

**RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE**

Būvniecības inženierzinātņu fakultāte

Materiālu un konstrukciju institūts

**Laura DEMBOVSKA**

Doktora studiju programmas “Būvniecība” doktorante

**SĀRMU AKTIVIZĒTI KARSTUMTURĪGIE  
ALUMOSILIKĀTU KOMPOZĪTMATERIĀLI  
INDUSTRIĀLAM PIELIETOJUMAM**

**Promocijas darbs**

Zinātniskās vadītājas  
profesore *Dr. sc. ing.*

**DIĀNA BAJĀRE**  
profesore *Dr. sc. ing.*  
**INA PUNDIENE**

**Rīga 2019**

## **PRIEKŠVārds**

Promocijas darbs izstrādāts Būvmateriālu un būvizstrādājumu katedrā, Materiālu un konstrukciju institūtā, Būvniecības inženierzinātņu fakultātē, Rīgas Tehniskajā universitātē. Promocijas darbā veikti pētījumi par sārmu aktivizētu alumosilikātu kompozītmateriālu iegūšanu un to pielietošanu augsttemperatūras apstākļos līdz 1000 °C, kā arī pamatots to racionāls pielietojums industriālos apstākļos augsttemperatūras krāsnīs kā siltumizolējošs materiāls. Promocijas darbā pētīti sārmu aktivizētu alumosilikātu kompozītmateriālu veidošanās procesi, ķīmiskās, fizikālās, mehāniskās īpašības un karstumturība.

## **PATEICĪBA**

Vislielāko pateicību izsaku savām disertācijas darba vadītājām – profesorei Diānai Bajārei un profesorei Inai Pundienei (Viļņas Ģedimina Tehniskā universitāte, Lietuva) par veltīto laiku, padomiem, par iedvesmošanu un atbalsta sniegšanu promocijas darba izstrādes laikā.

Pateicos RTU Būvmateriālu un būvizstrādājumu katedras vadītājam Aleksandram Korjakinam un kolēģiem; Laurai Vītolai, Ģirtam Būmanim, Dairai Tomai, Mārim Šinkam, Genādijam Šahmenko, Nikolajam Kruglovam, Montai Reinicānei, Jelizavetai Zoričai par atbalstu, ieteikumiem un praktisku palīdzību gan darba rakstīšanas procesā, gan eksperimentu veikšanā laboratorijā.

Tāpat pateicība tiek izteikta RTU Doktorantu studiju daļas un Doktorantūras skolas darbiniekiem par atbalstu un padomiem doktorantūras studiju laikā.

Pateicos Viļņas Ģedimina Tehniskās universitātes Termoizolācijas laboratorijas zinātniekiem par atbalstu, padomiem un praktisku palīdzību karstumturīgo materiālu testēšanā.

Pateicos Slovēnijas nacionālajam būvniecības institūtam, Materiālu pētniecības nodaļas zinātniekiem un nodaļas vadītājai Dr. Vilmai Ducman.

Noslēgumā pateicos savai ģimenei par pacietību, sapratni un atbalstu visā studiju garumā un promocijas darba izstrādē.

## ANOTĀCIJA

Promocijas darba ietvaros tika izstrādāti poraini, karstumizturīgi alumosilikātu kompozītmateriāli no rūpnieciskajiem atkritumproduktiem un blakusproduktiem industriālam pielietojumam (piemēram, par izolācijas materiāliem), izmantojot sārmu aktivizācijas tehnoloģiju.

Sārmu aktivizācijas rezultātā alumosilikāti pārveidojas, t.i., paaugstinātā pH vidē notiek izejmateriālu sastāvā esošo silikātu un alumīnātu disociācija un polimerizācija. Par izejvielām poraino sārmu aktivizēto alumosilikātu kompozītmateriālu (ASC) ieguvē šī pētījuma ietvaros tiek izmantoti dažādās temperatūrās kalcinēti māli (metakaolīns un šamots), svina saturošs stikls, granulēti domnu sārņi, alumīnija metāllūžņu pārstrādes atkritumi, kā arī karstumizturīgas pildvielas.

Promocijas darbā veiktie pētījumi tiek orientēti uz izejvielu kompozīcijas un ražošanas tehnoloģijas pilnveidošanu, lai iegūtu karstumturīgus materiālus. ASC tika noteiktas mehāniskās un fizikālās īpašības, pētīta mikrostruktūra, noteikts ķīmiskais un mineraloģiskais sastāvs, noteikta noturība paaugstinātas temperatūras apstākļos (stabilos un mainīgos).

Promocijas darbā ir pierādīts, ka izejmateriālu proporcijas un kompozīcijas ķīmiskais sastāvs ietekmē ASC īpašības un nosaka materiāla pielietojumu augsttemperatūras apstākļos. Pierādīts, ka aktivizācijas šķīduma ķīmiskais sastāvs būtiski ietekmē ASC siltumtehniskās īpašības un nosaka to maksimālo darba temperatūru augsttemperatūras iekārtās. Pierādīts, ka palielinot  $\text{Al}_2\text{O}_3$  komponentes īpatsvaru sastāvā var iegūt ASC ar augstākām mehāniskām īpašībām un termisko stabilitāti.

Promocijas darba ietvaros tika iegūti karstumturīgi ASC darba temperatūrai 600–1000 °C ar materiāla blīvumu 350–850 kg/m<sup>3</sup>, kopējo porainību robežās no 65 tilp.% līdz 86 tilp.%, spiedes stiprību no 1,0–3,0 MPa un siltumvadītspēju no 0,14–0,16 W/(m K). Pēc augsttemperatūras mikroskopa un dilatometra iegūtajiem rezultātiem tiek secināts, ka sastāvi ar ugunsizturīgo ķieģeļu krāsns oderējuma zāģēšanas atlikumiem uz šamota bāzes darba temperatūrā līdz 800 °C uzrāda 0,3–0,5 % rukumu, savukārt, darba temperatūrā līdz 1000 °C, materiāla rukums sasniedz 3,1–4,3 %, kas atbilst standartiem.

