

Jauni keramikas materiāli un tehnoloģijas

Gaida Sedmale¹, Ingunda Šperberga², Arturs Korovkins³, Inga Kuzņecova⁴, Māris Rundāns⁵,
¹⁻⁵Rīgas Tehniskā universitāte

Kopsavilkums. Dots pārskats par rezultātiem enerģiju taupošu tehnoloģiju un relatīvi jaunu keramikas materiālu izstrādi, izmantojot Latvijas minerālās izejvielas. Parādīts, ka illītu mālu ķīmiskā apstrāde ievērojami samazina materiāla saķepināšanas temperatūru un nodrošina augstu spiedes pretestību, salīdzinot ar tradicionāli iegūtiem keramikas materiāliem.

Mikrobioloģiskā mālu apstrāde maz ietekmē plastisku mālu plasticitātes/plūstamības izmaiņas. Izstrādāti mullīta-ZrO₂ augstas stiprības keramikas materiāli ar illīta mālu piedevu, kā arī augsttemperatūras, kordierīta un paaugstinātas porainības keramikas materiāli.

Atslēgas vārdi: minerālās izejvielas, apstrāde, keramika.

I. IEVADS

Plānveida zemes dziļu bagātību, Latvijas minerālo izejvielu apzināšana, īpašību izpēte un jaunu zinātniski ekonomiski pamatotu videi draudzīgu inovatīvu materiālu un izmantošanas tehnoloģiju pamatprincipu izstrāde tika likta par mērķi četru gadu ilgām izpētes laika posmam. Šis posms ietver virkni uzdevumus, kas konkrētam virzienam ir realizēti noteiktā secībā un dotajai ievirzei kopumā ietver:

- zināmo minerālo izejvielu atradņu izmantošanas iespēju izpēti, kā arī jaunu mālu, dolomītu u.c. minerālo izejvielu apzināšanu un novērtējumu,
- minerālo izejvielu īpašību detalizētu izpēti, zemtemperatūras un augsttemperatūras keramikas inovatīvu materiālu izstrādi uz konkrētu minerālo izejvielu bāzes ar jaunām mūsdienīgām ieguves metodēm, t.sk. kompozīcijās ar sintētiskām neorganiskām un organiskām piedevām.

Nākotnes keramikas attīstības tendences, tai skaitā keramikas ražošanas veidi, attīstītās Eiropas valstīs jau šodien būtiski atšķiras no līdzšinējiem. Jaunie būvmateriāli un citi keramikas veidi, kā arī vidi saudzējošās jaunās tehnoloģijas izvirza un izvirzīs jaunas prasības keramikas ražošanai pielietojamām minerālām izejvielām un to kvalitātes rādītājiem. Līdz ar to daudzos gadījumos ir un būs nepieciešama selektīva šo izejvielu ieguve [1], kā arī šo izejvielu, pirms to ievadīšanas tehnoloģiskajā ciklā, diferencēta rūpnieciska apstrāde.

Šo darbu izstrādes koncepcija ir pamatota ar zināmiem Zemes garozā notiekošiem mehāniskiem, ķīmiskiem, termiskiem un bioloģiskiem procesiem. Ir zināms [2], ka ir iespējams tos modelēt attiecīgā izejvielas tehnoloģiskā pārstrādes posmā. Minētie procesi Zemes garozā parasti var notikt vienlaicīgi un mijiedarbībā, dominējot vienam no tiem – mehāniskam, ķīmiskam, bioloģiskam vai termiskam procesam.

Viens no vienkāršākajiem minerālo izejvielu pārveidošanās veidiem dabā ir iežu un minerālu mehāniskā sairšana vēju un citu dabā noritēšo faktoru ietekmē ar berzes, triecienu un citu veidu spēku iedarbi.

Līdztekus mehāniskai sairšanai dabā noritēšie ķīmiskie procesi izpaužas ķīmiskā sadēdēšanā. Silikātu, tai skaitā keramikas tehnoloģijā, sevišķi svarīga ir silikātu un alumosilikātu ķīmiskā sadēdēšana, kuras rezultātā (dabā) alumosilikāti sadalās, pārvēršoties mālvielā, kaolinītā, savukārt vizla sairstot veido mālvielu (mālu minerālu) – illītu. Šķīdināšana – hidrolīze ir svarīgākie ķīmiskās sadēdēšanas veicinātāji dabā. Ūdens darbojas kā universāls šķīdinātājs, jo visi minerāli vairāk vai mazāk šķīst ūdenī.

Būtiska nozīme ir arī oksidācijai, kuru savukārt nosaka gaisa skābekļa un ūdens mijiedarbība. Keramikas tehnoloģijā šie procesi galvenokārt ir saistīti ar divvērtīgās dzelzs, kas ietilpst magnetītā un citos dzelzi saturošos minerālos, oksidāciju. Reducēšanās procesus dabā visbiežāk rada anaerobie mikroorganismi, kas „atņem” oksīdiem sev nepieciešamo skābekli.

Bioloģiskais sadēdēšanas process galvenokārt ir saistīts ar augu iedarbības procesiem, kas veicina iežu sairšanu tādējādi, ka tie caur sakņu sistēmām izdala organiskas skābes, kas savukārt veicina ķīmisko sadēdēšanu.

