

PORU STRUKTŪRAS VEIDOŠANĀS SILIKĀTU KERAMIKAS MATERIĀLOS

FORMATION OF PORE STRUCTURE IN THE SILICATE CERAMIC MATERIALS

V.Švinka, A.Cimmers, S.Čertoks, R.Švinka, L.Bīdermanis

Atslēgas vārdi: porainība, celtniecības keramika, neorganiskas un organiskas piedevas, elektronu mikroskopija, dzīvsudraba porozimetrija, siltuma vadāmība

Ievads

Silikātu keramikas materiāliem, kas iegūti no mālu izejvielām, poras ir raksturīgas kā neiztrūkstošs struktūras elements. Poru daudzums, izvietojums, izmēri un forma lielā mērā ietekmē keramikas īpašības un vienlaicīgi paver iespēju mērķtiecīgi ietekmēt un iegūt silikātu keramikas materiālus ar noteiktām īpašībām un funkcionālu daudzveidību.

Īpaši svarīgi ir tas, ka ar mērķtiecīgu poru struktūras izveidošanu mālu izejvielas saturošos keramikas materiālos ir iespējams sasniegt izcilas siltumizolācijas īpašības, atmosfēras un sala izturību, vienlaicīgi saglabājot augstu mehānisko izturību. Tieši vieglajiem silikātu keramikas materiāliem ir visoptimālākā siltuma izolācijas un stiprības attiecība salīdzinot tos ar poru betona vai keramzītbetona izstrādājumiem [1]. Bez tam, poru struktūra mālu keramikas materiālos ietekmē ūdens tvaiku sorbcijas – desorbcijas īpašības, labvēlīgi ietekmējot telpu mikroklimatu [2]. Jau agrāk konstatēts, ka celtniecības keramikas salaizturība apdedzinātā silikātu keramikas materiālā ir tieši saistīta ar kritisko poru izmēru 0,5 – 1 μ diapazonā [3,4]. Ir norādījumi, ka siltuma vadāmības koeficienta samazināšanai efektīvas savukārt ir tieši poras, kuru diametrs mazāks par 1 μ [5,6].

Darba mērķis ir analizēt poru veidošanās procesu dažādās Latvijas mālu izejvielās atkarībā no termiskās apstrādes. Izmantojot poru veidošanos veicinošas piedevas, noskaidrot tilpummasas samazināšanas iespējas un noteikt iegūtā materiāla siltuma vadāmības koeficientu λ.

Materiāli un metodes

Analizēta poru struktūra Latvijas Devona perioda mālu izejvielās no Liepas un Kupravas mālu atradnēm, kā arī Kvarāra perioda māli no Līvānu atradnes. Apdedzinātas keramikas mikrostruktūra analizēta ar skenējošo elektronu mikroskopiju, izmantojot elektronu mikroskopu Cambridge Instruments with EDAX system. Poru sadalījums pēc izmēriem Līvānu mālu keramikā noteikts ar dzīvsudraba porozimetriju, izmantojot Carlo Erba porozimetru. Siltuma vadāmība noteikta 150x150x20 mm plāksnēm pēc DIN 52612. Poru tilpuma palielināšanai izmantotas neorganiskas un organiskas piedevas: dolomīta milti, sijātas zāģu skaidas, kafijas sausna.

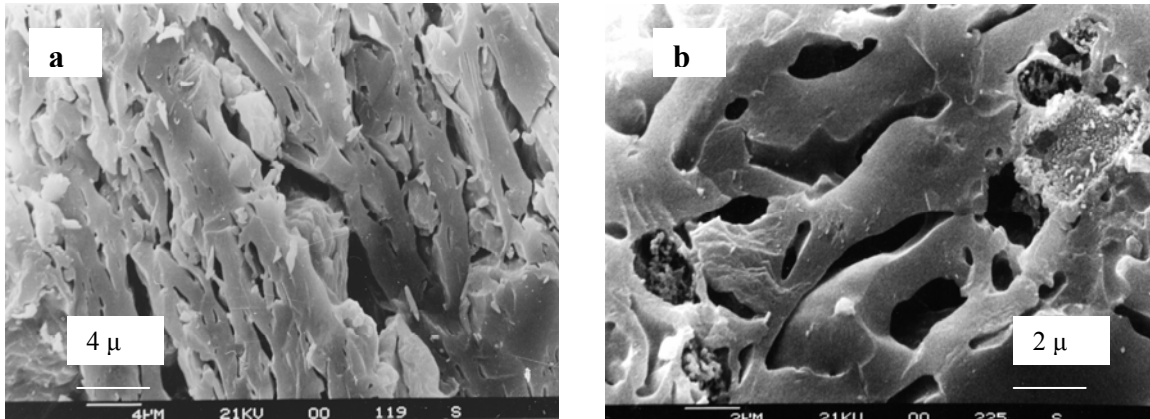
Eksperimentālā daļa un rezultātu izvērtējums

Poru veidošanā ilīta matricā ar un bez dabīgu karbonātu piemaisījuma

Elektronu mikroskopija parāda tekstūras – slāņaini porainas struktūras veidošanos keramikas materiālā atkarībā no izmantotā veidošanas paņēmiena. No plastiskas masas ekstrudētiem Liepas mālu paraugiem raksturīgas ekstrūzijas virzienā orientētas izstieptas formas poras, kas saistītas ar mālu minerālu plākšņveida uzbūvi (1.att. a). Arī pussausās veidošanas paņēmiens saglabā šo Devona māliem raksturīgo poru formu (1.att. b).