Promocijas darbs sastāv no anotācijas, ievada, 5 galvenajām nodaļām (kas sadalītas apakšnodaļās), secinājumiem un literatūras saraksta. Pirmajā nodaļā ir veikts literatūras apskats, uz kā pamata formulēts disertācijas mērķis un izvirzīti uzdevumi tā sasniegšanai, 2. nodaļā ir aprakstītas pētījumos izmantotās metodes un 3. nodaļā aprakstīti pētījumos izmantotie materiāli, 4. nodaļā aprakstīts uzdevumu izpildes un mērķa sasniegšanas process. 5. nodaļā aprakstīta rezultātu aprobācija.

Darbs satur 149 lappuses, 81 attēlu, 36 tabulas un literatūras sarakstu ar 266 literatūras avotiem. Promocijas darbs uzrakstīts latviešu valodā.

## ANNOTATION

Objective of the research developed in the doctoral thesis is to produce porous, heat-resistant aluminum silicate composite materials from industrial waste and by-products for industrial applications (for example, insulation materials) using alkaline activation technology.

As a result of alkaline activation process aluminosilicates are transformed, i.e., in the elevated pH environment silicates and alumina from the raw materials dissociate and polymerize. The raw materials used in the research are metakaolin and chamotte, lead-based glass, ground granulated furnace slag, aluminum scrap recycling waste and heat-resistant fillers.

The research carried out in the doctoral thesis focuses on the development of raw material compositions and production technology in order to obtain heat-resistant aluminum silicate composite materials (ASC). Mechanical and physical properties, microstructure, chemical and mineralogical composition, stability under high temperature conditions were determined for ASC.

In the doctoral thesis it has been proven that the raw material proportions and chemical composition of the ingredients influence the properties of the ASC and determine their application in the high temperature conditions.

The chemical composition of the alkali activation solution has been shown to have a significant effect on the thermal properties of the ASC and determine ASC's maximum operating temperature. It has been proven, that by increasing the percentage of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  component in the composition, ASC with higher mechanical properties and thermal stability can be obtained.

Within the framework of the doctoral thesis, ASC for the high temperature application (in the temperature range from 600–1000 °C) with material density 350–850 kg/m<sup>3</sup>, total porosity in the range from 65 vol% to 86 vol%, compressive strength from 1.0–3.0 MPa and thermal conductivity from 0.14–0.16 W/(m K) were obtained.

According to the results of a high-temperature microscope and dilatometer, it is concluded that the ASC from alkali activated chamotte with firebrick sawing residues in the high temperature up to 800 °C shows a shrinkage of 0.3–0.5 %, while in working temperature up to 1000 °C material shrinkage reaches 3.1–4.3 %, which meets the standards.

One of the main conclusions is that in order to gain a complete view of the physical, mechanical and thermal properties of the material, it is necessary to use different methods (both instrumental and test methods), which complement and justify each other.

The doctoral thesis is written in Latvian. It consists of an introduction, 5 main chapters (subdivided into sections), conclusions and list of references.

The work contains 149 pages, 81 image, 36 tables and a list of references with 266 titles.

# SATURS

|  |    |
|--|----|
| PRIEKŠVārds.....   | 2  |
| PATEICĪBA .....  | 3  |
| ANOTĀCIJA .....  | 4  |
| ANNOTATION .....   | 5  |
| PROMOCIJAS DARBĀ LIETOTIE SAĪSINĀJUMI .....  | 8  |
| DARBA VISPĀRĒJS RAKSTUROJUMS.....  | 9  |
| Tēmas aktualitāte un problēmas nostādne.....   | 9  |
| Promocijas darba mērķis .....  | 12 |
| Promocijas darba uzdevumi .....  | 13 |
| Pētījuma zinātniskā novitāte.....  | 13 |
| Promocijas darba praktiskais pamatojums .....  | 14 |
| Aizstāvēšanai izvirzītās tēzes .....   | 16 |
| Promocijas darba sastāvs un apjoms .....   | 16 |
| Darbā iegūto rezultātu aprobācija starptautiskās konferencēs .....                                 | 16 |
| Publikāciju saraksts .....   | 17 |
| 1. Literatūras apskats.....  | 18 |
| 1.1. Sārnu aktivizēto materiālu (AAM) priekšrocības, salīdzinot ar cementa bāzes materiāliem ..... | 18 |
| 1.2. Sārnu aktivizētu materiālu (AAM) iedalījums un polimerizēšanās procesa apraksts ...           | 31 |
| 1.3. Speciālie sārnu aktivizētie materiāli (AAM) ar paaugstinātu temperatūras noturību ...         | 34 |
| 1.4. Porainu sārnu aktivizētu materiālu (AAM) ieguve .....   | 43 |
| 1.5. AAM izgatavošanai biežāk izmantotās izejvielas .....  | 45 |
| 1.6. Cietēšanas apstākļi .....   | 52 |
| 1.7. Plašāk lietotās AAM pētīšanas metodes.....  | 53 |
| EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA .....  | 55 |
| 2. Izmantoto instrumentālo metožu apraksts.....  | 55 |
| 2.1. Mikrodatortomogrāfijas (Micro-XCT) metodes apraksts .....                                     | 55 |
| 2.2. Skenējošais elektronu mikroskops (SEM/EDX) .....  | 55 |
| 2.3. Augsttemperatūras mikroskopijas metode .....  | 56 |
| 2.4. Augsttemperatūras dilatometrija (DIL) .....   | 56 |
| 2.5. Termogravimetriskā testēšanas metode (DTA/TG) .....   | 57 |
| 2.6. Termiskās ciklēšanas metode .....   | 58 |
| 2.7. Ultraskaņas testēšanas metode .....   | 58 |
| 2.8. Rentgenstaru difrakcijas metode (XRD) .....   | 58 |
| 2.9. Infrasarkanā Furje spektroskopija (FTIR) .....  | 59 |
| 2.10. Sārnu aktivizētu materiālu (AAM) fizikālo un mehānisko īpašību noteikšanas metodes .....     | 59 |
| 3. Pētījumos izmantoto izejmateriālu apraksts .....  | 60 |
| 3.1. Metakaolīnu saturoši ražošanas atkritumi (MKw) .....  | 60 |
| 3.2. Šamots (Sh) .....   | 62 |

