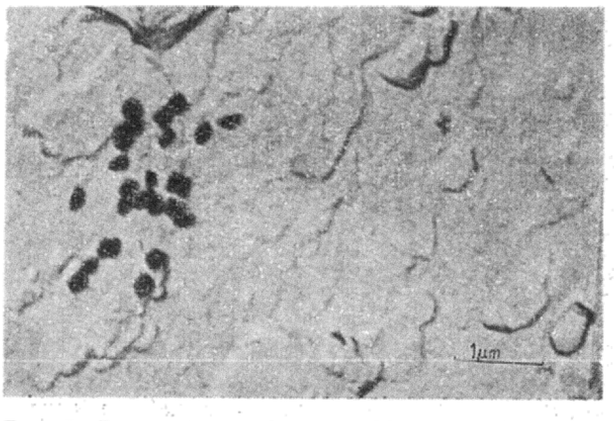
Ryc. 5. Preparat proszkowy cieniowany pod kątem 18° stosowany do wyliczania grubości ziarn (ziarno A — grubość 81,2 μm, ziarno B — 33,4 μm, C — 53,4 μm, D — 48,7 μm, E — 23,2 μm).

Fig. 5. Powder sample shadowed at an angle of 18°, used for grain size calculating (A grain — 81,2 μm thick, B grain — 33,4 μm thick, C grain — 53,4 μm thick, D grain 48,7 μm thick, E grain — 23,2 μm thick).



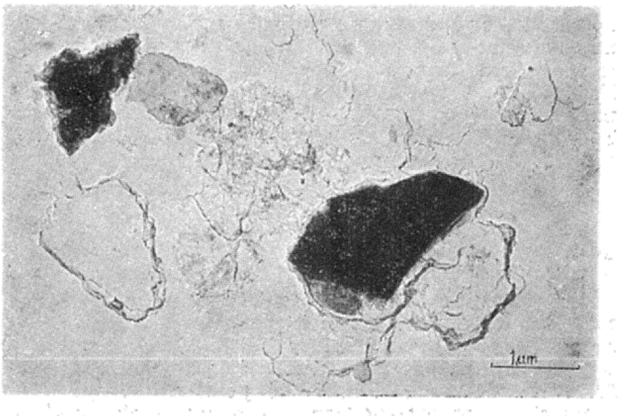
Ryc. 6. Preparat proszkowy po wytrawieniu w 10% HCl. Ziarna rozpuszczalne w kwasie widoczne w postaci replik.

Fig. 6. Powder sample after etching in 10 per cent HCl. Grains soluble in the acid are observable in the form of replicas.



Ryc. 7. Preparat proszkowy poddany trawieniu termiczno-chemicznemu. Zdehydroksylowane i wytrawione ziarna kaolinitu widoczne w postaci replik.

Fig. 7. Powder sample subjected to thermal-chemical treatment. Dehydroxilized and dissolved kaolinite grains are observable in the form of replicas.



Ryc. 8. Preparat proszkowy po wytrawieniu w 40% HF i 10% HCl. Ziarna nierozpuszczalne w kwasach nieprzenikliwe dla elektronów o pokroju rombów, przypisywane anatazowi, kaolin „Maria".

Fig. 8. Powder sample after etching in 40 per cent HF and 10 per cent HCl. Grains, insoluble in acids, unpenetrable for electrons, and rhomboidal in outline, are identified as anatase. „Maria" kaolin.

tów. Jako środek dyspergujący zastosowano wodę amoniakalną (25%) w ilości 2 cm^3 na 1 l zawiesiny. Dyspergowanie prowadzono przez długotrwałe wstrząsanie zawiesiny (ok. 30 min.) lub poddanie jej działaniu ultradźwięków w ciągu kilku minut. Tak przygotowaną zawiesinę użyto do sporządzania preparatów mikroskopowych.