II. MINERĀLO IZEJVIELU TEHNOLOĢISKĀS PĀRSTRĀDES IESPĒJAS

A. Cieto minerālo izejvielu – mālu, kvarca smilšu, kaļķakmens un dolomīta – novērtējums

Cieto minerālo izejvielu – mālu, kvarca smilšu, kaļķakmens un dolomīta novērtējums no fāžu sastāva un to pārvērtību temperatūras ietekmē, ķīmiskā sastāva un tipisko raksturīgo īpašību viedokļa, izmantojot 2010.-2011. gada periodā iegūtos minerālo izejvielu (mālu, smilšu, dolomīta, kā arī kaļķakmens) paraugus to atradņu un karjeru vietās Latvijas teritorijā, ir dots un analizēts darbā [3]. Rakstā ir apkopoti dati, kas ir nozīmīgi attiecīgās minerālās izejvielas pielietojumam konkrēta keramikas vai arī cita materiāla izstrādei. Dominējošā minerālā izejviela Latvijā māli, ir aprakstīti detalizētāk. Tie dažādu izmēru iegulās sedz gandrīz visu Latvijas teritoriju un ir pielietojami dažādu keramikas produktu izstrādei. Ir norādīts uz datu inventarizācijas galveno uzdevumu, kas ietver salīdzinoši viendabīgu mālu iegulu izpēti, lai atrastu iespējami atšķirīgus (no mālu minerālu sastāva viedokļa) resursus, kas ļautu nākotnē selektīvi tos iegūt augstvērtīgas produkcijas ražošanai. Tika ņemts vērā māla iegulu ģeogrāfiskais izvietojums, lai ar šādu pētījumu tiktu aptverta visa Latvijas teritorija un potenciāli būtu iespējams izstrādāt perspektīvus risinājumus ne tikai kāda novada attīstībai.

Papildus pēfīto kvarca smilšu, kaļķakmens un dolomīta īpašības, apsekojot to iegulas dabā, izmantotas, lai novērtētu potenciālās iespējas to ieguves atjaunošanai vai uzsākšanai.

Ir arī norādīta šī brīža negatīvā tendence izpēfīto krājumu dinamikā – tie saglabājas aizvien mazākā izpēfīto atradņu skaitā, kas likumsakarīgi samazina krājumu kopējo daudzumu. Noteiktie izejvielu dati ietver:

- izejvielas atrašanās vietu un ģeoloģiskās pamata ziņas par iegulām četros Latvijas apgabalos (Vidzemē, Latgalē, Kurzemē un Zemgalē) attiecīgi tajos ietilpstošos novados,
- minerālās izejvielas fāžu sastāvu un to pārvērtības temperatūras ietekmē un
- raksturīgās īpašības, t.sk. saķepinātiem, keramikas materiāliem.

B. Ķīmiskā apstrāde

Saistībā ar enerģiju taupošu keramikas materiālu ieguves paņēmienu izstrādi aktuāls ir jautājums par minerālo alumosilikātu izejvielu, t.sk. arī dažādu tipu mālu ķīmisku (arī bioloģisku, mehānisku, termisku) priekšapstrādi ar sekojošu jauna keramikas materiāla iegūvi to saķepšanas procesā pie pazeminātām temperatūrām. Šī metode pamatojas uz to, ka mālu minerāli/māli, kā arī termiski aktivēti (temperatūrās ap 550-600°C) tiek apstrādāti ar sārmi, tādējādi mainot Si/Al attiecību mālu minerālu struktūrā, līdz ar to iegūstot aktīvu keramikas saķepšanu/cietēšanu veicinošu izejmateriālu.

Kā norādīts, piemēram, darbos [5-10], ir svarīgi, lai ar sārmi aktivētā mālu izejvielā abi struktūru veidojošie Si^{4+} un Al^{3+} joni būtu 4 - koordinēti attiecībā pret skābekli un veidotu $Si^{4+}-O$ un $Al^{3+}-O$ tetraedrus, kas savukārt strukturētos ķēdītēs, kārtās vai karkasos ar dažādām $[SiO_4]$ un $[AlO_4]$ tetraedru kombinācijām, veidojot amorfu tīklu. Kā aprakstīts pētījumos, šādā veidā var iegūt alumosilikātu, t.sk. keramikas materiālus, ar paaugstinātu stiprību pie ievērojami zemākām temperatūrām nekā tradicionāli tiek pielietotas.

Viens no vairāk pētītiem alumosilikātiem augstāk minētā aspektā ir 1:1 kārtainais alumosilikāts – kaolinīts, ‘baltajā’ mālā - kaolinā dominējošais mālains minerāls [4,6]. Ir atzīmēts, ka silīcija jona palielināšana aktivējamā ģeopolimēru šķīdumā paaugstina iegūtā (temperatūru intervālā no 600 līdz 900°C) saķepinātā keramikas materiāla stiprību, kā arī attiecīgi sablīvēšanos [6,7]. Līdzīgi ir konstatēts, ka alkāliju katjonam K^+ vai Na^+ nav noteicošas ietekmes uz kristāliskās fāzes veidošanos alumosilikātu ģeopolimēros. Šī fāze samazinās, ja alumosilikātos palielinās S/Al attiecība. Savukārt, neskatoties uz to, ka kristāliskā fāze šajā gadījumā samazinās un ģeopolimēru sastāvs ir relatīvi vienkāršs, ir noteikts, ka iegūtā materiāla sablīvēšanās pakāpe ir augstāka K-ģeopolimēriem, salīdzinot ar Na/K- un Na-ģeopolimēriem, izmantojot paraugus ar vienādu Si/Al attiecību.

Ievērojami mazāk pētīti ir 2:1 alumosilikāti, kā, piemēram, illīti. Par šādi strukturētu mālu minerālu/mālu pētījumiem literatūrā ir atspoguļots ievērojami mazāk darbu nekā par 1:1 kārtainiem alumosilikātiem. Viens no tādiem ir pirofillīta pielietojums ķīmiskai apstrādei. Tā struktūrvienības formula ir $Al_2AlSi_3O_{10}(OH)_2$, kurā oktaedriski koordinētās Al-O kārtas

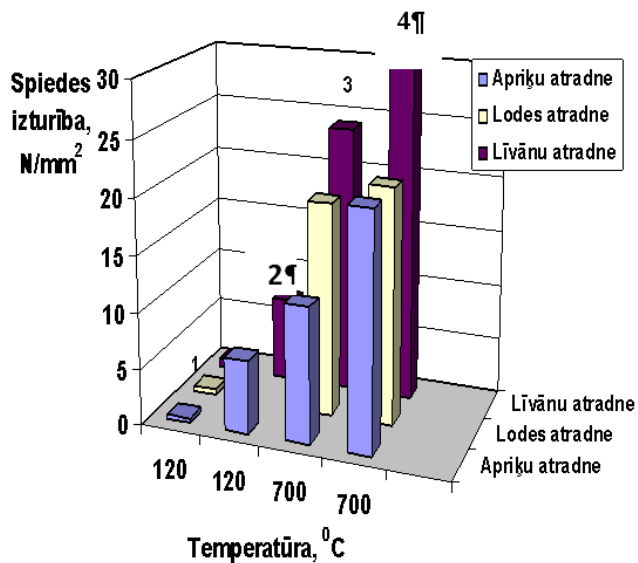
ir ‘ieslēgtas’ no virsmas un apakšas ar divām tetraedriskām SiO_4 kārtām, izveidojot atkārtujošos struktūrvienību [7].

