

POROUS BUILDING CERAMIC WITHOUT COMBUSTIBLE ADDITIVES

PORAINA CELTNIECĪBAS KERAMIKA BEZ IZDEGOŠĀM PIEDEVĀM

V.Švinka, R.Švinka, L.Bīdermanis, A.Butlers, S.Krebs.

Atslēgas vārdi: poraina celtniecības keramika, liešana no šlikera, ūdens uzsūkšanas kinētika, alumīnija pulveris

Ievads

Poraina siltumizolējoša celtniecības keramika iegūta no koncentrētām izejvielu suspensijām ar alumīnija pulvera piedevu ar liešanas paņēmieni līdzīgi gāzbetona ražošanas tehnoloģijai [1,2], kā arī ar tradicionālo plastiskas keramikas masas veidošanas tehnoloģiju. Gatavojot izstrādājumus ar suspensijas liešanas paņēmieni, poru veidošanās šajā suspensijā ir atkarīga no reoloģiskajām īpašībām, tādām kā zeta potenciāls, viskozitāte un pH [3,4]. Gāzes veidošanās reakcijas ātrums alumīnija pulverim reaģējot ar ūdeni ir atkarīgs no noteiktu minerālu klātbūtnes, tādu kā kaolinīts, ilīts, smektīti un arī alumīnija oksīds. Ūdeņraža izdalīšanās ātrums suspensijā nosaka arī materiāla porainību. Gala produkta poru struktūru galvenokārt ietekmē izejvielu graudu izmēri un apdedzināšanas temperatūra. Savukārt suspensijas viskozitāte ir tā, kas nosaka poru veidu – tās ir vai nu apaļas, vai ovālas. Metastabila poru struktūra izveidojas stundas laikā suspensijai sacietējot.

Materiāli un metodes

Darbā izmantoti devona un kvartāra periodu Latvijas ilīta tipa māli (1.tabula) ar 10-15 masas % alumīnija oksīda un 0,5 masas % alumīnija pulvera piedevu gatavojot paraugus ar šlikera liešanas paņēmieni. Piedevu raksturojums: alumīnija oksīds Nabalox NO 115-25 ar vidējo graudu izmēru d_{50} 5,34 μ , alumīnija pulveris no firmas Schlenk (Vācija) ar vidējo graudu izmēru d_{50} 15 μ . Ūdens saturs suspensijā 32 %. Ar šiem pašiem māliem gatavotas plastiskas masas, kurām pievienots 1-5 masas % divu veidu rupjgraudaina alumīnija pulvera (firma Schlenk, alumīnija pārstrādes rūpniecības atkrituma produkts) ar graudu vidējo izmēru 100 μ un 630 μ . Paraugi, kas izgatavoti gan ar šlikera liešanas, gan plastiskās veidošanas paņēmieniem pēc žāvēšanas apdedzināti 950 līdz 1050⁰C temperatūrās. Struktūras pētījumiem izmantota optiskā mikroskopija (stereomikroskops Leica 420). Poru sadalījuma noteikšanai izmantots dzīvsudraba porozimētrs Autopore IV. Ūdens uzsūkšanas kinētika iemērcot paraugus ūdenī mērīta pēc 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20, 40, 60 un 90 minūtēm. Ūdens uzsūkšana aprēķināta gramos uz parauga tilpumu. Spiedes izturība no plastiskas masas veidotiem 40 x 40 x 40 mm paraugiem noteikta ar hidraulisko presi, kuras jauda 2000 t.