|  |     |
|--|-----|
| 3.3. Stikla atkritumi (LSG).....   | 62  |
| 3.4. Granulētie domnu sārņi (GGBS).....  | 64  |
| 3.5. Ugunsizturīgo ķieģeļu krāsns oderējuma zāģēšanas atlikumi (K26) .....   | 65  |
| 3.6. Kvarca smilts (Q) .....   | 65  |
| 3.7. Olivīns (OL) .....  | 66  |
| 3.8. Alumīnija metāllūžņu pārstrādes atkritumi (ASRW).....   | 66  |
| 3.9. Aktivizācijas šķīdumi .....   | 68  |
| 4. Iegūto rezultātu analīze .....  | 73  |
| 4.1. Poraini sārnu aktivizēti materiāli, kas iegūti uz metakaolīna bāzes: piedevu ietekme uz struktūras veidošanās procesiem .....   | 73  |
| 4.2. Poraini sārnu aktivizēti materiāli un alumosilikātu kompozītmateriāli, kas iegūti uz metakaolīna bāzes: stikla piedevas un kvarca pildvielas ietekme uz karstumturības īpašībām ..... | 84  |
| Poraini alumosilikātu kompozītmateriāli, kas iegūti uz šamota bāzes .....  | 95  |
| 4.3. Poraini alumosilikātu kompozītmateriāli, kas iegūti uz šamota bāzes: pildvielu ietekme uz karstumturības īpašībām .....   | 95  |
| 4.4. Poraini alumosilikātu kompozītmateriāli, kas izgatavoti uz šamota bāzes – K26 pildvielas ietekme uz karstumizturības īpašībām .....   | 103 |
| 4.5. ASC ar K26 pildvielu tiešās karstumturības pārbaudes .....  | 119 |
| 5. Rezultātu aprobācija .....  | 124 |
| 5.1. Sastāva ietekme uz sārnu aktivizētā alumosilikātu kompozītmateriāla īpašībām..  | 124 |
| 5.2. ASC materiāla izgatavošanas vadlīnijas .....  | 125 |
| 6. Secinājumi .....  | 129 |
| 7. Literatūra .....  | 130 |

## PROMOCIJAS DARBĀ LIETOTIE SAĪSINĀJUMI

AAM – sārnu aktivizēti materiāli;  
ASC – sārnu aktivizētie alumosilikātu kompozītmateriāli;  
ES – Eiropas Savienība;  
PC – portlandcements;  
LCA – dzīves cikla analīze;  
HPC – augstas veiktspējas betons;  
Micro-XCT – mikrodatortomogrāfija;  
SEM – skenējošais elektronu mikroskops;  
HTOM – augsttemperatūras mikroskopija;  
DIL – augsttemperatūras dilatometrija;  
DTA/TG – termogravimetriskā testēšanas metode;  
XRD – rentgenstaru difrakcijas metode;  
FTIR – infrasarkanā Furje spekroskopija;  
MKw – metakaolīnu saturoši ražošanas atkritumi;  
ASRW – alumīnija metāllūžņu pārstrādes atkritumi;  
GGBS – granulētie domnu sārnī;  
LSG – stikla atkritumi;  
Sh – šamots;  
Q – kvarca smiltis;  
OL – olivīna smiltis;  
K26 – ugunsizturīgo ķieģeļu krāsns oderējuma zāģēšanas atlikumi.



# DARBA VISPĀRĒJS RAKSTUROJUMS

## Tēmas aktualitāte un problēmas nostādne

Eiropas valstu ekonomika ir atkarīga no dabas resursiem. Ja saglabāsies vai pat palielināsies pašreizējā resursu izmantošanas intensitāte, turpināsies vides degradācija un neatjaunojamo dabas resursu izsmelšana, kā arī būtiski palielināsies atkritumu apjomi. Eiropas Savienībā (ES) ik gadu tiek izmesti 2,7 miljardi tonnu atkritumu, no kuriem 98 miljoni tonnu ir bīstamie atkritumi. Kopējais atkritumu daudzums ES ir stabils, tomēr dažu atkritumu apjoms, piemēram, celtniecības un nojaukšanas atkritumu, notekūdeņu dūņu un tml., joprojām pieaug.<sup>1</sup> Pašlaik ES gadā uz vienu cilvēku tiek izmantotas apmēram 16 tonnas materiālu, no kurām 10 tonnas nonāk materiālu krājumā (infrastruktūrā, mājokļos, ilglietojuma precēs) un 6 tonnas pamet ekonomiku kā atkritumi. Dati liecina, ka Eiropas Savienībā (ES) gandrīz puse (47,4 %) no atkritumiem, kas tika apstrādāti ES 28 dalībvalstīs 2014. gadā, tika likvidēti, veicot darbības, kas nav atkritumu sadedzināšana vai apglabāšana, 36,2 % atkritumu, kas tika apstrādāti ES 28 dalībvalstīs 2014. gadā, tika nosūtīti atkārtotai izmantošanai, kas neietver enerģijas reģenerāciju vai noglabāšanu. Nedaudz vairāk par vienu desmito daļu (10,2 %) apstrādāto atkritumu ES 28 dalībvalstīs tika izmantoti aizbēršanai, savukārt atlikušie atkritumi tika nosūtīti sadedzināšanai ar enerģijas reģenerāciju (4,7 %) vai bez enerģijas reģenerācijas (1,5 %).<sup>2</sup> Dabas resursu racionāla izmantošana ir viens no svarīgākajiem vides jautājumiem, piemēram, ES sestajā Vides rīcības programmā (6. VRP)<sup>3</sup> par vienu no galvenajām četrām prioritātēm ir noteikta atkritumu pārstrāde un atkritumu apsaimniekošana.