Mēģinājumi iegūt pilnīgi reaģējušu alumosilikātu ģeopolimēru no kristāliskiem 2:1 režģa alumosilikātiem, pirofillītiem, nav izdevies. Ir tomēr parādīts, ka pirofillīta dehidrosilācija pie 800°C ievērojami izmaina Al^{3+} koordināciju, bet neveido ģeopolimēru. Kā norāda darbu [7,8] autori, tas liek domāt, ka pirofillītā tomēr saglabājas kristāliskais 2:1 režģis un Al-O kārtā paliek aizsargāta ar augšējo un apakšējo Si - O kārtām no alkāliju iedarbes. Ir parādīts, ka kristāliskā 2:1 slāņa sagraušanu var panākt ar intensīvu mehāniski - ķīmisku malšanu bumbu vai vibro dzimnavās. Tādējādi ir izdevies iegūt ģeopolimēra materiālu ar vērā ņemamu stiprību un cietību pat pie 60°C termiskas apstrādes. Šis materiāls nav bijis pilnīgi rentgenamorfis, bet uzrādījis arī nedaudz kristāliskās ceolīta fāzes piemaisījumu.

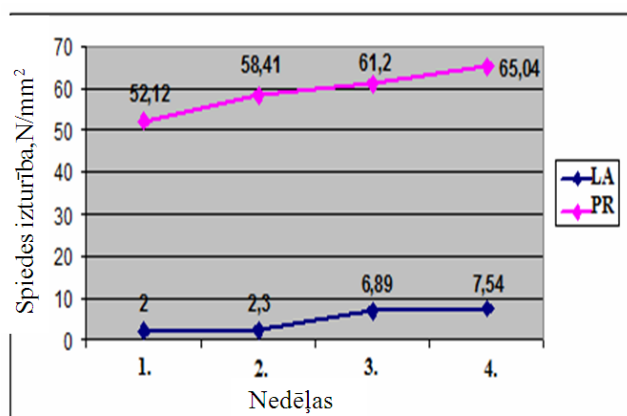
Valsts pētījumu programmas ietvaros veiktos pētījumos saistībā ar ģeopolimēru veidošanos/neveidošanos no Latvijas 2:1 kārtaino silikātu – illītu māliem no vairāk kā 10 mālu atradnēm Latvijas teritorijā, kas apstrādāti ar dažādas koncentrācijas Na- vai K- sārmiem, ir izveidojušies šādi galvenie secinājumi:

- alkāliju aktivācijas procesā illītu 2:1 kārtainiem silikātiem, kas dominē Latvijas mālos, nav novērojama (jeb ir ļoti vāji izteikta) kovalento saišu Si-O, Al-O un Al-O-Si „sagraušana” ar tai sekojošu amorfas Si-O-Al struktūras (ģeopolimēru) veidošanos;
- novērojamās illītu struktūras izmaiņas, galvenokārt ir saistītas ar t.s. struktūru veidojošo OH grupu „izzušanu”, kas nozīmē to, ka illītu struktūra kļūst vājāka, līdz ar to realizējas virkne īpašību izmaiņu attiecīgam saķepinātam keramikas produktam;
- praktiskai pielietošanai būtisks ir saķepināšanas/apdedzināšanas temperatūras pazeminājums par 250-300°C, vienlaicīgi iegūstot keramikas materiālu ar augstu spiedes pretestības lielumu, kas atkarībā no konkrētā pielietotā māla svārstās ap 20-30 N/mm², piemēram, 1.attēls;
- ir novērojamas arī citas tendences, piemēram, māliem, kas satur relatīvi ievērojamu daudzumu karbonātu minerālus (piemēram, Prometeja māli), ir novērojami spiedes izturības lielumu pieaugumi temperatūrā ap 100°C, pateicoties tipiskajam cementa minerālim - kalcija hidrosilikātam, kas izveidojas cietēšanas procesā. Šim 100°C temperatūrā sacietējušam materiālam no dažādu laiku ar sārmi apstrādātiem, Prometeja un Lielaucē māliem (kas ievērojami atšķiras nevien ar māliem, bet arī ar karbonātu saturu), spiedes izturības lielumi atšķiras apmēram par kārtu, 2. attēls.

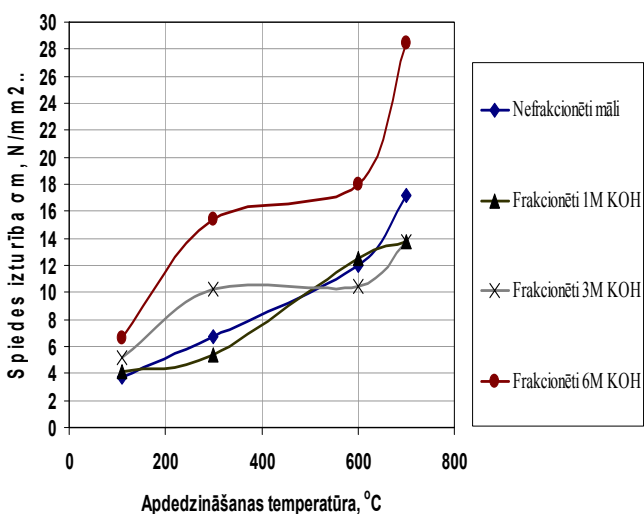
2.attēlā ir parādīti spiedes izturības lielumi un izmaiņas salīdzinājumā divu veidu māliem (Lielaucē un karbonātu bagātiem Prometeja māliem), kas iegūti, tos apstrādājot ar 6M KOH šķīdumu pie dažādiem izturēšanas laikiem 100°C temperatūrā.