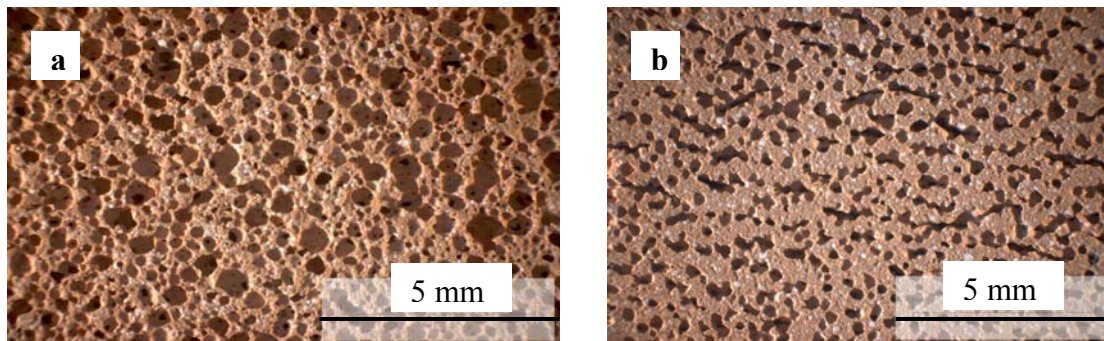
1.tabula

Pētīto mālu ķīmiskais sastāvs masas % (galvenie oksīdi)
Chemical composition of investigated clays, wt% (base oxide)

Oksīdi	Devona māli	Kvartāra māli
SiO ₂	62,19	52,10
Al ₂ O ₃	15,45	14,67
Fe ₂ O ₃	7,15	4,43
CaO	0,83	8,86
MgO	1,32	3,48
K ₂ O	4,12	1,79
Na ₂ O	0,09	0,75

Ekspierimentālā daļa un rezultātu izvērtējums

I daļa: keramika ar liešanas paņēmienu. Poru izmēru sadalījums apdedzinātos paraugos ir atšķirīgs dažādiem māliem. Bezkarbonātu devona mālu keramikai pēc optiskās mikroskopijas rezultātiem poras ir lielākas un poru virsmas laukums 1000⁰C temperatūrā apdedzinātiem paraugiem ir 49,5 %, bet kvartāra mālu keramikā, kas arī apdedzināta 1000⁰C temperatūrā, poras ir mazākas un poru virsmas laukums ir 29,7 % (1.att.).



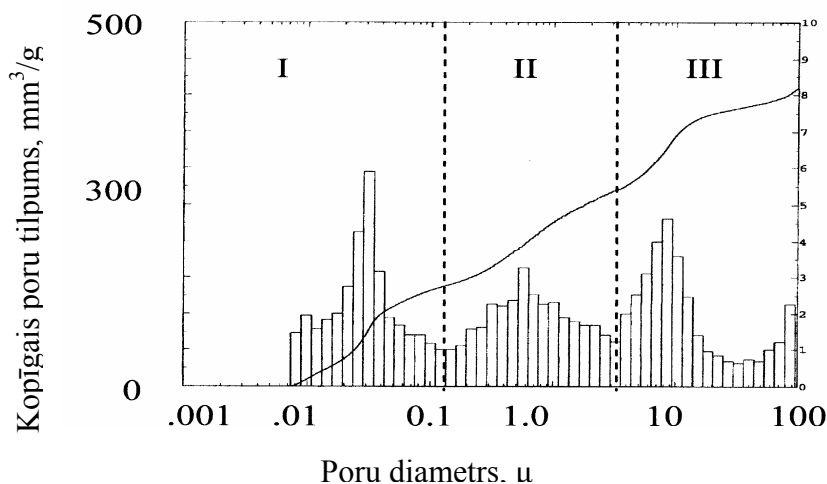
1.att. 1000⁰C temperatūrā apdedzinātu keramikas materiālu struktūra (optiskā mikroskopija):

a – bezkarbonātu devona māli; b – karbonātus saturoši kvartāra māli

Fig.1. Structure of materials sintered at temperature 1000⁰C (optical microscopy):

a – Devonian lime less clay, b – Quaternary lime rich clay

Arī poru izmēru sadalījums šajos keramikas materiālos ir atšķirīgs. Bezkarbonātu mālu keramikas materiāla poru sadalījuma diagrammā ir divi raksturīgi poru izmēru diapazoni 0,01-1,0 μ un 10 – 100 μ. Turpretim karbonātu mālu keramikas poru sadalījuma diagramma uzrāda trīs raksturīgus poru izmēru diapazonus: 0,01 – 0,1 μ (I), ap 1,0 μ (II) un 10-100 μ (III) (2.att.).