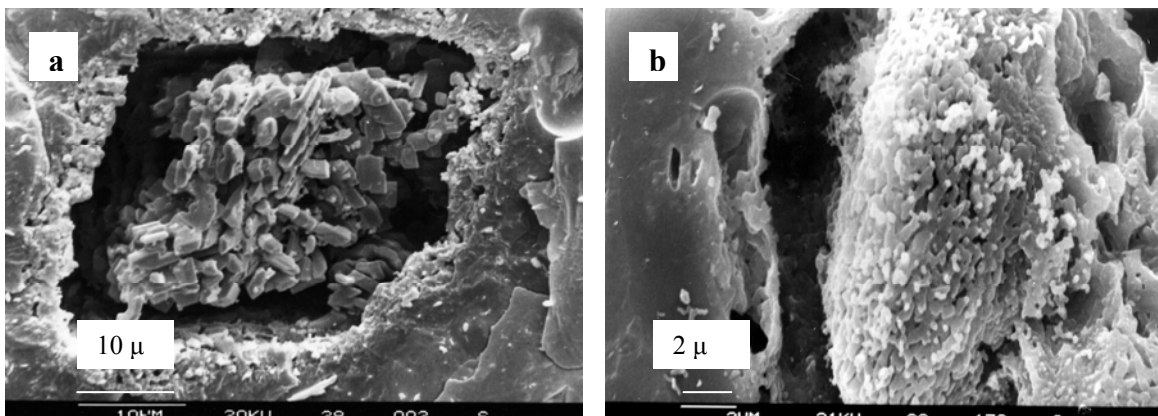
Karbonātu ieslēgumu klātbūtne devona perioda Kupravas mālos dod priekšstatu par, piem., ilīta – kalcīta mijiedarbību apdedzināšanas procesā. Kupravas mālos pat pēc smalcināšanas slapjās malšanas procesā var identificēt kalcīta kristālus pēc to kristalogrāfiskās formas. Termiskās disociācijas rezultātā 1050°C temperatūrā kalcīta grauda izmēri samazinās un kontaktvirsmā ilīts – kalcīts rodas

sprauga – pārrāvums (2.att.a). Pēc apdedzināšanas izveidojies CaO saglabājas izolēti no pamatmasas. Bijušajā kontaktzonā var identificēt ilīta – kalcīta termiskās mijiedarbības kristāliskās fāzes (2.att. b). Pēc poru formas un to noapaļojuma redzams, ka matricu veidojošais ilīta materiāls ir ar zemāku mīksttapšanas temperatūru.



1.att. 1000⁰C temperatūrā apdedzinātas Liepas mālu keramikas mikrostruktūra: a – ekstrudēta plastiska masa; b – pussausa presēta masa

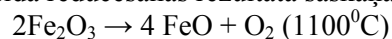
Fig.1. Microstructure of ceramic from clay deposit Liepa sintered at temperature 1100⁰C: a – extruded plastic body; b – semi-dry pressed body



2.att. Ilīta un kalcīta augsttemperatūras iedarbība Kupravas mālos: a – dekarbonizēts kalcīta grauds; b – iedarbības robežslānis

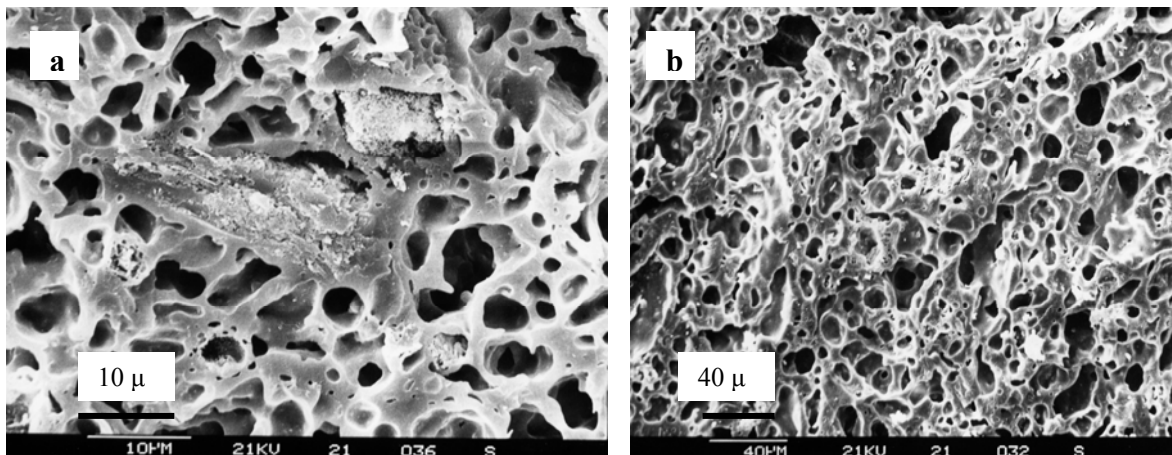
Fig.2. High temperature impact of illite and calcite in clay Kuprava: a – decarbonized calcite grain; b - boundary layer of impact

Vēl labāk mālvieļu (ilīta) un karbonātu piemaisījuma atšķirīgā mīksttapšana ir redzama 1100⁰C temperatūrā apdedzinātā paraugā (3.att. a), kur ilīta matricā notiek poru veidošanās piroplastiskā stāvokļa sākuma stadijā dzelzs oksīda reducēšanās rezultātā saskaņā ar vienādojumu



Šī ir galvenā poru veidošanās reakcija šūnu keramikas un keramzīta iegūšanas procesā.