1.att. Spiedes izturība keramikas paraugiem no ķīmiski apstrādātiem Apriķu, Liepas un Līvānu māliem (paraugi 3 un 4) salīdzinājumā ar neapstrādātu mālu (paraugi 1 un 2), kas saķepināti 120 un 700°C temperatūrā.



2.att. Spiedes izturības izmaiņas paraugiem no Prometeja un Lielaucas māliem, apstrādātiem ar 6M KOH, atkarībā no apstrādes laika.



3.att. Spiedes izturība atkarībā no temperatūras keramikas paraugiem no ķīmiski apstrādāta un neapstrādāta Lažas māla.

Dažādas koncentrācijas KOH šķīdumos apstrādātu Lažas mālu (kas atšķiras ar ievērojamu illītu māļvielu klātieni) spiedes izturības (3.attēls) izmaiņas atkarībā no pielietotā sārma koncentrācijas un saķepināšanas temperatūras parāda, ka keramikas paraugiem no dažādi apstrādātiem Lažas māliem, salīdzinot ar neapstrādātu mālu keramikas paraugiem, spiedes izturība palielinās, it sevišķi pieaugot apstrādāšanai pielietotā sārma koncentrācijai un saķepināšanas temperatūrai.

Aptuveni kalkulējot energoresursu ekonomiju apdedzināšanas procesā un to salīdzinot ar tradicionāli nepieciešamo enerģiju 950-1000°C temperatūras sasniegšanai, lai iegūtu spiedes stiprību 10-12 N/mm² robežās, tā sastāda ap 120 kcal/kg (rēķinot uz gatavo produktu masu) jeb 25-30% no kopējā tehnoloģiskā procesa kurināmā siltuma patēriņa.

C. Mikrobioloģiskā apstrāde

Pēdējo 20-30 gadu periodā mālu mikrobioloģiskā apstrāde tiek pielietota vairāku apsvērumu dēļ, no kuriem mālu un arī keramikas tehnoloģijā nozīme ir:

- iedarbei uz mālu reoloģisko īpašību (plūstamība, plasticitāte), žūšanas jutīguma koeficienta izmaiņām;
- jaunu mālu modificētu keramikas produktu izstrādei, piemēram, lētu biopolimērmateriālu dažādu veidu atkritumu reciklēšanai.

Dotajā izstrādes posmā mālu mikrobioloģiskai apstrādei ir pielietots baktēriju veids Ps. fluorescens AMPS11 procesā, kas shematiski parādīts 4.attēlā.

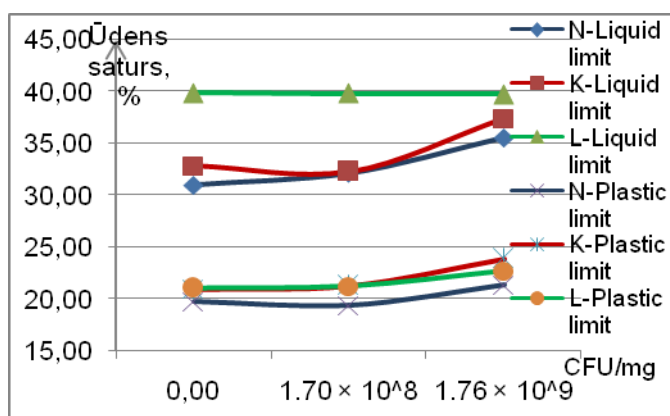
1.stadija:
 •Mālu sterilizācija (121°C, 15min.)
 •Baktēriju PS11 fluorescens kultivēšana

2.stadija:
Māla suspensijas un kultūrvides inkubācija
 Mitrums~50%; 48h, 28 °C; 24h, 37 °C

3.stadija: Pārbaudes:
 Karboksihidrātu koncentrācija, pH, plūstamība/
 plasticitāte

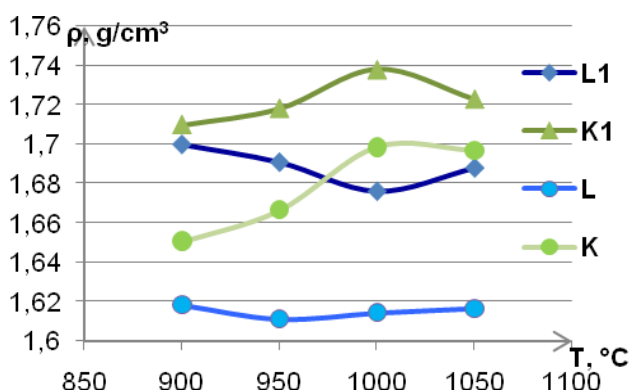
4.att. Mālu mikrobioloģiskās apstrādes shēma.

Kā parādīts 5.attēlā, mālu mikrobioloģiskās apstrādes efektivitātes ietekme ir attiecināma uz mazāk plastiskiem māliem (māli ar salīdzinoši zemāku māļvielu saturu), kādi dotajā piemērā ir Kupravas atradnes māli (K) – to plasticitātes (pēc Aterberga), it sevišķi augšējās robežas (plūstamības), kā arī plasticitātes zemākās robežas (sadrupšanas) ūdens saturs pieaug ar baktēriju koncentrācijas palielināšanos maisījumā. Turpretī māliem ar pietiekami augstu māļvielu saturu, kādi ir Lažas un arī Nīcgales māli, ietekmes nav vai ir niecīga.



5.att. Mālu augšējās (plūstamības) un apakšējās (sadrūšanas) plasticitātes robežas izmaiņas atkarībā no baktēriju koncentrācijas maisījumā: N- Nīcgales māls, L- Lažas māls, K – Kupravas māls.

Savukārt ar baktērijām apstrādāto mazāk plastisko mālu K saķepinātā keramika salīdzināmās temperatūrās un tradicionāli pielietotā saķepināšanas režīmā uzrāda samērā ievērojamu sablīvējuma pieaugumu, 6.attēls.