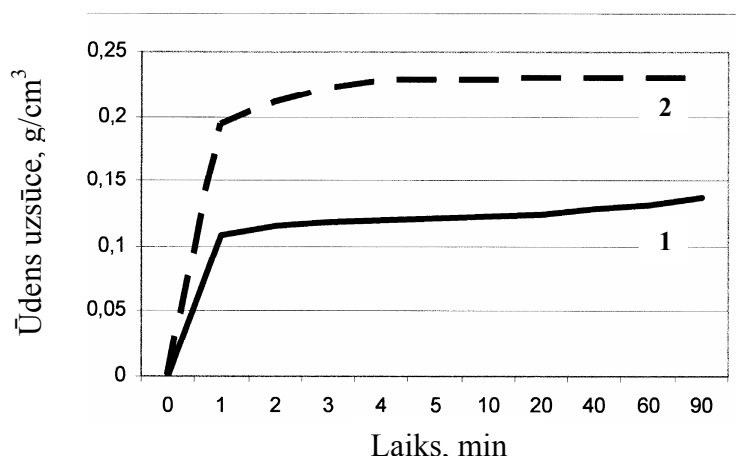


2.att. Poru izmēru sadalījums 1000⁰C temperatūrā apdedzinātos kvartāra mālu paraugos

Fig.2. Pore size distribution in the quaternary lime rich clay sample fired at temperature 1000⁰C

Lielākā izmēra poru veidošanās saistīta ar ūdeņraža izdalīšanos ķīmiskās reakcijas rezultātā un suspensijas sacietēšanu. Vidējā izmēra poras veidojas mālu minerālu dehidroksilācijas rezultātā, bet mazāko poru veidošanās notiek karbonātu sadalīšanās rezultātā. Smalkākās poras nodrošina siltuma izolāciju un ūdens tvaiku adsorbēšanu, bet lielās rada rezerves tilpumu ūdens sasalšanas gadījumā. Šādu materiālu tilpuma masa ir maza – bezkarbonātu mālu gadījumā 1,0 – 1,17 g/cm³, bet karbonātus

saturōšu mālu keramikas gadījumā $0,97 - 1,0 \text{ g/cm}^3$. Pastāv lineāra sakarība starp silikātu keramikas tilpuma masu un siltuma vadāmību [5]. No šī viedokļa aprēķinātais siltuma vadāmības koeficients bezkarbonātu mālu keramikai ir $0,15 \text{ W/m.K}$, bet karbonātu mālu keramikai attiecīgi $0,13 \text{ W/m.K}$. 1000°C temperatūrā apdedzinātas devona mālu keramikas kopīgā ūdens uzsūce ir $41,3\%$, bet kvartāra mālu keramikai pēc apdedzināšanas šajā temperatūrā $39,7\%$ pēc 24 stundu izturēšanas ūdenī. Ūdens uzsūkšanas kinētikas process abu veidu mālu keramikai ir līdzīgs: ļoti strauja ūdens uzsūkšana pirmajās minūtēs, bet lēns ūdens uzsūkšanas process vēlākajā laikā. Ar šlikera liešanas paņēmieni iegūta Devona mālu keramika ūdeni uzsūc mazāk nekā kvartāra mālu keramika (3.att.).