Jaunākie pētījumi liecina, ka ir iespējama resursu daudz efektīvāka izmantošana un tas var sniegt ievērojamus ekonomiskus, vides aizsardzības un sociālos ieguvumus. Piemēram, rūpniecības atkritumu izmantošana par otrreiz lietojamiem izejmateriāliem jaunu produktu ražošanai vai tradicionālā kurināmā aizstāšana augsttemperatūras iekārtās ar atjaunojamiem enerģijas avotiem, nozīmē resursu efektivitātes palielināšanu un bezatkritumu ekonomikas veidošanu. Šādā veidā būtiski var tikt mazināta valsts atkarība no importētām izejvielām un ievērojami samazināts neatjaunojamo dabas resursu patēriņš.

Juridiski saistošas vadlīnijas ES tiesību aktos par atkritumiem līdz šim jau būtiski ir veicinājušas atkritumu apsaimniekošanas prakses pilnveidošanu, veicinājušas inovācijas pārstrādes jomā, ierobežējušas atkritumu noglabāšanu poligonos un radījušas stimulus patērētāju ieradumu maiņai. Augstāku mērķu izvirzīšana atkritumu apsaimniekošanas politikā var radīt būtiskus ieguvumus: ilgtspējīgu izaugsmi un nodarbinātību, samazinātu siltumnīcefekta gāzu emisiju, tiešus ietaupījumus, kas saistīti ar efektīvu atkritumu apsaimniekošanas praksi, un tīrāku vidi. Piemēram, direktīvas par ieguves rūpniecības atkritumu apsaimniekošanu (Ieguves rūpniecības atkritumu direktīva 2006/21/EK) mērķis ir risināt vides un veselības riska problēmas, kas saistītas ar rūpniecības darbības rezultātā jau uzkrāto un plānoto atkritumu apjomu un vides piesārņojumu.<sup>4</sup> Rūpnieciskie atkritumi ir daudzveidīgi gan sastāva, gan apjoma ziņā un ir atšķirīgi atkarībā no dalībvalsts ekonomiskās struktūras, atkritumus radošās rūpniecības vai tirdzniecības nozares struktūras vai rūpnieciskā

un komerciālā blīvuma attiecīgajā ģeogrāfiskajā apgabalā. Tāpēc lielākajai daļai rūpniecisko un ieguves rūpniecības atkritumu piemērotajiem risinājumiem ir nozariska pieeja, kurā izmanto labāko pieejamo tehnisko paņēmienu, lai risinātu specifiskus jautājumus saistībā ar konkrētā atkritumu veida apsaimniekošanu un pārstrādi.

Šī promocijas darba pētījuma objekts ir atkritummateriāli, kuri rodas ķīmiskās rūpniecības darbības rezultātā Latvijas Republikā un kaimiņvalstīs (piem., metakaolīnu saturoši ražošanas atkritumi (MKw) – blakusprodukts no porainā stikla ražošanas procesa Ltd “Stikloporas”, Lietuva), bet var tikt izmantoti inovatīvu karstumizturīgu materiālu ražošanai. Līdz ar to tiks risināta ES un Latvijā aktuālā jautājums, kas saistīts ar resursu racionālu izmantošanu un neatjaunojamo dabas resursu taupīšanu.

Atbalstot iepriekš aprakstītos ES un Latvijas vidējā termiņa mērķus, pēc iespējas taupīt neatjaunojamās dabas resursus un mazināt atkarību no importētajām izejvielām, promocijas darbā aprakstītais pētījums ir saistīts ar alternatīvu materiālu izstrādi no atkritummateriāliem un industriālajiem blakusproduktiem, izmantojot sārnu aktivizācijas tehnoloģiju, lai aizstātu tradicionāli izmantotos un uz cementa bāzes izgatavotos augsttemperatūras iekārtu siltumizolācijas materiālus.

Sārnu aktivizēto materiālu (AAM) pirmsākumi ir datējami ar 1908. gadu, kad vācu ķīmiķis un inženieris Kūls patentēja materiālu, kuram sacietējot, tā īpašības kļūst līdzvērtīgas sacietējuša portlandcimenta (PC) īpašībām<sup>5</sup>. Saistvielas pamatā tika izmantoti stiklveida izdedži ar sulfātu vai karbonātu piejaukumiem, kuriem pievienojot sārmezemju metāla oksīdus vai hidroksīdus kā “aktivizācijas šķīdumu”, veidojas saistvielas, kuru pielietojums “ir līdzvērtīgs portlandcementam”. Savukārt, Gluhovskis ir viens no materiālzinātnieku pionieriem, kurš iepazīstināja sabiedrību ar galveno koncepta modeli AAM 20. gs. piecdesmitajos gados<sup>6</sup>. J. Davidovits ieviesa jēdzienu “ģeopolimērs”, ar kuru apzīmēja minerālu saistvielu grupu, kuru struktūra ir līdzīga mākslīgo ceolīta minerālu struktūrai<sup>7</sup>.

AAM iegūšanas procesā izejmateriālus ķīmiski aktivizē augsti sārmainā vidē, kā rezultātā notiek strauja izejkomponentu fāzu (galvenokārt, daļēji amorfu vai amorfu fāzu) pārveide kompaktā cementējošā substancē. Lai iegūtu AAM, to izejvielu sastāvā noteikti jābūt amorfiem alumīnija un silīcija oksīdiem. Šie elementi ir plaši sastopami gan zemes garozā esošajos iežos, gan ražošanas un rūpnieciskajos atkritumos, piemēram, pelnos, stiklā, keramikā u.c. Saistvielas izgatavošanas procesā var tikt izmantoti dažādi industriālie atkritumi, piemēram, ogļu elektrofiltru pelni<sup>8</sup>, rīsu čaumalu pelni<sup>9</sup>, citu rūpniecību elektrofiltru pelni<sup>10–12</sup>, malti granulēti domnu sārmi<sup>13</sup>, lignīta izdedži<sup>14</sup> un metalurģisko procesu atkritumi<sup>15</sup> u.c. Šo atkritummateriālu aktivizācijas procesā rodas salīdzinoši neliels ogļskābās gāzes emisijas apjoms, salīdzinot ar tradicionālā betona izejvielu ražošanu, piemēram, cementu. Papildus tam, viena no ļoti būtiskām AAM priekšrocībām ir tā, ka ražošanas procesā var izmantot arī radioaktīvus vai toksiskus atkritumus, jo toksiskie metālu savienojumi vai radioaktīvie elementi var tikt imobilizēti materiāla struktūrā tās veidošanās procesā<sup>16,17</sup>.