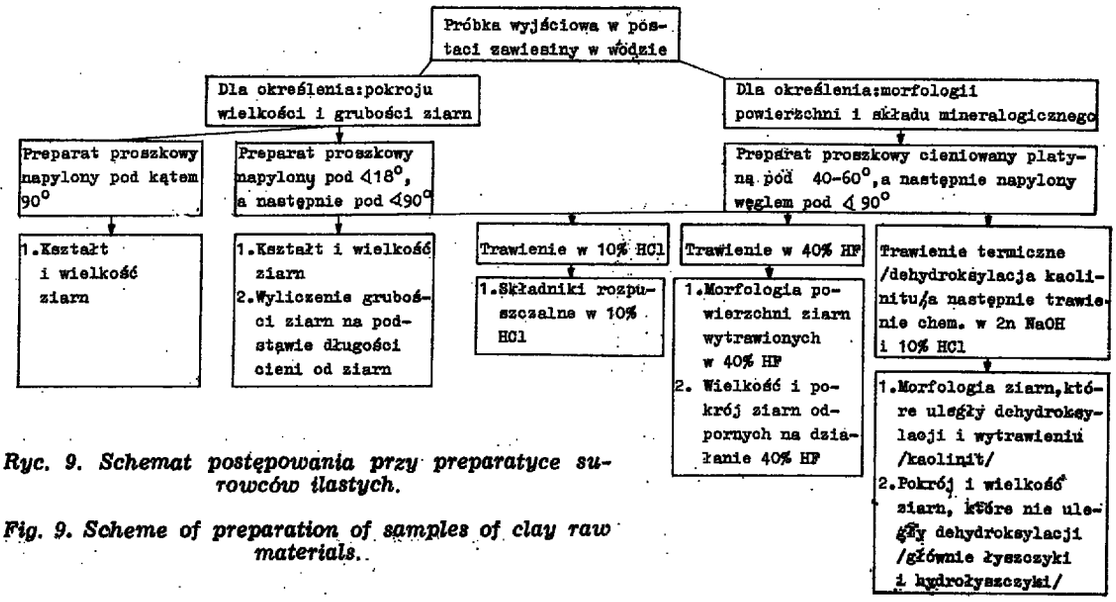
Przygotowanie preparatu podstawowego

Kroplę zawiesiny nanoszono na podłoże pomocnicze (błona triafolowa, płytka szklana, blaszka miki, kryształ NaCl) i pozostawiono w eksykatorze z $CaCl_2$ do powolnego odparowania wody. Przy odparowywaniu cieczy dyspergującej nie stosowano ogrzewania próbek, gdyż mogłoby to spowodować ponowną konglomerację ziarn. Zastosowanie podłoża pomocniczego, sedymentacja zawiesiny z kropli i powolne odparowanie cieczy dyspergującej zapewniało uzyskanie prawidłowego preparatu, w którym ziarna nie nakrywają się wzajemnie i każde z nich tworzy niezależny obraz. Próbkę na podłożu pomocniczym napylano węglem w urządzeniu próżniowym pod kątem 90° i stosując znane metody preparatyki oddzielono próbkę z błoną węglową od podłoża pomocniczego. Następnie umieszczono ją na siatce preparatowej. Tak przygotowany preparat nazwano preparatem podstawowym.

Analizując obrazy preparatów podstawowych ustalono, że uzyskane poprzez rozdzielanie metodą swobodnej sedymentacji ziarna w zasadzie mieszczą się w założonych wielkościach 1 μm. Nieliczne osobniki przekraczają tę wartość, nie więcej niż dwukrotnie. Większość ziarn w tych preparatach ma wyraźny pokrój heksagonalny. Należy sądzić, że są to ziarna kaolinitu. Nierzadkie są też ziarna o bliżej niezidentyfikowanym pokroju, których nie można jednoznacznie zidentyfikować w tego rodzaju preparatach. Uzyskane obrazy pozwalają ocenić wielkość ziarn tylko w rzucie płaskim. Przybliżone oszacowanie grubości ziarn możliwe jest w przypadku, gdy są one częściowo przenikliwe dla elektronów, co oznacza, że grubość ich zawiera się w granicach 0,01—0,09 μm. W celu dokładniejszego określenia grubości ziarn wykonano preparaty napylone kierunkowo.