6.att. Šķietamā blīvuma salīdzinājums keramikai no māla, kas nav apstrādāts ar baktērijām (L – Lažas māls un K - Kupravas māls) un attiecīgi no apstrādātiem māliem (L1 un K1) apdedzināšanas temperatūru intervālā.

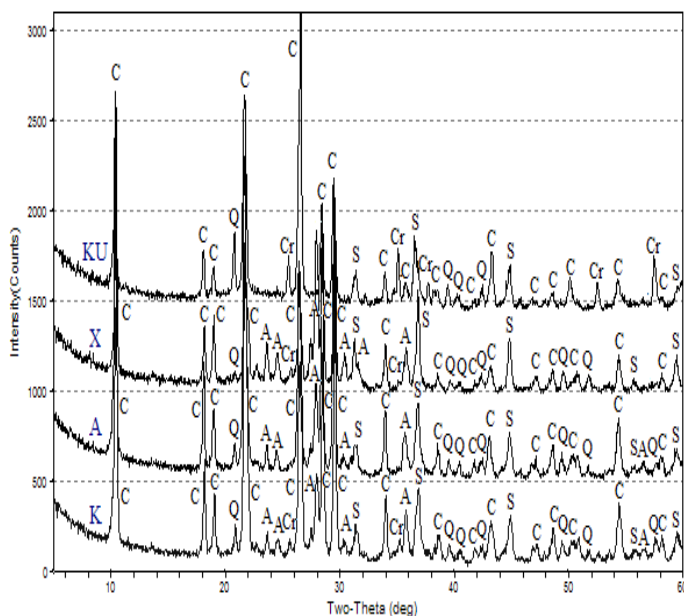
D. Jaunu keramikas produktu izstrāde

Parasti illīta māli tiek pievienoti ap 35% tradicionālai akmens masas keramikai, kas tiek iegūta no laukšpata, smiltīm un grūti kūstošiem māliem [11], bet nav zināmi gadījumi šo mālu, kā arī dolomīta un kvarca smilšu izmantošanai kopā ar sintētiskiem savienojumiem augsttemperatūras, kordierīta, špineļa vai enstatīta keramikas izstrādē. To kopējais pievienotais daudzums nedrīkstētu pārsniegt 50-55 %. Pretējā gadījumā keramikas materiālā pieaug amorfās fāzes daudzums, kas samazina keramikas mehāniskās un termiskās īpašības.

Kordierīta ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) **keramika** ir izcils, termiski izturīgs, materiāls. No pielietojanas viedokļa

kordierīta materiāliem ir vērtīga nozīme jebkurā augsttemperatūras sistēmā. Sintezējot šo keramiku no tradicionāliem pulvera maisījumiem, kas satur talku un kaolīnu (vai kaolīnu saturošu mālu), sintēzes temperatūra parasti sasniedz 1400°C .

Pielietojot illītus saturošus mālus ar kaolīna saturu mazāku par 10% maisījumā ar dolomītu, sintētiskām piedevām MgCO_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, K_2CO_3 un kvarca smiltīm, šī sintēzes temperatūra kordierīta keramikas gadījumā pazeminās no 1400°C līdz 1200°C (7.attēls). Šajā gadījumā vienlaikus ar kordierītu (indalītu) kristāliskā fāzē var veidoties arī korunds, špinelis un kvarcs, kuru klātienē nelielā mērā var pazemināties keramikas termiskā izturība, salīdzinot ar vienfāzes kordierīta keramiku.

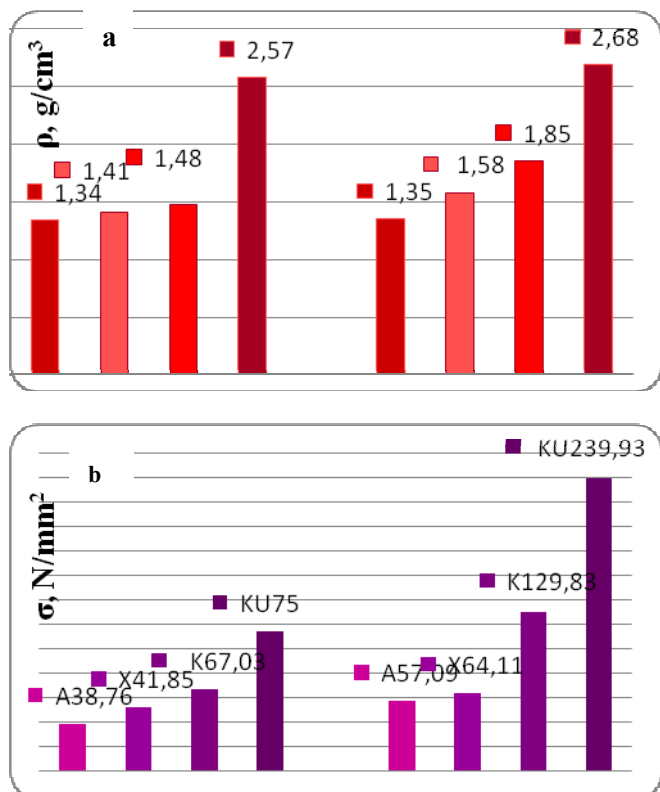


7.att. Fāžu veidošanās kordierīta keramikā (no maisījumiem ar dažādiem dolomītu paraugiem un Ugāles mālu), apdedzināti 1200°C 3.st. Apzīmējumi:

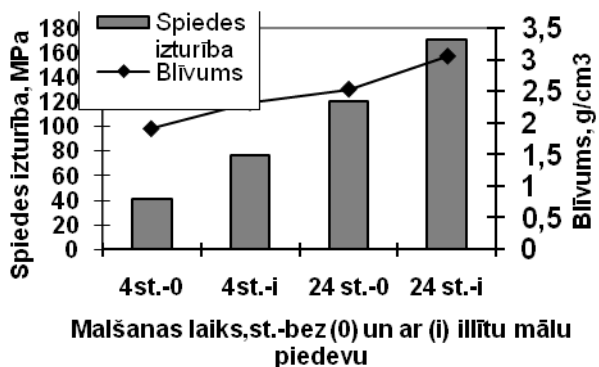
C – kordierīts, Q – kvarcs, A – anortīts, S – špinelis, Cr – korunds; A- Aiviekstes kreisā krasta dolomīts, K- Kalnciema dolomīts, X- Kranciema dolomīts, U – Usmas māls.