Šobrīd AAM pētījumos iesaistās arvien jaunas zinātnieku grupas un industrijas pārstāvji no dažādām pasaules valstīm, jo alternatīvās saistvielas īpašības tiek raksturotas ar augstu stiprību un ilgmūžību, kā arī ar minimālu ietekmi uz apkārtējās vides kvalitāti. Zinātnieku un inženieru

uztverē, neorganiskie materiāli, kuru ražošanā netiek izmantots kaļķakmens, tiek uzskatīti par perspektīviem materiāliem nākotnē vairāku priekšrocību dēļ:

- netiek izmantoti vai mazākā apjomā tiek izmantoti neatjaunojamie dabas resursi;
- nav nepieciešams apjomīgs fosilo kurināmo daudzums;
- zema ražošanas temperatūra;
- nav nepieciešamas sarežģītas, energoietilpīgas ražošanas iekārtas;
- piemīt augstas kvalitātes inženiertehniskās īpašības;
- ir potenciāls veidot būvelementus ilgtspējīgā būvniecībā;
- pilnīgi vai daļēji var aizvietot tradicionālo portlandcimenta betonu.

Tradicionāli par piemērotāko materiālu augstas temperatūras darba apstākļos rūpnieciskajām iekārtām tiek izmantots karstumizturīgais betons uz alumosilikātu cementa bāzes (tiek pielietots temperatūrās virs 1000 °C<sup>18</sup>). Karstumizturīgie materiāli paaugstinātas temperatūras apstākļos ir nepārtraukti pakļauti termiskai, ķīmiskai, mitruma un mehāniskai iedarbībai, kas daudzos gadījumos rezultējas ķīmiskā un fiziskā materiāla novecošanās (materiāla plaisāšanās un stiprības zudumos). Attīstoties industrializācijai, pieaug pieprasījums pēc karstumizturīgajiem materiāliem, kuri ir stabili augstās temperatūras (sākot no 600 °C)<sup>19</sup>, lai pasargātu tehnoloģiskās iekārtas no sakaršanas / atdzišanas, bet personālu – no karstajām virsmām.

Literatūras avotu izpēte ir pierādījusi, ka pasaulē tiek meklēti paņēmieni kā uzlabot karstumizturīgos betonus un radīt citus alternatīvus karstumizturīgos materiālus, kurus varētu izmantot augstās temperatūrās. Promocijas darba izstrādes laikā izstrādātais materiāls ir sārmu aktivizētais alumosilikātu kompozītmateriāls, kas varētu tikt izmantots kā alternatīva karstumturīgajam betonam. Sārmu aktivizētais alumosilikātu kompozītmateriāls tiek izgatavots no atkritumproduktiem, kas savukārt atbilst “zaļās domāšanas” koncepcijai. Lietderīga atkritumproduktu izmantošana ir ekonomiski pamatota alternatīva tradicionālajai atkritumu uzkrāšanai un uzglabāšanai atkritumu izgāztuvēs.

## Promocijas darba mērķis

**Pētījuma mērķis** ir izstrādāt porainus, karstumizturīgus alumosilikātu kompozītmateriālus no rūpnieciskajiem atkritumproduktiem un blakusproduktiem industriālam lietojumam (piemēram, par izolācijas materiāliem), izmantojot sārmu aktivizācijas tehnoloģiju.

### Pētījumu robežas:

- Sārmu aktivizācijas procesa nodrošināšanai izmantots 6M NaOH šķīdums un NaOH modificēts nātrija silikāta šķīdums ar  $M_s = 1,67$ .
- Iegūti un pētīti alumosilikātu kompozītmateriāli ar blīvumu no  $350 \text{ kg/m}^3$  līdz  $850 \text{ kg/m}^3$ , porainību no 65 tilp. % līdz 86 tilp. %, spiedes stiprību no 1,0 MPa līdz 3,0 MPa, siltumvadītspēju no  $0,14 \text{ W/(m K)}$  līdz  $0,16 \text{ W/(m K)}$ .
- Izolācijas materiāla darba temperatūra ir no  $600^\circ\text{C}$  līdz  $1000^\circ\text{C}$ .

### Pētījumā izmantotie rūpnieciskie atkritumprodukti un blakusprodukti:

- Metakaolīnu saturoši ražošanas atkritumi (MKw) – blakusprodukts no porainā stikla ražošanas procesa *Ltd “Stikoporas”*;
- Stikla atkritumi (LSG) – atkritumprodukts no dienasgaismas lampu pārstrādes uzņēmuma *“Lampu demerkurizācijas centrs”*;
- Granulētie domnu sārņi (GGBS) – atkritumprodukts no AS *“Liepājas metalurģs”*;
- Alumīnija metāllūžņu pārstrādes atkritumi (ASRW) – atkritumprodukts, kas rodas pārstrādājot alumīnija metāllūžņus no SIA *“Dīlers”*;
- Ugunsizturīgo ķieģeļu krāsns oderējuma zāģēšanas atlikumi (K26) – atkritumprodukts no krāsņu izgatavošanas procesa SIA *“Keramsserviss”*.

Izmantojot sārmu aktivizācijas tehnoloģiju, sārmainā vidē aktivizējot kalcinētus mālus (metakaolīnu (MKw) vai šamotu (Sh)), granulētos domnu sārņus (GGBS), stikla atkritumus (LSG) un alumīnija pārstrādes atkritumus (ASRW), iespējams iegūt jauna veida porainus būvniecības materiālus ar labām siltumtehniskām un karstumturības īpašībām.