Līdzīga poru struktūra tās veidošanās sākuma stadijā redzama Apriķu mālu paraugā jau 1050⁰C temperatūrā (3.att. b). Šajā elektronu mikroskopijas attēlā redzamas arī Apriķu mālu sastāvā esošās karbonātu daļiņas, kuras šūnu struktūras veidošanā nepiedalās un paliek izolētas.



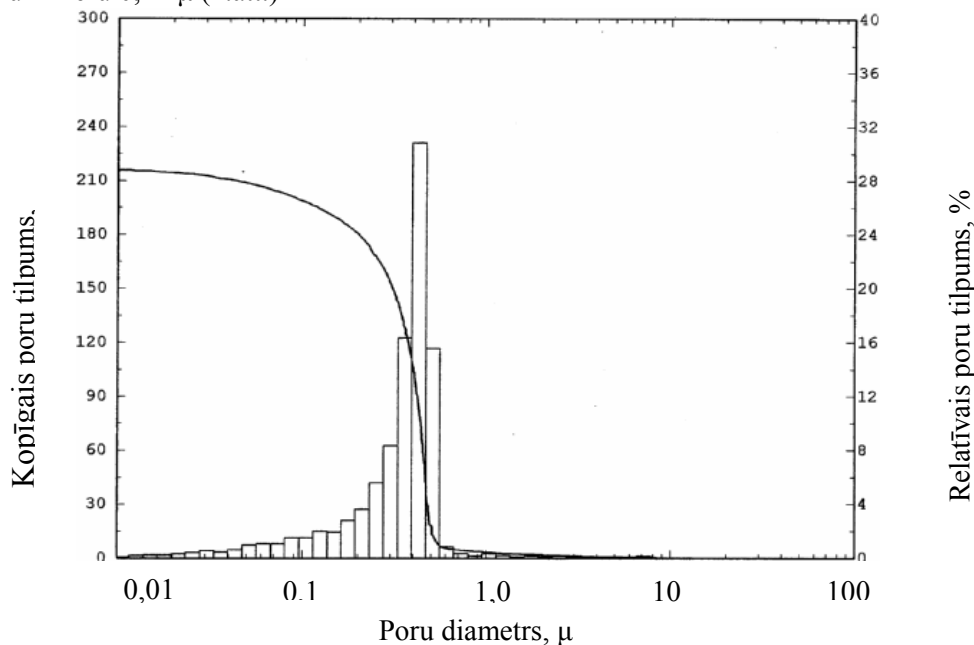
3.att. Mālu piropplastiskā stāvoklī izveidojusies poru struktūra: a – Kupravas mālos ar karbonātu ieslēgumu centrā; b – Apriku mālos

Fig.3. Pores structure formed in phyroplastic condition of clay: a – clay deposit Kuprava with carbonate inclusion in center; b – clay deposit Apriki

Poru veidošanās karbonātus saturošos Kvartāra perioda Līvānu mālos ar poras veidojošu piedevu palīdzību

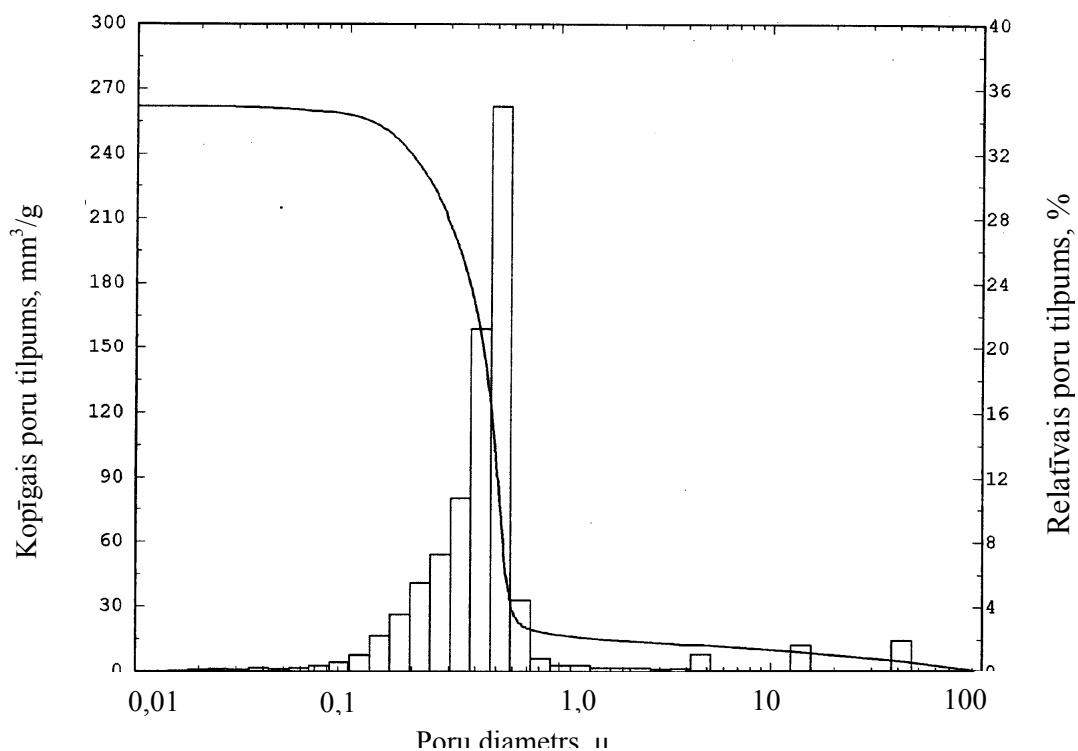
Poru veidošanās un porainības palielināšanas iespēja ar piedevu palīdzību apdedzinātos Līvānu atradnes mālos analizēta ar dzīvsudraba porozimetrijas palīdzību. Kā organiskas dabas piedevas izmantotas sijātas koksnes skaidas ($\varnothing \leq 2$ mm), pārtikas rūpniecības pārpalikuma produkti (kafijas sausne), smalcināti graudkopības blakus produkti. Kā neorganiska piedeva izmantots malts dolomīts ($\varnothing \leq 0,1$ mm). Visi analizētie paraugi apdedzināti 1000°C temperatūrā, kas uzskatāma par optimālu siltumizolējošas celtniecības keramikas ražošanai.