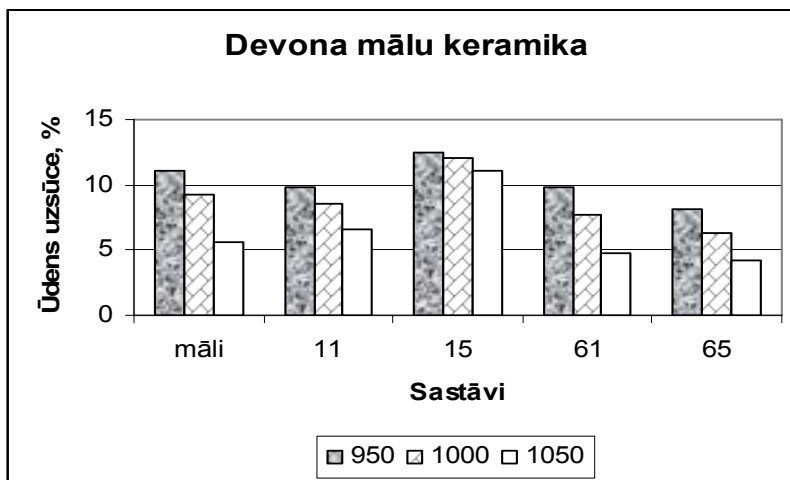


3.att. Ūdens uzsūkšanas kinētika 1000°C temperatūrā apdedzinātu bezkarbonātu devona mālu (1) un kvartāra karbonātus saturošu mālu (2) keramikā

Fig.3. Water uptake kinetic of lime less Devonian (1) and lime rich Quaternary clay (2) ceramic sintered at temperature 1000°C

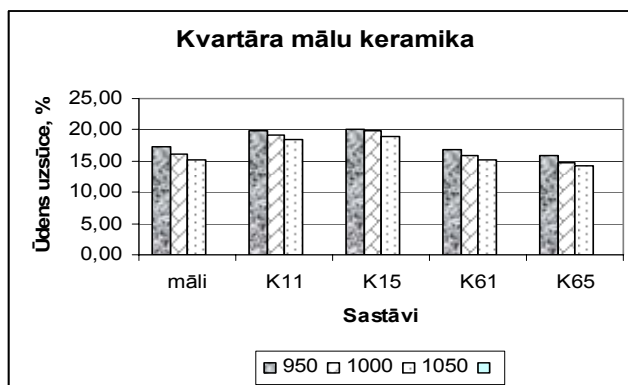
II daļa - plastiski veidota keramika. Gatavojot paraugus ar plastiskās veidošanas paņēmieni, izmantoti rupjgraudaini alumīnija pulveri ar daļiņu izmēru 100μ un 630μ 1 un 5 masas %. Šādu materiālu ūdens uzsūce ir atkarīga no paraugu apdedzināšanas temperatūras, izmantotā mālu veida un alumīnija pulvera daļiņu izmēra un daudzuma. Visiem paraugiem paaugstinot apdedzināšanas temperatūru, ūdens uzsūce samazinās. Devona mālu keramikai (4.att.), piedevas dažādi ietekmē ūdens uzsūci salīdzinot ar dabīgiem māliem. 1 % 100μ alumīnija pulvera piedeva 950 un 1000°C temperatūrā apdedzinātu paraugu ūdens uzsūci samazina salīdzinājumā ar keramiku bez piedevas. Turpretim 1050°C temperatūrā apdedzinātu paraugu ūdens uzsūce palielinās. 5 % 100μ alumīnija pulvera piedeva veicina keramikas ūdens uzsūces palielināšanos visās izvēlētajās apdedzināšanas temperatūrās. Savukārt rupjākā 630μ alumīnija pulvera gan 1 %, gan 5 % piedeva visās temperatūrās apdedzinātu paraugu ūdens uzsūci samazina salīdzinot ar apdedzinātu mālu paraugu ūdens uzsūci.

Tādas pašas piedevas kvartāra māliem ūdens uzsūci ietekmē atšķirīgi. 100μ alumīnija pulvera piedevas 1 un 5 masas % daudzumā palielina ūdens uzsūci paraugiem, kas apdedzināti visās izvēlētajās temperatūrās, pie kam 5 % piedeva ūdens uzsūci palielina nedaudz salīdzinot ar 1 % alumīnija pulvera piedevu. Savukārt 630μ pulvera piedeva ļoti maz izmaina apdedzinātu paraugu ūdens uzsūci salīdzinot ar atbilstošajās temperatūrās apdedzinātu kvartāra mālu ūdens uzsūci. Tāpat uzlabotas siltuma vadāmības materiālu iegūšanai izmantojot rupjgraudainu alumīnija pulveri noderīgāki ir kvartāra perioda karbonātus saturoši māli ar nelielu (1-5 masas%) alumīnija pulvera piedevu ar graudu vidējo izmēru 100μ .