Šīs keramikas divi tehnoloģiskie raksturojumi – blīvums un spiedes stiprība atkarībā no pielietotām minerālām izejvielām parādīti 8. a un b attēlā.

Savukārt ar augstiem stiprības rādītājiem ir raksturojams **mullīta-ZrO₂ keramikas** materiāls, kas iegūts no $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 , ZrO_2 maisījumiem ar illītu mālu piedevu kā saķepšanu veicinošu piedevu. Salīdzinot ar līdzīga sastāva keramiku bez illīta mālu piedevas, saķepšanas temperatūra tiek pazemināta par $100\text{--}150^\circ\text{C}$, iegūstot augstas stiprības blīvu keramikas materiālu, kura spiedes stiprības raksturojums salīdzinājumā ar bezmāla keramiku dots 9.attēlā. Saķepinot šo keramiku plazmas izlādē (SPS) spiedes stiprības rādītāji pieaug divkārt.

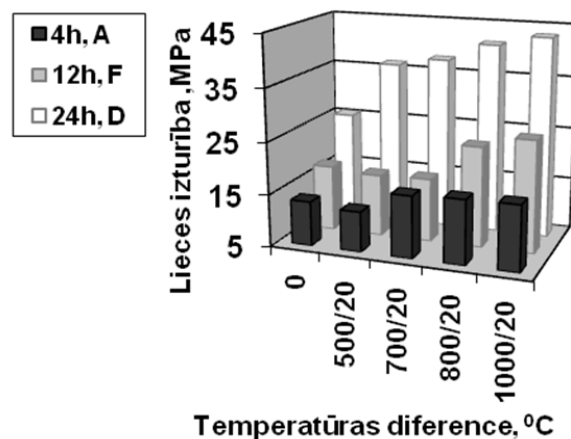


8. att. Kordierīta paraugu A, X, K un KU (A - Aiviekstes kreisā krasta dolomīts, K - Kalnciema dolomīts, X - Kranciema dolomīts, U – Usmas māls) blīvuma un spiedes izturība atkarībā no pielietotā izejvielu maisījuma, saķepināti 1200 °C temperatūrā.



9.att. Mullīta keramikas spiedes izturības un blīvuma salīdzinājums paraugiem ar (i) un bez illīta mālu piedevas (0) atkarībā no pulvera maššanas laika.

Ir jāatzīmē arī šīs keramikas termiskās izturības (t.i., spējai pretoties krasām temperatūras izmaiņām) rādītāji, kas norāda uz to (10.attēls), ka keramikai pēc katra cikla (kontrolējot šo rādītāju ar lieces pretestības izmaiņām) lieces pretestība pat pieaug. Tas nozīmē, ka materiāls ir izcili termiski izturīgs pie straujām temperatūras izmaiņām, vēl jo vairāk, redzams, ka pēc „termiskā trieciena” lieces pretestība pat pieaug. Acīmredzot, tas saistīts ar to, ka šādas termiskas apstrādes rezultātā keramikā turpina „augt” mullīta adatveida (prizmatiskie) kristāli, sasniedzot pat līdz 5µm garumu.



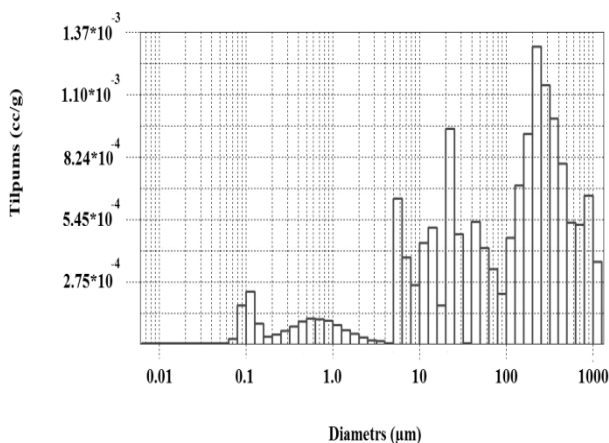
10.att. Mullīta keramikas no dažādu laiku maltiem pulveriem (4, 12 un 24 stundas) lieces pretestības izmaiņas pēc termociklēšanas.

Poru keramikas izstrādei ir pielietots izejvielu maisījums ar relatīvi augstu karbonātus saturošo minerālo izejvielu (dolomīta, kaļķakmens), kā arī kvarca smilšu un mālu saturu, skat. 1.tabulu.

1. TABULA

PORU KERAMIKAS MAISIJUMU SASTĀVI, MASAS D.

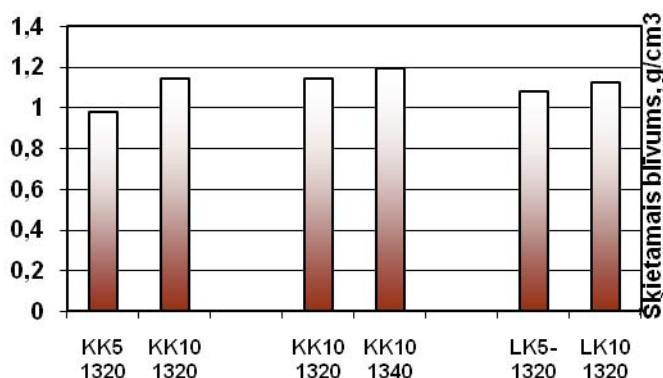
Sintētiskās izejvielas	Minerālās izejvielas			
	Bāles smiltis	Kranciema dolomīts	Kaļķakmens: Kūmas atradne	Illīta māls (atradne): Kuprava, Āne, Laža
MgO, K ₂ CO ₃ , γAl ₂ O ₃	28-29	6-7	4-8	4-8
7,5- 22,0				



11. att. Diferenciālais poru sadalījums poru keramikas paraugam KK10.