ASRW ir alumīnija pārstrādes atkritumprodukti, kuri tiek iegūti atkārtoti pārstrādājot primāros alumīnija sārņus, kas radušies no pirmreizējās alumīnija atkritumu kausēšanas. ASRW tiek atdalīti no izkausēta metāla un tiek definēti kā bīstami atkritumprodukti. Saskaņā ar Bāzeles Konvencijas 3. pielikumu, šāda tipa atkritumiem tiek piešķirts marķējums H 4,3 (reakcijā ar ūdeni rodas augsti uzliesmojošas gāzes) un H 10 (reakcijā ar ūdeni rodas palielināta toksisko gāzu koncentrācija, piemēram, amonjaks), tādējādi ASRW pārstrāde jeb lietderīga izmantošana ir viens no sarežģītākajiem uzdevumiem, kas jāatrisina alumīnija pārstrādātājiem.

Granulētie domnu sārņi (GGBS) tiek iegūti kā blakusprodukts dzelzs un tērauda lūžņu pārstrādē. Granulētie domnu sārņi (GGBS) un alumīnija lūžņu pārstrādes atkritumi (ASRW) ir videi bīstami atkritumprodukti.

Metakaolīnu saturoši ražošanas atkritumi (MKw), kas radušies stikla granulu ražošanas laikā, kā arī stikla atkritumi (LSG), kas nāk no dienas gaismas lampu reciklēšanas pārstrādes tiek uzskatīti par atkritummateriāliem.

Par porainām sārnu aktivizētām saistvielām un materiāliem ar labām un teicamām siltumtehniskām īpašībām ir pieejama ierobežota literatūra, tomēr ir veikti pētījumi zemas tilpummasas sārnu aktivizētu materiālu (AAM) ieguvei, izmantojot vieglās pildvielas<sup>20</sup> vai uzputojot izejvielas<sup>21</sup>. Šajā pētījumā tiek izmantota tehnoloģija, kas ļauj iegūt zema tilpumsvara materiālu, pievienojot saistvielai poru veidojošas vielas, kurām ir atkritumprodukta izcelsme. Izmantojot iepriekš minētās izejvielas, sārnu aktivizācijas šķīdumu un ASRW, notiek ne tikai kalcinētos mālos un sārņos esošo minerālu sārnu aktivizēšanas process, bet arī dažādu gāzu izdalīšanās, kā rezultātā rodas materiāls ar porainu struktūru. Sārnu aktivizācija veikta ar nātrija silikāta šķīdumu, kas modificēts ar NaOH, vai ar 6M NaOH aktivizācijas šķīdumu, atkarībā no izvēlētās metodes. Materiāla strukturālie pētījumi tika veikti, izmantojot sekojošas instrumentālās metodes: XRD, SEM, DTA/TG, HTOM, Micro-XCT, DIL un FTIR.

## Promocijas darba uzdevumi

**Lai sasniegtu darba mērķi, tika izvirzīti sekojoši uzdevumi:**

- Noteikt pētījumos izmantoto rūpniecisko atkritumproduktu un blakusproduktu ķīmisko un mineraloģisko sastāvu, kā arī fizikālās un ķīmiskās īpašības.
- Izpētīt alumosilikātu kompozītmateriālu struktūras veidošanās procesus augsti sārmainā vidē, kā arī identificēt minerālus, kas veidojas aktivizācijas procesa laikā, kā arī to pārmaiņas paaugstinātas temperatūras apstākļos (izmantojot dažādas instrumentālās metodes: *XRD*, *FTIR*, *DTA/TG*, *SEM*, *HTOM*, *Micro-XCT*).
- Izpētīt dažādu faktoru ietekmi (izejmateriālu kompozīcijas, aktivizācijas šķīduma koncentrācijas u. c.) uz iegūto alumosilikātu kompozītmateriālu ķīmiskajām, mehāniskajām, fizikālajām un siltumtehniskajām īpašībām.
- Izstrādāt metodi porainu, karstumturīgu, sārnu aktivizētu alumosilikātu kompozītmateriālu iegūšanai ar darba temperatūru no 600 °C līdz 1000 °C, tilpummasu no 350 kg/m<sup>3</sup> līdz 850 kg/m<sup>3</sup>, spiedes stiprību no 1,0 MPa līdz 3,0 MPa, siltumvadītspēju no 0,14 W/(m K) līdz 0,16 W/(m K).
- Demonstrēt sārnu aktivizēto alumosilikātu kompozītmateriālu piemērotību karstumturīgu izolācijas plātņu ražošanai, kas izmantojamas industriālo krāšņu izolācijai.

## Pētījuma zinātniskā novitāte

Pirmo reizi iegūti un izpētīti poraini sārnu aktivizēti alumosilikātu kompozītmateriāli (ASC), to veidošanās process no dažāda alumīnija oksīda daudzuma (šamota un metakaolīna) saturošiem atkritumproduktiem un alumīnija metāllūžņu pārstrādes atkritumiem ar karstumturību līdz 1000 °C. Pierādīts, ka izejmateriālu proporcijas un kompozīcijas ķīmiskais sastāvs ietekmē ASC īpašības un nosaka materiāla lietošanu augsttemperatūras apstākļos. Augsttemperatūras karsēšanas laikā izveidojušās kristāliskās struktūras alumosilikāti piedalās ASC struktūras karkasa veidošanā un nosaka paraugiem augstākas termiskās īpašības.

Pētījumos pirmo reizi izmantotas alumosilikātu saturošas izejvielas, kas iegūtas termiskās apstrādes procesā (K26 pildviela vai šamots), un pierādīta to nozīme struktūras karkasa veidošanā, kā arī pierādīts, ka tās būtiski ietekmē (uzlabo) augstākas termiskās īpašības paraugiem, salīdzinot ar uz metakaolīna bāzes veidotajiem materiāliem.

Pierādīts, ka par poru veidojošām piedevām sārmu aktivizētiem materiāliem uz šamota un metakaolīna bāzes var tikt izmantoti alumīnija metāllūžņu pārstrādes atkritumi (ASRW). Tam ir būtiska nozīme karsēšanas procesā, jo materiāla cietēšanas procesā izveidojušās poras nerada papildu defektus paraugu struktūrā karsēšanas laikā.