Dabīga sastāva Līvānu māli pēc apdedzināšanas 1000°C temperatūrā ir ar kopīgo porainību 36,7 % un vidējo poru izmēru $0,44 \mu$ (4.att.)



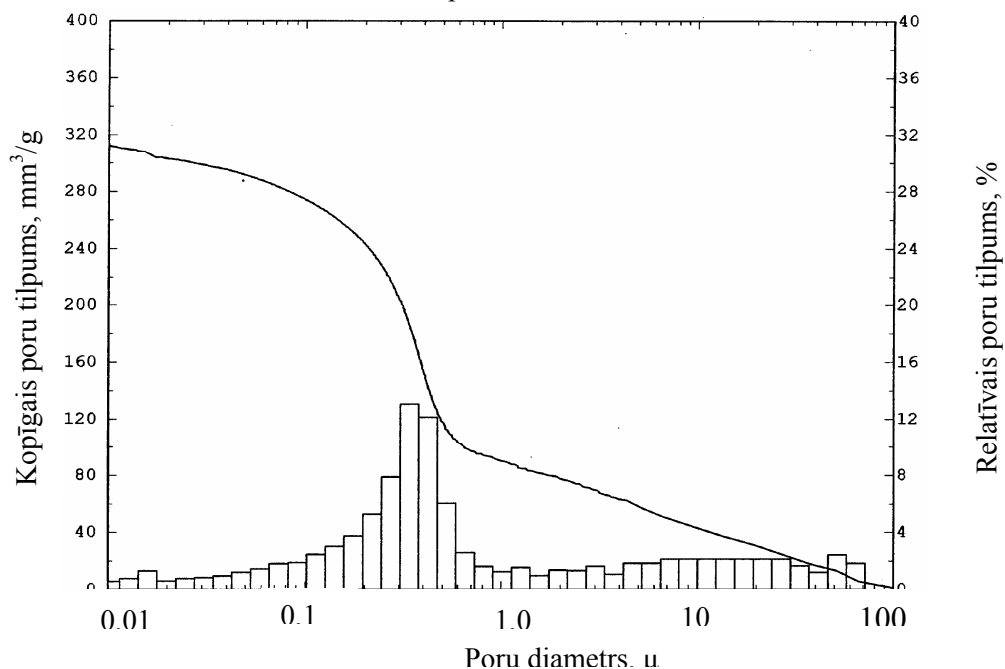
4.att. Poru sadalījums Līvānu atradnes mālos bez piedevām. Apdedzināšanas temperatūra 1000°C
Fig.4. Pore size distribution in clay deposit Livani without additive. Sintering temperature 1000°C

Pievienojot Līvānu māliem 20 masas % dolomīta, kopīgā porainība pieaug līdz 41,9 % , bet poru izmēri paliek tajās pašās robežās (5.att.).



5.att. Poru sadalījums Līvānu mālos ar 20 masas % dolomīta piedevu. Apdedzināšanas temperatūra 1000⁰C