4.att. Ūdens uzsūce paraugiem ar rupjgraudaina alumīnija pulvera piedevu: 11- 1 % 100 μ pulvera; 15 -5 % 100 μ pulvera, 61 – 1 % 630 μ pulvera; 65 – 5 % 630 μ pulvera

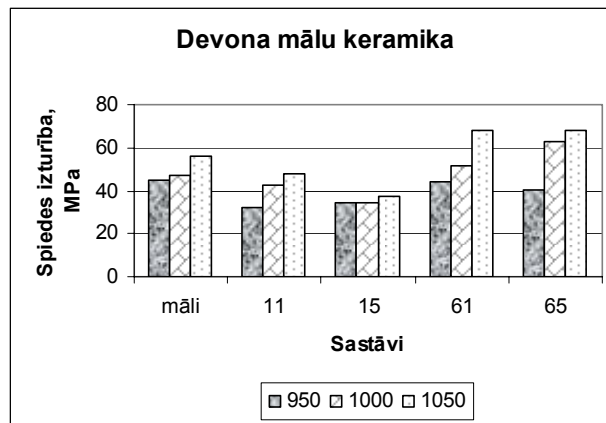
Fig.4. Water uptake of sintered Devonian clay ceramic with additive of coarse aluminium powder: 11- 1 % 100 μ powder; 15 – 5 % 100 μ powder; 61 – 1 % 630 μ powder, 65 – 5 % 630 μ powder



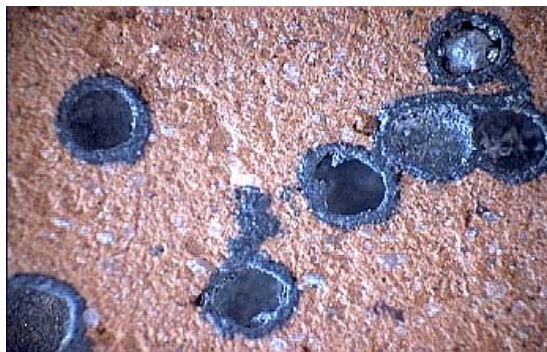
5.att. Ūdens uzsūce paraugiem ar rupjgraudaina alumīnija pulvera piedevu: 11-1 % 100 μ pulvera; 15 – 5 % 100 μ pulvera; 61 – 1 % 630 μ pulvera; 65 – 5 % 630 μ pulvera

Fig.5. Water uptake of sintered Quaternary clay ceramic with additive of coarse aluminium powder: 11 – 1 % of 100 μ powder; 15 – 5 % 100 μ powder; 61 – 1 % 630 μ powder; 65 – 5 % 630 μ powder