Pierādīts, ka aktivizācijas šķīduma ķīmiskais sastāvs būtiski ietekmē ASC siltumtehniskās īpašības un nosaka to maksimālo darba temperatūru augsttemperatūras iekārtās.

## **Promocijas darba praktiskais pamatojums**

Ilgspējīgas būvniecības attīstības koncepcijas pamatprasība ir – saglabāt nākamajām paaudzēm apkārtējo vidi un dabu vismaz nemainīgā kvalitātē. Lai gan neatjaunojamo resursu krājumi ar katru gadu samazinās, ir iespējams šos resursus izmantot taupīgi un efektīvi, vai aizstāt neatjaunojamās dabas resursus ar atjaunojamiem resursiem (nepārsniedzot resursu atjaunošanās iespējas) vai ražošanas blakusproduktiem / atkritummateriāliem, lai neradītu dažādas vides un veselības problēmas, tajā skaitā klimata pārmaiņas, ūdenstilpņu eitrofikāciju, bīstamu ķīmisku vielu uzkrāšanos dzīvajos organismos, atkritumu daudzuma palielināšanos, ainavu un biotopu izmaiņas.

Tradicionāli industriālajā būvmateriālu ražošanā, kur nepieciešams izmantot augsttemperatūras krāsnis, kā krāšņu oderējumu vai izolācijas materiālu izmanto ugunsdrošos materiālus, piemēram, alumosilikātus, kramainos, magneziālos, hrommagneziālos, silīcija karbīda un oglekļa materiālus, t.sk., karstumturīgos betonus. Katrs no šiem materiāliem ir piemērots noteiktai darba temperatūrai un apstākļiem. Tomēr visi šie materiāli ir pakļauti korozijai, kas saistīta ar temperatūras izmaiņām un sadegšanas produktu korozīvo iedarbību<sup>22,23</sup>.

Augsttemperatūras iekārtu oderējuma un izolācijas noturība agresīvos apstākļos kļūst aizvien aktuālāka, jo aizvien vairāk augsttemperatūras krāsnīs tiek izmantots “sekundārais” kurināmais, piemēram, sadzīves un rūpniecības atkritumi (riepas, plastmasas, medicīnas atkritumi), un biomasas, kurām ir augstāks sārmu un hlorīdu saturs, nekā tradicionālajam kurināmajam, un tas veicina daudz straujāku tradicionāli lietoto krāšņu oderējuma un izolācijas materiālu degradāciju<sup>24</sup>. *E. Aneziris* ir pētījis sekundārā kurināmā (rūpniecisko atkritumproduktu) sadegšanas procesā radīto gāzu ķīmisko sastāvu un to ietekmi uz augsttemperatūras iekārtu ekspluatācijas ilgumu<sup>25</sup>. Secinājums ir viennozīmīgs: paaugstināts sārmu komponentu daudzums kurtuvē paātrina krāšņu oderējuma un izolācijas materiālu, t.sk., karstumizturīgā betona, korozijas procesus. *P. Södje* ir pētījusi ugunsizturīgo materiālu degradācijas procesus cementa klinkera apdedzināšanas krāsnīs, kuras tiek kurinātas ar sekundāro kurināmo (dažādiem atkritumproduktiem)<sup>26</sup>. Izanalizējot no industrijas saņemto korodējošo krāšņu oderējuma paraugus tika secināts, ka uz krāšņu oderējuma virsmām veidojas

sadegšanas produkti, kas lielā koncentrācijā satur sārmu oksīdus. Šie savienojumi ir stabili un nekūstoši augstā temperatūrā, kā arī nesadalās sārmainā vidē. Jauno minerālu veidošanās oderējuma virsējā slānī ir saistīta ar kurināmā sadegšanas procesā radīto gāzu iekļūšanu ugunsizturīgā materiāla struktūrā, kā arī ar gāzu un oderējama ķīmisko mijiedarbību. Rezultātā tiek izmainītas ugunsizturīgā materiāla fizikālās īpašības un noturība pret strauju temperatūras gradienta maiņu.

Mūsdienās ilgtspējīgiem ugunsizturīgiem materiāliem tiek izvirzītas jaunas prasības; tiem jābūt inertiem pret sārmu un sēra saturošu savienojumu iedarbību, kā arī pietiekami blīviem, lai novērstu kaitīgo savienojumu iekļūšanu materiāla struktūrā. AAM ir izturīgi pret sārmu negatīvo iedarbību to ķīmiskā sastāva dēļ.

Izanalizējot pieejamos literatūras avotus, var secināt, ka piemērota alternatīva tradicionāli izmantotajiem krāšņu oderējuma materiāliem augstas temperatūras apstākļos un augsttemperatūras iekārtu izolācijai ir sārmu aktivizētie alumosilikātu kompozītmateriāli (ASC). Atkarībā no izvēlēto izejvielu ķīmiskā un mineralogiskā sastāva var iegūt sārmu aktivizētus materiālus ar dažādām īpašībām, piemēram, augstu spiedes stiprību<sup>27</sup>, zemu rukumu<sup>28</sup>, paātrinātu vai palēninātu saistīšanos<sup>29</sup>, paaugstinātu izturību pret skābēm<sup>30</sup> un sārmiem<sup>31</sup>, paaugstinātu ugunsizturību<sup>32</sup>, zemu siltumvadītspēju<sup>33</sup> u.tml.