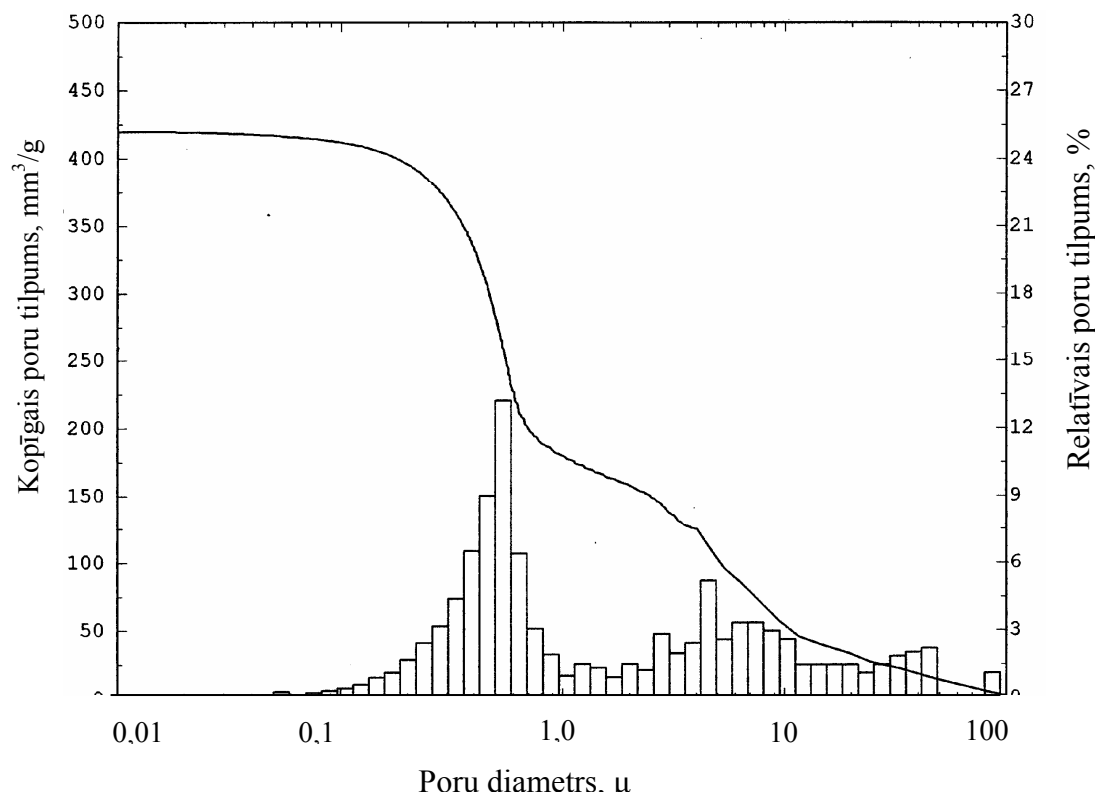
Fig.5. Pore size distribution in clay deposit Livani by additive of 20wt% dolomite. Sintering temperature 1000⁰C



6.att. Poru sadalījums Līvānu mālos ar 20 tilp.% koksnes skaidu piedevu. Apdedzināšanas temperatūra 1000⁰C

Fig.6. Pore size distribution in clay deposit Livani by additive of 20vol% saw dust. Sintering temperature 1000⁰C.

Koksnes skaidu piedeva 20 tilpuma % apdedzinātā Līvānu mālā (6.att.) veido poras plašā izmēru diapazonā sākot no nanoizmēriem 10-100 nm līdz mikronu diapazonam 1-100 μ . Kopējā porainība ir lielāka nekā minerālās piedevas dolomīta gadījumā.



7.att. Poru sadalījums Līvānu mālos ar 10 masas% dolomīta un 10 tilp.% koksnes skaidu piedevu. Apdedzināšanas temperatūra 1000^oC

Fig.7. Pore size distribution in clay deposit Livani by additive of 10 wt% dolomite and 10 vol% of saw dust. Sintering temperature 1000^oC

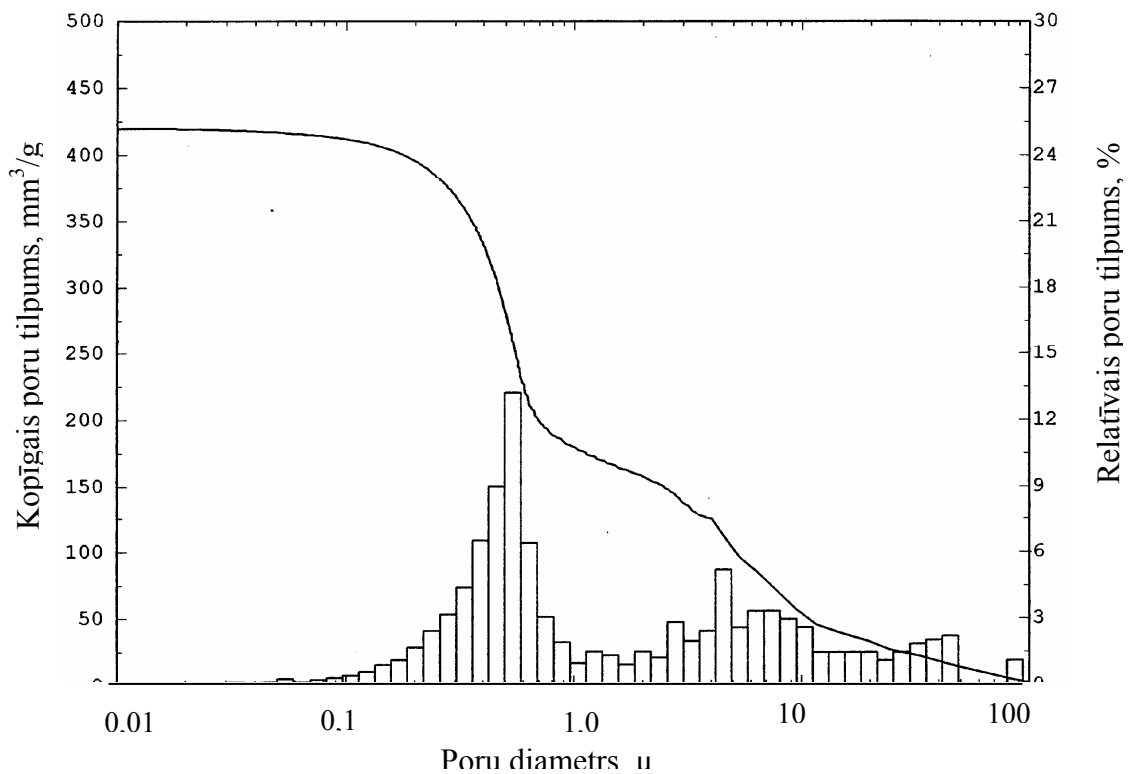
Kombinējot minerālās piedevas ar organiskajām piedevām, izdodas tālāk samazināt keramikas tilpuma masu un palielināt porainību, kas notiek galvenokārt uz to poru rēķina, kuru diametrs lielāks par 1 μ (7.att.).