Noteikts, ka pie nemainīga sintētisko izejvielu, mālu un dolomīta daudzuma sastāvos poru daudzums keramikas paraugos, saķepinot tos temperatūru intervālā 1320-1340 °C pieaug, palielinot kaļķakmens daudzumu, kā arī ar temperatūru. Saistībā ar pielietoto māla piedevu - Ānes, Lažas vai Kupravas - no diferencētu poru veidošanās viedokļa (11.att.) par optimālu no poru sadalījuma un kopējā tilpuma

viedokļa ir uzskatāmi optimāli pieļaujamie Kupravas, kā arī Lažas māla un kaļķakmens daudzumi pētītos maisījumos. Paraugi tiek raksturoti ar šķietamo blīvumu robežās $\leq 1,2 \text{ g/cm}^3$ (12.attēls).



12.att. Poru keramikas šķietamais blīvums sastāviem ar Kupravas (K) un Lažas (L) mālu, un 10 % kaļķakmens (K) piedevu, paraugiem, kas saķepināti 1320 un 1340 °C temperatūrā.

III. SECINĀJUMI

Ir dots īss pārskats par galvenajām pētījumu ievirzēm un rezultātiem Valsts pētījumu programmas 4 gadu posmā apakšprogrammā „Jauni keramikas materiāli un tehnoloģijas”.

Ir noteikts, ka katrs no detalizēti pētītajiem māliem gan no keramisko un spiedes izturības īpašību izmaiņām, gan arī, mazākā mērā, no struktūras viedokļa diferencēti „reagē” uz to ķīmisko apstrādi ar sārmu.

Saistībā galvenokārt ar saķepināšanas/apdedzināšanas temperatūru un spiedes izturības lielumu var secināt, ka ķīmiskā mālu apstrāde ievērojami samazina keramikas materiāla saķepināšanas temperatūru par 200-300 °C (atkarībā no konkrētā māla), salīdzinot ar tradicionāli apdedzinātu, pie kuras keramikas materiāls iegūst pietiekami augstu spiedes izturību, kas pie 600 °C keramikai no ķīmiski apstrādāta māla sasniedz ap 18 N/mm².

Aptuveni kalkūlējot energoresursu ekonomiju apdedzināšanas procesā un to salīdzinot ar tradicionāli nepieciešamo 950-1000°C temperatūru, lai iegūtu spiedes stiprību 10-12 N/mm² robežās, tā sastāda ap 120 kcal/kg jeb 25-30% no kopējā tehnoloģiskā procesa kurināmā siltuma patēriņa.

Mikrobioloģiskā mālu apstrāde ietekmē mālu-ūdens maisījumu plasticitātes/plūstamības izmaiņas, it sevišķi to palielinot māliem ar relatīvi zemāku mālvielu saturu. Spriežot pēc šķietamā blīvuma izmaiņām saķepinātiem keramikas paraugiem, šī apstrāde pazemina mālu saķepināšanas temperatūru.

Izstrādāti mullīta-ZrO₂ augstas stiprības blīvi keramikas materiāli, pielietojot illīta mālus kā saķepināšanas temperatūru pazeminošu piedevu.

Parādīta iespēja izstrādāt augsttemperatūras kordierīta keramiku pazeminātā temperatūrā, pielietojot Latvijas dolomītu un mālu.

Pielietojot kvarca smiltis, karbonātus saturošas izejvielas un illītu mālus, iegūts augsttemperatūras poru saturošs keramikas

materiāls ar relatīvi plašu poru sadalījuma makro- un mezo poru diapazonā.

LITERATŪRAS SARAKSTS

- [1] Sedmalis, U., Sedmale, G., Stinkule, A. Characteristics of Latvian clays for structural application. *Brick and Tile Industry International*, 1995, Nr. 3, p. 170-177.
- [2] Sedmale, G. Sedmalis, U., Sperberga, I., Korovkins, A. Minerālo izejvielu pielietošanas pamatojums jaunu keramikas produktu un tehnoloģiju izstrādei. *RTU Zinātniskie raksti. Materiālzinātne un lietišķā ķīmija*, 2011, 24 sēj., 26.-30. lpp.
- [3] Segliņš, V., Sedmale, G., Virčava, I. Latvijas minerālās izejvielas: īpašību apkopojums. *RTU Zinātniskie raksti. Materiālzinātne un lietišķā ķīmija*, 2011, 24 sēj., 116.-135. lpp.
- [4] Davidovits, J. *Geopolymer (Chemistry & Applications)*. 2nd edition. France: Published by Institut Geopolimere, 2008. 350 p
- [5] Palomo, A., Grutzeck, M. W., Blanco, M. T. Alkali-activated fly ashes – a cement for future. *Cement and Concrete Research*, 1999, 29, p. 1323 – 1329. [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846\(98\)00243-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846(98)00243-9)
- [6] Duxson, P., Grant, C., Lukey G. C., et.al. The thermal evolution of metakaolin geopolymers: Part 2 Phase stability and structural development. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2007, 353, p. 2186-2200. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2007.02.050>
- [7] Mac Kenzie, K. J. D., Brew, D. R. M., Fletcher, R. A., et.al., Formation of aluminosilicate geopolymers from 1:1 layer-lattice minerals pre-treated by various methods: a comparative study. *Journal of Material Science*, 2007, 42, p. 4667-4674. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-006-0173-x>
- [8] Mac Kenzie, K. J. D., Brown, I. W. M., Meinhold, R. H., et.al., Thermal reactions of pyrophyllite studied by high-resolutions solid-state ²⁷Al and ²⁹Si nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Journal of American Ceramic Society*, 1985, 68, p. 266-272. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1985.tb15320.x>
- [9] Mac Kenzie, K. J. D. What are these things called geopolymers? A physico-chemical perspective. *Advances in ceramic matrix composites IX. Ceramic Transactions*, 2003, Vol. 153, p. 175-186.
- [10] Mac Kenzie, K. J. D., Brew, D. R. M., Fletcher, R. A., et.al. Formation of aluminosilicategeopolymers from 1:1 layer-lattice minerals pre-treated by various methods: a comparative study. *Journal of Material Science*, 42, 2007, p. 4667-4674. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-006-0173-x>
- [11] Ferrari, S., Gualtieri, F. The use of Illitic Clays in the Production of Stoneware Ceramics. *Applied Clay Science*, 2005, 32, Nr.1-2, p.73-81.
- [12] Sedmale, G., Sperberga, I., Zilinska, N., Steins, I. Effect of Different Sintering Processes on Mullite – Zirconia Ceramics Development. *Journal of Material Science*, 2013. (In Press).
- [13] Sedmale, G., Kuzņecova, I., Sedmalis, U. Augsttemperatūras poru keramika no jaukta sastāva izejvielu maisījumiem. *RTU Zinātniskie raksti. Materiālzinātne un lietišķā ķīmija*, 2012, 26. sēj., 55.-60. lpp.