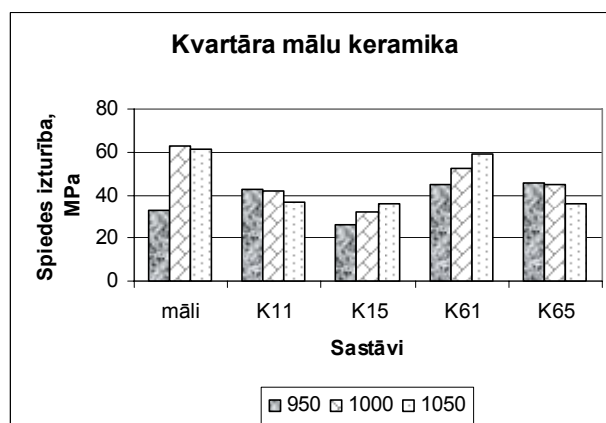
Celtniecības keramikas gadījumā svarīga loma ir materiālu spiedes izturībai. Ūdens uzsūces un atbilstoši porainības palielināšanās gadījumā materiālu mehāniskā izturība samazinās. Saglabājoties vispārīgajai sakarībai starp keramikas ūdens uzsūci (porainību) un mehānisko izturību, redzam, ka izmantotās piedevas un to daudzums tomēr neviennozīmīgi ietekmē šo zināmo sakarību. Devona mālu keramikas gadījumā (6.att.) 100 μ alumīnija pulvera piedeva samazina paraugu spiedes izturību visās apdedzināšanas temperatūrās. Turpretim rupjgraudainā 630 μ alumīnija pulvera piedeva ievērojami palielina keramikas paraugu spiedes izturību 1000 un 1050 $^{\circ}$ C apdedzināšanas temperatūrās. 1 % piedevas gadījumā sevišķi efektīvs spiedes izturības pieaugums ir 1050 $^{\circ}$ C temperatūrā apdedzinātiem paraugiem. 950 $^{\circ}$ C temperatūrā apdedzinātu paraugu spiedes izturība samazinās salīdzinot ar šajā temperatūrā apdedzinātas keramikas bez piedevām spiedes izturību. Kā redzams no optiskās mikroskopijas fotoattēla (7.att.), rupjgraudainā alumīnija pulvera graudi (630 μ) keramikas sastāvā apdedzināšanas rezultātā darbojas kā reducētājs, reducējot mālu sastāvā esošo Fe₂O₃ par FeO un veicinot stiklveida fāzes rašanos zemākā temperatūrā. Veidojas noslēgtas poras ar tumšām poru sienām alumīnija graudu kontakta zonā ar mālu matricu, kas tad arī nosaka materiāla spiedes izturības palielināšanos.



6.att. Dažādās temperatūrās apdedzinātas keramikas spiedes izturība (apzīmējumus skat. pie 4. att.)
Fig.6. Compressive strength of Devonian clay ceramic sintered at various temperatures (legend show at fig.4.)



7.att. Slēgtu poru veidošanās mālu matricā (devona māli ar 5 masas % 630 μ alumīnija pulvera piedevu). Apdedzināšanas temperatūra 1050⁰C
Fig.7. Close pores in clay matrix (Devonian clay by additive of 5 wt% of 630 μ aluminium powder). Sintering temperature 1050⁰C



8.att. Dažādās temperatūrās apdedzinātas keramikas spiedes izturība (apzīmējumus skat. pie 5.att.)
Fig.8. Compressive strength of Quaternary clay ceramic sintered at various temperatures (legend show at fig, 5.)

2.tabula

1050⁰C temperatūrā apdedzinātas keramikas ūdens uzsūce un spiedes izturība
Water uptake and compressive strength of ceramic sintered at temperature 1050⁰C

Devona mālu keramika			Kvartāra mālu keramika		
Sastāvs	Ūdens uzsūce, %	Spiedes izturība, MPa	Sastāvs	Ūdens uzsūce, %	Spiedes izturība, MPa
māli	5,8	56,1	māli	15,1	61,0
11	6,6	47,9	K11	18,5	36,3
15	11,0	37,4	K15	18,9	35,6
61	4,8	68,2	K61	15,1	59,0
65	4,3	68,1	K65	14,2	35,8

Kvartāra mālu keramikas gadījumā (8.att.) nepastāv tik viennozīmīga likumsakarība. 100 μ un 630 μ 1 un 5 masas % alumīnija pulvera piedeva samazina paraugu spiedes izturību 1000 un 1050⁰C temperatūrā apdedzinātiem paraugiem salīdzinot ar keramikas paraugiem no šiem māliem bez piedevām. 950⁰C temperatūrā apdedzinātu mālu ar 1 % 100 μ alumīnija pulvera piedevu (K15) un 1 % 630 μ (K61) un 5 % 630 μ (K65) spiedes izturība ir lielāka par šajā temperatūrā apdedzinātas mālu keramikas spiedes izturību bez piedevām. Rezultāti par devona un kvartāra mālu keramikas ūdens uzsūci un spiedes izturību 1000⁰C temperatūrā apdedzinātiem materiāliem apkopotas 2.tabulā