Kombinētu organisko piedevu sastāvs kopā ar malta dolomīta piedevu atstāj vislielāko ietekmi uz keramikas tilpuma masas un siltuma vadāmības samazināšanu. Salikta sastāva izdegošās organiskās piedevas kopā ar maltu dolomītu Līvānu mālu matricā veido nepārtrauktu poru izmēra diapazonu no 0,1 līdz 100 μ (8.att.).

Optimālais poru izmēru sadalījums 1000^oC temperatūrā apdedzinātos Līvānu mālos ar 10 masas % malta dolomīta un 20 tilp.% kombinētu izdegošo organisko piedevu parādīts 9.att.

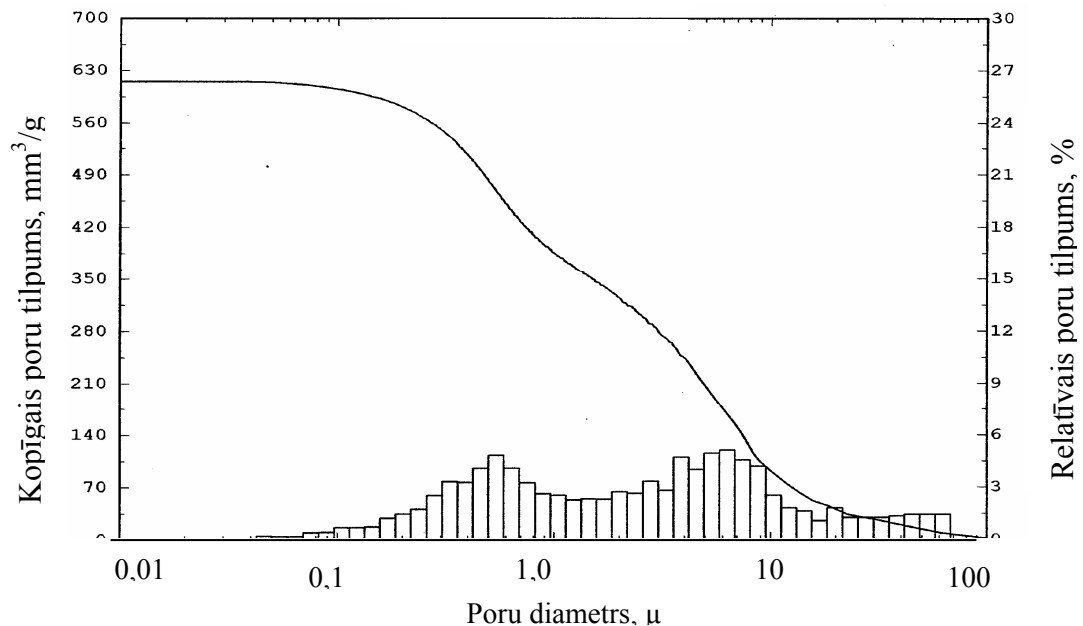
Izmantojot kompleksās poras veidojošās piedevas, iespējams iegūt keramikas drumstalu ar tilpuma masu 0,98 g/cm³ un drumstalas siltuma vadītspējas koeficientu 0,187 W/m.K. Apskatīto 1000^oC temperatūrā apdedzināto keramikas materiālu īpašības apkopotas 1.tabulā.

Kvartāra mālu izejvielas to dabīgajā sastāvā pēc apdedzināšanas 1000^oC temperatūrā raksturojas ar ievērojamu porainību līdz 36 %. To galvenokārt nosaka termoķīmiskie procesi mālu minerālu sastāvā. Apdedzinātu mālu materiālu porainība var mainīties plašā diapazonā atkarībā no temperatūras un sastāva. Mālu minerālu slāņainā uzbūve ir par iemeslu tam, ka atkarībā no izstrādājuma veidošanas paņēmiena izveidojas tekstūra – orientētu poru struktūra. Pēc elektronu mikroskopijas datiem struktūras tukšumi – poras orientējas ilīta bazālajās plaknēs. Pateicoties ilīta termoķīmiskām pārvērtībām un piemaisījumu klātbūtnei Līvānu mālos pēc to apdedzināšanas 1000^oC temperatūrā neskatoties uz augstu porainību, saglabājas liela drumstalas spiedes izturība 26 MPa (1.tab.).