Gaida Sedmale, Dr.habil.chem, asoc.prof./lead researcher Riga Technical University, Faculty of Material Science and Applied Chemistry is author of more than 200 scientific publications and 2 monographs in the branch of glass and ceramic chemistry and technology. The main outputs of glassy and ceramic materials are protected by more than 50 Latvian and Russian patents. Address: Azenes Str.14/24, Riga, Latvia, LV 1048 Phone: +37167089257, Fax: +37167615765 e-mail: gshedmale@ktf.rtu.lv

Ingunda Sperberga, Dr.sc.ing. (1998), asoc.prof., lead.researcher is author of more than 85 publications including 6 monographs and textbooks concerning crystallography, mineralogy, mineral raw materials of Latvia and physical chemistry of silicates. Address: Azenes Str.14/24, Riga Latvia, LV 1048 Phone: +37167089266 Fax: +37167615765 e-mail: sperberga@ktf.rtu.lv

Arturs Korovkins, is a master degree of chemical technology study programm student in Riga Technical University. His scientific interests is connected with the technology and chemistry of ceramic, as well as with glass. Actively participate with the presentations in local and International conferences.

Inga Kuzņecova, B. Sc. student, Institute of Silicate Materials of Riga Technical University. She is the 4th year student of chemical engineering study program at Riga Technical University. Her scientific interests are connected with porous ceramics. Inga Kuzņecova actively participates in social and study environment improvements, as well as with presentations in student scientific conferences of Riga Technical University.

Maris Rundans PhD student of Riga Technical University, Faculty of Material Science and Applied Chemistry. He is author of about 10 scientific papers in field of silicate materials. His interests include modification and use of natural raw materials for development of ceramic products.
Address: Azenes Str. 14/24, Riga, Latvia, LV 1048
Phone: + 371 67089266, Fax: + 371 67615765
E-mail: marisr87@inbox.lv

Gaida Sedmale, Ingunda Sperberga, Arturs Korovkins, Inga Kuzņecova, Maris Rundans. New Ceramic Materials and Technologies

The article is dedicated to the assessment of mineral raw materials of Latvia from the point of view of composition and characteristic properties for application to specific ceramic or other material development. The study aims at providing the insight into the present situation of the chemically treated 2:1 illite/smectite Latvian clays from their application viewpoint, based on the experimental results of their reactive ability to develop/not develop geopolymers, as well as on the effect of chemical and biological activation by *Ps.fluorescens*AM-PS11 on phase composition, structure and ceramic properties of sintered ceramic materials. The use of geopolymer method, i.e., treatment of clay with different concentration alkali solutions leads to a conclusion that each studied clay/clay mineral 'reacts' in a different way on the chemical treatment from the point of view of the ceramic properties and mechanical strength. There is no conclusive evidence on the formation of geopolymers in chemical treatment of illite clays. It is concluded that the sintering temperature of chemically treated clays significantly reduces to 200-300°C, and sufficiently high compressive strength exceeding 25 N/mm² is reached.

Comparison of the treatment of raw clay by a suspension of *Ps.fluorescens*AM-PS11 and alkaline activation shows the slight structural changes mainly characterized by water link changes in illite structure together with decrease in diffraction peaks of all crystalline phases of illite and kaolinite by alkali treatment, but not biological activation. This impact is mainly exerted on such technological properties as shrinkage and plasticity.

The effect of mineral raw materials on the formation of new ceramic materials is recognized and applied to the development of high-temperature porous, cordierite and mullite – ZrO₂ ceramics.

Гайда Седмале, Ингунда Шперберга, Артурс Коровкинс, Инга Кузнецова, Марис Рунданс. Новые керамические материалы и технологии

В статье рассматривается применение латвийского минерального сырья с точки зрения химического и минерального состава, а также характерных свойств для разработки новых керамических материалов и технологий. Цель исследований заключается в применении химической обработки 2:1 иллитовой глины щелочными растворами (1М- 6М КОН или NaOH), а также биологической активации с использованием обработки бактериями *Ps.fluorescens*AM-PS11 для изменения/разрушения структуры иллитов и, следовательно, свойств, особенно при спекании. Показано, что иллитовая глина разных месторождений отличительно «реагирует» на указанные виды обработки. В целом химическая обработка 2:1 иллитовой глины щелочными растворами (т.н. метод геополимеров) на 200-300°C понижает температуру спекания керамического материала при одновременном обеспечении высокой прочности на сжатие, достигающей 25 N/mm².

Биологическая обработка в основном оказывает воздействие на глинисто-водные суспензии, особенно на текучесть, значительно повышая эту величину для малопластичных глин.

Приведенные данные по разработке муллито - ZrO₂ керамики с добавкой 8-10 % иллитовой глины, что в значительной степени понижает температуру спекания, одновременно предотвращая обратный переход тетрагонального ZrO₂ при охлаждении материала и обеспечивая высокопрочностные значения традиционно спеченой при 1320-1340 °C муллито - ZrO₂ керамики ~150 МПа, а с использованием SPS - 280-320 МПа. Отражены результаты также по разработке кордиеритовой и высокопористой высокотемпературной керамики с применением карбонатсодержащего сырья совместно с добавками иллитовой глины и кварцевого песка Латвии.