Preparaty napylone kierunkowo

Preparaty te przygotowywano podobnie jak preparaty podstawowe, różnica dotyczyła jedynie sposobu



Ryc. 9. Schemat postępowania przy preparatyce surowców ilastych.

Fig. 9. Scheme of preparation of samples of clay raw materials.

napylenia. Preparaty napylano kierunkowo, dwukrotnie, najpierw pod kątem 18°, a następnie 90°. Pierwsze napylenie miało na celu uzyskanie cieni od ziarn. Długość cieni jest zależna od grubości ziarn i kąta napylenia. Napylenie w kierunku prostopadłym było konieczne dla wzmocnienia całości preparatu. Grubość ziarn wyznaczano z równania:

$$h = l \, tg \, \alpha$$

gdzie: h — grubość ziarna, l — długość cienia, α — kąt napylenia (ryc. 4).

W celu określenia długości cienia wyznaczono na fotografii mikroskopowej kierunek napylenia, mierzono długość cienia w kierunku napylenia i dzielono otrzymaną wartość przez krotność powiększenia (ryc. 5). Aby zwiększyć dokładność pomiaru odczyt długości cienia przeprowadzono na odpowiednio powiększonym negatywie.

Badania wzajemnego stosunku wielkości ziarn do ich grubości mogą mieć zastosowanie przy określaniu wydajności procesu delaminacji. Losowo przeprowadzone badania próbek kaolinu złoża „Antoni" przed i po delaminacji wykazały wyraźnie, że wartość stosunków maksymalnych wymiarów ziarn do ich grubości były znacznie wyższe w próbce poddanej delaminacji.

Repliki z preparatów proszkowych

W dalszym toku badań przeprowadzono obserwacje akcesorycznie występujących w surowcach ilastych minerałów, rozpuszczalnych w rozcieńczonych kwasach. Są to przede wszystkim uwodnione tlenki żelaza i węglany, towarzyszące niekiedy minerałom ilastym. Stwierdzenie form występowania tych minerałów jest ważne z punktu widzenia technicznych właściwości surowców ilastych. W surowcach kaolinowych domieszki te stanowią zazwyczaj ułamek procentu ogólnej masy surowca, co utrudnia w dużym stopniu badanie ich innymi metodami.

Do badań minerałów rozpuszczalnych w 10% HCl przygotowywano preparaty proszkowe, które poddawano trawieniu przez 24 godziny w HCl. W toku obserwacji tak wykonanych preparatów składniki rozpuszczalne w kwasie ulegały całkowitemu wytrawieniu tak, że w preparacie obserwowano je jako repliki, pozostałe natomiast nierozpuszczalne ziarna nie ulegały w sposób widoczny zmianie. Umożliwia to łatwe odróżnienie form rozpuszczalnych w 10% HCl od nierozpuszczalnych (ryc. 6). W wyniku analizy obrazów preparatów trawionych stwierdzono, że minerały rozpuszczalne w 10% HCl tworzą w zasadzie własne ziarna o wielkości nie przekraczającej zwykle 0,2 μm. W dalszym toku badań podjęto próby obserwacji form tytanu i cyrkonu występujących akcesorycznie w surowcach ilastych. W tym celu preparaty proszkowe poddawano działaniu 40% HF przez 24 godziny, następnie wszystkie ziarna krzemianów i glinokrzemianów ulegały wytrawieniu. W preparatach pozostawały jedynie składniki stosunkowo odporne na działanie tego kwasu (ryc. 7). Rentgenograficznie i metodami chemicznymi w odpowiednio wzbogaconych próbkach stwierdzono, że obserwowane nierozpuszczalne w HF ziarna stanowią głównie anataz, a w kaolinie złoża „Marii" cyrkon i anataz. W obserwacjach mikroskopowych stwierdzono, że anataz tworzy zazwyczaj bardzo drobne, dobrze wykształcone kryształy o przekroju rombowym i wielkości rzędu 0,2 μm.