Analizējot iegūtos rezultātus jāsecina, ka materiāla iegūšana ar vēlamajām īpašībām ir atkarīga ne vien no mālu izejvielas rakstura un apdedzināšanas temperatūras, bet arī pievienojamā alumīnija pulvera graudu izmēra un daudzuma. Izmantojot alumīnija pulveri ar daļiņu izmēru 10 – 20 μ, keramikas izstrādājumi iegūstami no suspensijas (šlikera) ar mitruma saturu 32 %. No devona māliem ar liešanas paņēmieni iegūtas apdedzinātas keramikas porainība ir ievērojami augstāka un siltuma vadītspēja ievērojami zemāka. Izmantojot 1-5 masas % rupjgraudaina alumīnija pulvera, iegūtā materiāla ūdens uzsūce (un arī porainība) mainās nedaudz, tāpēc ievērojama siltuma vadāmības samazināšanās nav sagaidāma. Tieši otrādi, ir pretēja parādība – 1050⁰C temperatūrā apdedzinātu paraugu ūdens uzsūce ir mazāka nekā tajā pašā temperatūrā apdedzinātu mālu keramikai bez piedevām. Tāpēc rupjgraudainā (630 μ) alumīnija pulvera piedeva ir noderīga klinkera tipa keramikas iegūšanai ar ūdens uzsūci ≤ 6 % un paaugstinātu mehānisko izturību.

Literatūra

1. Svinka V., Moertel H., Krebs S. New technology for kaolinite based refractory bricks // Proceedings of 10th Intern. Ceram. Congr., Florence, July 14-18. 2002 Italy.- Vol.34. Faenza: Techna, 2003. – p.167-174.
2. Kaolinite based light weight thermal insulating materials. / R.Svinka, V.Svinka, Th.Jüttner, S.Krebs, H.Mörtel.- Keram.Zeitschr.- Vol.54 (2005). S.258-260.
3. Influence of suspensions rheology on the properties of lightweight high temperature materials. /R.Svinka, V.Svinka, G.Bula, T.Juettner, E.Palcevskis – Advances in Science and Technology. – Vol.45 (2006) p. 2266-2271.
4. Catalitic properties of phyllosilicates in the concentrated oxide suspension./ Proceedings of 3rdBaltic Conference of Silicate Materials 24.-25. May 2007./ V.Švinka, R.Švinka, A.Actiņš, A.Butlers, I.Zaķe, I.Sidra.- Rīga: RTU, 2007, p.28-31.
5. Hauck D., Jung E. Improvement of the coefficient of thermal conductivity for lightweight clay bricks and blocks // ZI-Annual, Wiesbaden-Berlin: Bauverlag, 1991.- 108-121.

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

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.

Andris Butlers Ph.D student
Riga Technical University, Faculty of Materials Science and Applied Chemistry,
Azenes str.14/24, Riga, LV-1048,Latvia
Phone +37167089217, Fax: +37167615765. E-Mail: abutins@gmail.com

Stephan Krebs dipl.ing.
Schlenk Metallpulver GmbH&Co KG
Barnsdorfer hauptstr.5 D-91154 Roth
Phone +499171808-315, Fax +499171808-205. E-Mail: stephan.krebs@schlenk.de

V.Svinka, R.Svinka, L.Bidermanis, A.Butlers, S.Krebs. Porous building ceramic without combustible additives

Ceramic materials with different properties and application by slip casting or plastic moulding from Devonian and Quaternary clays by using additives of metallic aluminium powder with different grain size are produced. Lightweight ceramic with porosity 49,5 % for Devonian clays and 29,7 % for Quaternary clays with good calculated thermal insulating properties ($\lambda = 0,13 - 0,15 \text{ W/m.K}$) is produced by slip casting of concentrated suspension with additive of 0,5 % fine aluminium powder with grain size 15μ . Pores with large scale diameter are formed in result of chemical reaction aluminium powder with water and following solidification of suspension. Plastic formed ceramic materials with additive of coarse aluminium powder with grain size 100μ and 630μ in amount 1 wt% and 5 wt% show other properties. Water uptake in such materials sintered at various temperature changes a little bit in comparison with materials sintered at the same temperatures from clay without additive of aluminium powder. Compressive strength of materials obtained from Quaternary clay with additive of 1 wt% of aluminium powder 630μ is a little higher to materials without additive of aluminium powder. Compressive strength of materials obtained from Devonian clay with additive of 1 wt% and 5 wt% of aluminium powder 630μ is tactile better to materials without additive of aluminium powder. These compositions are suitable for production of dense clay ceramic with water uptake lower to 6 %. Coarse aluminium powder play a role as reducer in the Fe_2O_3 containing ceramic body.