8.att. Poru sadalījums Līvānu mālos ar 20 % dolomīta miltu, koksnes skaidu un kafijas sausnas kopīgu piedevu. Apdedzināšanas temperatūra 1000⁰C

Fig.8. Pore size distribution in clay deposit Livani by additive of 20 % cumulative dolomite, saw dust and coffee dry matter. Sintering temperature 1000⁰C



9.att. Poru sadalījums Līvānu mālos ar dolomīta miltiem un kombinētu izdegošo piedevu (1.tab. 6.sastāvs). Apdedzināšanas temperatūra 1000⁰C

Fig.9. Pore size distribution of clay deposit Livani by additive of dolomite and combined organic additive (Table 1, composition 6). Sintering temperature 1000⁰C

1.tabula

Līvānu mālu keramikas ar dažādām piedevām īpašības pēc apdedzināšanas 1000°C temperatūrā
Properties of ceramic from clay deposit Livani by various additives. Sintering temperature 1000°C

Nr.	Piedevas		Īpašības				
	Dolomīts, %	Organiskas piedevas, %	Tilpummasa, g/cm ³	Siltuma vadāmības koeficients, W/m.K	Porainība, %	Īpatn. virsmas, m ² /g	Spiedes izturība, MPa
1.	-	-	1,62	0,404	36,8	4,46	26,4
2.	20	-	1,50	0,372	41,9	3,06	42,0
3.	-	Koksnes skaidas 20	1,42	0,319	47,5	8,33	8,0
4.	10	Koksnes skaidas 10	1,34	0,311	48,2	3,64	15,0
5.	10	Skaidas 5 Sausne 5	1,24	0,296	54,6	3,25	12,3
6.	10	Skaidas 10 Sausne 5 Malti graudi 5	0,98	0,187	57,5	3,50	6,0

Elektronu mikroskopijas attēlu analīze rāda, ka karbonātu piedevas ilītu saturošiem māliem pēc apdedzināšanas drumstalā veido poras ap sākotnējo karbonātu graudu, samazinoties tā tilpumam termiskās disociācijas rezultātā. Pat neliela izmēra karbonātu graudi, piem., kalcīta kristāli, kuru izmēri $\leq 5 \mu$, veido izolētu poru mālvielas matricā, kur poras centrā pastāv izolēts CaO līdz pat apdedzināšanas temperatūrai 1100°C. Kalcīta un ilīta mijiedarbības robežslānī, veidojoties kalcija alumosilikātiem (anortīts, diopsīds) veidojas poras ar izmēru $\leq 1 \mu$.

Organiskās izdegošās piedevas mālu matricā veido poras pēc replicēšanas principa, t.i., izdegot organiskai komponentei tiek nokopēta tās sākotnējā forma.

Porozimetrijas rezultāti par koksnes skaidu ietekmi uz poru izmēriem liecina par to, ka starp mālvielu un organisko komponenti koksni pastāv arī fizikāli ķīmiska iedarbība, kas izpaužas kā poru veidošanās nanoizmēru diapazonā 10-100 nm. (6.att.). Koksnes skaidu ietekme uz poru veidošanās termokīmiskiem procesiem izpaužas arī kā ievērojams apdedzinātā materiāla iekšējās īpatnējās virsmas pieaugums 8,3 m²/g. Porainības pieaugums un tilpuma masas samazināšanās Līvānu mālu masā ir atkarīga ne tikai no neorganisko un organisko poras veidojošo vielu piedevu daudzuma 20-30%, bet lielā mērā no dažādu poras veidojošo piedevu kombinācijas. Maksimālo poras veidojošo organisko piedevu daudzumu ierobežo keramikas izstrādājumu veidošanas paņēmieni. Tā, piem., ekstrūzijas procesam ar lentas vakuumpresi organisko piedevu daudzums ir ierobežots ar 20 tilp.%. Siltuma vadāmības samazināšanai visefektīvāk darbojas kombinētā poras veidojošā piedeva ar 10 masas % malta dolomīta un 20 tilp.% kombinēta organiskā piedeva. No poru izmēra viedokļa vismazāko drumstalas siltuma vadāmības koeficientu $\lambda = 0,18 \text{ W/m.K}$ izdodas sasniegt materiālā ar vienmērīgi sadalītām plaša izmēru diapazona porām 0,1-100 μ . Atsevišķo poras veidojošo komponentu salīdzinoša analīze rāda, ka siltuma vadāmības samazināšanai efektīvas ir nanoizmēru poras 10-100 nm. Poras veidojošo piedevu ietekme uz keramikas drumstalas spiedes izturību ir atšķirīga. Malta dolomīta piedevu līdz 10 masas % gadījumā 1000°C apdedzinātam paraugam konstatēts drumstalas stiprības pieaugums salīdzinot ar Līvānu mālu sastāvu bez piedevām. Kombinācijā ar koksnes skaidām 20 masas % maltu dolomītu saturoša parauga spiedes pretestība ir 180 MPa. Sastāvs ar maksimālo poras veidojošo piedevu daudzumu – 10 masas % malts dolomīts un 20 tilp.% organiskas dabas komponente, uzrāda spiedes stiprību 6 MPa.

Literatūra

1. Čertoks S. Fizikālie un ķīmiskie procesi un to vadīšanas iespējas kvalitatīvas būvkeramikas iegūšanai. Promocijas darba kopsavilkums. – Rīga: 2008. – 27 lpp.
2. Nishigaki Y., Suzuki K. Development of a new building material with the function of air humidity control // Proceedings of 10th International Ceramic Congress, July 14-18. 2002 Italy.- Vol.34. Faenza: Techna, 2003. – p.247-254.
3. Pores distribution and frost resistance of the ceramic of Latvian Devonian clay. Proceedings of the Sixth Conference of European Ceramic Society. Vol.2 / Svinka R., Svinka V., Cimmers A., Moertel H. – Brighton: 1999. – p.365-366.
4. Die Prognostizierung und Bestimmung der Frostbeständigkeit keramischer Dachziegel und Ziegel./ A.Sadunas, H.Mörtel, V.Svinka, A.Cimmers.- Keramische Zeitschr. – Vol.57. (2005). S.4-8.
5. Čertoks S., Švinka R., Švinka V. Influence of pore forming additives on phase formation process and properties of thermal insulating building ceramic // Rīgas Tehniskās universitātes zinātniskie raksti. 1.sēr., Materiālzinātne un lietišķā ķīmija. – 11.sēj. (2005), 87.-95.lpp.
6. Thermal conductivity of clay bricks: the influence of microstructure and phase composition. Proceedings of 10th International Ceramic Congress. July 14-18. 2002 Italy.- Vol.34 /Dondi M., Mazzanti F., Principi P., Raimondo M., Zanarini G. Faenza: Techna, 2003. – p. 223-230.