Preparaty trawione termicznie

W następnym etapie pracy podjęto próby zróżnicowania ziarn kaolinitu, mik, hydromik lub illitów występujących w surowcach ilastych. W tym celu wykorzystano różnice w temperaturach rozkładu tych minerałów. Przygotowane w opisany sposób preparaty proszkowe poddano wypaleniu w próżniowym piecu rurowym w temperaturze 430 °C w czasie 4 godzin. Proces ten prowadzono w redukcyjnej atmosferze ochronnej, aby ustrzec się przed możliwością utlenienia błony węglowej i siatki preparatowej. W 430 °C kaolinit ulega dehydroksylacji, natomiast miki, hydromiki i illity nie ulegają jeszcze istotnym zmianom. Po wypaleniu preparat poddawano trawieniu w 10% HCl i 2n NaOH i ponownie w 10% HCl. W trakcie tych zabiegów metakaolinit ulegał wytrawieniu, miki i illity pozostały w pierwotnej postaci. Założenia metody potwierdziły obserwacje mikroskopowe (ryc. 8).

METODYKA SYSTEMATYCZNEGO BADANIA SUROWCÓW ILASTYCH

Doświadczenie uzyskane w trakcie prowadzenia badań surowców ilastych metodami mikroskopii elektronowej pozwoliły na sporządzenie schematu postępowania przy obserwacjach tych surowców zależnie od celu badania. Prace konieczne do przeprowadzenia badań poszczególnych składników mineralnych w surowcach ilastych przedstawiono na ryc. 9.

UWAGI DO DALSZYCH BADAŃ

W dalszych etapach naszych prac nad badaniami surowców ilastych metodami mikroskopii elektronowej przewiduje się:

— szersze zastosowanie metody selektywnego trawienia, przy zastosowaniu zróżnicowanych odczynników;

— zastosowanie przystawki wysokotemperaturowej do bezpośrednich obserwacji procesu dehydroksylacji kaolinitu w mikroskopie elektronowym;

— szersze wprowadzenie badań metodą mikrodyfrakcji elektronów do identyfikacji składników w preparatach proszkowych i ultracienkich skrawkach uzyskanych za pomocą ultramikrotomu z odpowiednio spreparowanych próbek lub przy wykorzystaniu przystawki goniometrycznej do mikroskopu elektronowego.

Spełnienie powyższych zamierzeń, pozwoli w sposób jednoznaczny identyfikować poszczególne składniki w surowcach ilastych.

LITERATURA

1. Bolewski B. — Mineralogia szczegółowa. Wyd. Geol., 1965.
2. Beutelspacher H., Van der Marell H. W. — Atlas of electron microscopy of clay minerals and their admixtures. Elsevier Publishing Company, Amsterdam — London — New York, 1968.
3. Rekszinskaja L. M. — Atlas elektronnych mikrofotografij glinistych minierałow i ich pirodnych assöcjacji w osadocznych porodach. Izd. „Niedra". Moskwa, 1966.

SUMMARY

The paper deals with the application of electron microscopy methods in studies on clay minerals, and particularly on kaolin raw materials. The author proposes a methodology of studies on clay raw materials that would make it possible to determine size, outline, thickness, and morphology of grains in a given sample. Moreover, this method would make it possible to identify kaolinite occurring in association with iron compounds, mica and hydromica, anatase, and carbonates.

РЕЗЮМЕ

В статье рассматривается применение электронной микроскопии в изучении глинистых минералов, в особенности каолинового сырья. Предлагается типовая методика испытания глинистых минералов, позволяющая определять величину, форму, толщину и морфологию частиц в образце, а также определять каолинит, находящийся в ассоциации с соединениями железа, слюдами и гидрослюдами, анатазом и карбонатами.