V. Švinka, R.Švinka, L.Bidermanis, A.Butlers, S.Krebs. Poraina celtniecības keramika bez izdegošām piedevām.

Iegūti keramikas materiāli ar šlikera liešanas paņēmienu vai plastisku veidošanu no devona un kvartāra māliem izmantojot alumīnija pulveri ar dažādu graudu izmēru. Ar koncentrētu suspensiju liešanas paņēmienu, izmantojot kā piedevu 0,5 % alumīnija pulvera ar graudu izmēru 15μ , iegūta viegla poraina keramika ar porainību 49,5 % no devona māliem un 29,7 % no kvartāra māliem ar labām siltumizolējošām īpašībām (aprēķinātais $\lambda = 0,13 - 0,15 \text{ W/m.K}$). Lielā izmēra poras ir veidojušās alumīnija pulvera un ūdens ķīmiskās reakcijas rezultātā un suspensijas sacietēšanas laikā. Citādas īpašības uzrāda materiāli, kuri iegūti no to pašu mālu plastiskām masām ar rupjgraudaina alumīnija pulvera (100μ un 630μ) 1 un 5 masas % piedevu. Tādu dažādās temperatūrās apdedzinātu paraugu ūdens uzsūce mainās nedaudz salīdzinot ar tādās pašās temperatūrās apdedzinātas keramikas bez alumīnija pulvera piedevas ūdens uzsūci. No kvartāra māliem ar 1 masas % alumīnija pulvera 630μ piedevu spiedes izturība ir nedaudz mazāka nekā materiāliem bez alumīnija pulvera piedevas. No devona māliem ar 1 un 5 masas % alumīnija pulvera 630μ piedevu iegūtu materiālu spiedes izturība ir ievērojami lielāka nekā bez alumīnija pulvera piedevas. Šie sastāvi ir noderīgi blīvu keramikas materiālu iegūšanai ar ūdens uzsūci mazāku par 6 %. Rupjgraudains alumīnija pulveris darbojas kā reducētājs Fe_2O_3 saturošā keramikas masā.

В.Швинка, Р.Швинка, Л.Бидерманис, А.Бутлерс, С.Кребс. Пористая строительная керамика без выгорающих добавок.

Получены керамические материалы методом шликерного литья или пластического формования из девонской и четвертичной глины при использовании алюминиего порошка разного зернового состава.

Литьем концентрированных суспензий при добавке 0,5 вес.% алюминиего порошка с размером зерен 15 мкм получена легкая пористая керамика с пористостью 49,5 % из девонской глины и 29,7 % из четвертичной глины с хорошими теплоизоляционными свойствами (расчетный коэффициент теплопроводности $\lambda=0,13 - 0,15$ Вт/м.К. Поры большого размера образовались в результате химической реакции алюминиего порошка с водой и затвердевании суспензии. Другие свойства имеют материалы, полученные из пластичных масс при добавке грубозернистого алюминиевого порошка (100 мкм и 630 мкм) в количестве 1 и 5 вес.%. Водопоглощение образцов, полученных при различных температурах, меняется незначительно по сравнению с материалами без добавки алюминиего порошка. Прочность на сжатие керамики из четвертичной глины с добавкой 1 вес.% порошка 630 мкм несколько ниже прочности на сжатие керамики без добавки порошка алюминия. Прочность на сжатие материалов из девонской глины с добавкой 1 и 5 вес.% алюминиего порошка 630 мкм значительно больше прочности материалов без добавки этого порошка. Эти составы пригодны для производства плотных керамических материалов с водопоглощением не более 6 %. Грубозернистый порошок алюминия действует как восстановитель в железосодержащей керамической массе.