Visvaldis Svinka, assoc.prof. Dr.hab.ing. **Ruta Svinka** leading researcher, Dr.ing.
Riga Technical University, Faculty of Materials Science and Applied Chemistry,
Azenes str.14/24, Riga, LV-1048,Latvia
Phone +371 67615560, Fax: +371 67615765. E-mail: svinka@ktf.rtu.lv

Andris Cimmers leading researcher, Dr.ing.
Riga Technical University, Faculty of Materials Science and Applied Chemistry,
Azenes str.14/24, Riga, LV-1048,Latvia
Phone +371 67615560, Fax: +371 67615765. E-mail: cimmers@ktf.rtu.lv

Laimonis Bidermanis leading researcher, Dr.ing.
Riga Technical University, Faculty of Materials Science and Applied Chemistry,
Azenes str.14/24, Riga, LV-1048,Latvia
Phone +37167089217, Fax: +37167615765.

Sergej Certok, Dr.ing.
Riga Technical University, Faculty of Materials Science and Applied Chemistry,
Azenes str.14/24, Riga, LV-1048,Latvia
Phone +37129919930, E-mail: scertoks@one.lv

V.Švinka, A.Cimmers, S.Čertoks, R.Švinka, L.Bīdermanis. Poru struktūras veidošanās silikātu keramikas materiālos.

Termoķīmiskie procesi ilīta tipa mālu minerālos lielā mērā veicina poru struktūras veidošanos apdedzināšanas procesā. Apdedzinātai ilīta mālu keramikai ir augsta spiedes izturība pie ievērojamas to porainības, kas dod priekšrocības šo izejvielu izmantošanai efektīvu vieglo keramikas bloku ražošanai. Dolomīta piemaisījums dabīgajā Kvartāra mālā un kā papildus piedeva var palielināt vai saglabāt porainā keramikas materiāla augsto mehānisko izturību pateicoties dolomīta – ilīta augsttemperatūras mijiedarbībai 1000⁰C temperatūrā.

Latvijas Kvartāra perioda mālu porainību var efektīvi palielināt ar organiskām izdegošām piedevām, kuru iedarbība var izpausties ne tikai kā sadegošai un gāzes veidojošai vielai, bet arī kā fizikāli ķīmiska iedarbība starp oglekli saturošiem savienojumiem un mālu minerāliem ar nanodiapazona poru veidošanos. Siltuma vadāmības koeficienta λ samazināšanai Latvijas kvartāra mālu sastāvā efektīvas ir vairākkomponentu poras

veidojošas piedevas, kuras satur minerālo komponenti – maltu dolomītu un dažādas izcelsmes organiskās izdegošās piedevas.

V.Svinka, A.Cimmers, S.Certoks, R.Svinka, L.Bidermanis. Formation of pore structure in the silicate ceramic
Formation of pore structure during the sintering process is determined by thermochemical processes in the illite type clay. High compressive strength and remarkable porosity characterises sintered illite clay ceramic. These properties privilege illite clays for production of powerful light weight ceramic building blocks. Admixture of dolomite in the natural quaternary clay and extra additive of dolomite can rise or keep high mechanical strength of porous ceramic material due to high temperature interaction of dolomite and illite at temperature 1000⁰C. The porosity of ceramic produced from quaternary Latvian clay is possible to increase with organic combustible additives. This impact finds expression not only by burning and gas forming, but also by chemical impact between carbon containing compositions and clay minerals with pore formation in the nanosize range. Additive of more pore forming components together at quaternary clays are powerful to decrease coefficient of thermal conductivity. This combined additive contains mineral component such as milled dolomite and various organic combustible matter.

В.Швинка, А.Циммерс, С.Черток, Р.Швинка, Л.Бидерманис. Образование пористой структуры в материалах силикатной керамики.

Термохимические процессы в глинистых минералах типа иллита способствуют образованию пор в процессе обжига. Обожженная керамика из иллитовой глины имеет высокую механическую прочность на сжатие при значительной пористости, что дает преимущество для использования этого сырья для производства эффективных легких керамических строительных блоков. Примесь доломита в четвертичной глине и дополнительная добавка доломита может увеличивать или сохранить высокую механическую прочность пористого керамического материала благодаря высокотемпературному взаимодействию доломита и иллита при температуре 1000⁰С. Пористость керамики из четвертичной глины можно эффективно увеличивать при добавке органических выгорающих материалов. Действие этих веществ появляется не только в сгорании и образовании газ, но и как физико- химическое взаимодействие между углерод содержащими соединениями и глинистыми минералами с образованием пор наноразмеров. Для уменьшения коэффициента теплопроводности строительной керамики из четвертичной глины эффективными порообразователями являются комплексные добавки которые состоят из минерального компонента – молотого доломита и органических выгорающих материалов различного происхождения