Sārmu aktivizācijas tehnoloģija balstās uz to, ka sārmainā vidē alumosilikāti pārveidojas, t.i., paaugstināta hidroksiljonu koncentrācija veicina izejmateriālu sastāvā esošo silikātu un alumīnātu disociāciju un polimerizāciju. Par izejvielām poraino ASC ieguvē šī pētījuma ietvaros tiek izmantoti dažādās temperatūrās kalcinēti māli (metakaolīns un šamots), svina saturošs stikls, granulēti domnu sārņi, alumīnija metāllūžņu pārstrādes atkritumi, kā arī karstumizturīgas pildvielas. Sākotnējo pētījumu rezultātā tika konstatēts, ka, izmantojot šīs izejvielas, ir iespējams iegūt porainus materiālus. Turpmākie pētījumi tika orientēti uz izejvielu kompozīcijas un ražošanas tehnoloģijas pilnveidošanu, lai iegūtu produktus, kas atbilst Latvijas un ES direktīvu nostādnēm par atkritumproduktu izmantošanu. Inovatīvajiem porainajiem materiāliem noteiktas mehāniskās un fizikālās īpašības, pētīta mikrostruktūra, noteikts ķīmiskais un mineralogiskais sastāvs, veikti ilgmūžības pētījumi t.sk., noturība paaugstinātas temperatūras apstākļos (stabilos un mainīgos), kā arī noteikta to ietekme uz apkārtējo vidi. Iegūtie ASC nodrošina alternatīvu tradicionāli izmantotajiem ugunsizturīgajiem aluminātcementa bāzes materiāliem, kā arī to ražošanas process saistīts ar ievērojami mazāku CO<sub>2</sub> gāzu emisiju apkārtējā vidē<sup>34,35</sup>. Šis aspekts ir īpaši būtisks, jo, lai gan aluminātcementa bāzes ugunsizturīgajiem materiāliem piemīt apmierinošas ekspluatācijas īpašības augstās temperatūrās, tā ražošanas procesā izdalās liels CO<sub>2</sub> daudzums, līdz pat 5 % no visām antropogēnām emisijām<sup>36</sup>.

ASC, neatkarīgi no to pielietojuma, tiek uzskatīti par zemas enerģijas patēriņa materiāliem, kas ražoti no neorganiskiem minerāliem vai atkritumproduktiem un rada minimālu ietekmi uz apkārtējās vides ekoloģiju<sup>37,38,39,40</sup>.

## **Aizstāvēšanai izvirzītās tēzes**

- Sārmu aktivizētie alumosilikātu kompozītmateriāli (ASC) ir piemēroti industriālo iekārtu izolēšanai, kuru darba temperatūra ir diapazonā no 600 °C līdz 1000 °C.
- ASC ar blīvumu no 350 kg/m<sup>3</sup> līdz 850 kg/m<sup>3</sup> var tikt iegūti, aktivizējot metakaolīnu un šamotu ar Na saturošiem aktivizācijas šķīdumiem, par poru veidotāju izmantojot alumīnija metāllūžņu pārstrādes atkritumus.
- Palielināts Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> daudzums izejvielās nodrošina paaugstinātu ASC termisko stabilitāti. Ja sistēmā SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> attiecība ir < 2, veidojas ugunsizturīgas fāzes, piemēram, karnegīts un nefelīns. Palielinot SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> attiecību (> 2), sistēmā sāk veidoties savienojumi ar zemu kušanas temperatūru.

## **Promocijas darba sastāvs un apjoms**

Promocijas darbā ir anotācija, ievads, piecas galvenās nodaļas (kas sadalītas apakšnodaļās), secinājumi un literatūras saraksts. Pirmajā nodaļā ir literatūras apskats, uz kura pamata formulēts disertācijas mērķis un izvirzīti uzdevumi tā sasniegšanai, otrajā nodaļā aprakstītas pētījuma metodes, trešajā nodaļā – pētījumos izmantotie materiāli, ceturtajā nodaļā – uzdevumu izpildes un mērķa sasniegšanas process. Piektajā nodaļā aprakstīta rezultātu aprobācija.

Darbā ir 149 lappuses, 81 attēls, 36 tabulas un literatūras saraksts ar 266 literatūras avotiem. Promocijas darbs uzrakstīts latviešu valodā.

## **Darbā iegūto rezultātu aprobācija starptautiskās konferencēs**

1. Riga Technical University 55th International Scientific Conference, Section “Construction Science”, Rīga, 2014. gada 17. oktobris.
2. IMST 2015 (2nd International Conference on “Innovative Materials, Structures and Technologies”), 30. septembris–2. oktobris, 2015.
3. 12th International Conference Modern Building Materials, Structures and Techniques, MBMST 2016; Vilnius; Lithuania; 26.–27. May, 2016.
4. BALTMATTRIB 2016, 25th International Baltic Conference of Engineering Materials & Tribology, 3.11. 2016–4.11. 2016, Rīga, Latvia.
5. IMST 2017 (3rd International Conference on “Innovative Materials, Structures and Technologies”), 27.–29. septembris, 2017.
6. ICACMT 2017: 19th International Conference on Advanced Ceramics, Composites, Materials and Technologies on December 14–15, 2017 Miami, USA.
7. ICMT 2018: 20th International Conference on Materials and Testing on April, 26–27, 2018 at Kyoto, Japan.



## Publikāciju saraksts

1. Dembovska, L., Bajare, D., Ducman, V., Korat, L., Bumanis, G., The use of different by-products in the production of lightweight alkali activated building materials, *Construction and Building Materials* 135, pp. 315–322, 2017 (SCOPUS).
2. Dembovska L., Pundiene I., Bajare D., Bumanis G., Влияние отношения.  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  на структуру, свойства и термическую стойкость геополимерных огнеупорных материалов, *Стекло и керамика*, 34–40 стр, 2018, ISSN 0131-9582.
3. Dembovska, L., Pundiene, I., Bajare, D. et al., Effect of the Ratio  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  on the Structure, Properties, and Thermal Stability of Geopolymer Refractory Materials, *Glass Ceram*, 75, Issue 3–4, 2018, pp. 112–117 (SCOPUS).
4. Bumanis, G., Vitola, L., Bajare, D., Dembovska, L., Pundiene, I., Impact of reactive  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ratio in precursor on durability of porous alkali activated materials, *Ceramics International* 43(7), pp. 5471–5477, 2017 (SCOPUS).
5. Dembovska, L., Bumanis, G., Vitola, L., Bajare, D., Influence of fillers on the alkali activated chamotte, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 251(1), 012009, 2017 (SCOPUS).
6. Dembovska, L., Bajare, D., Ducman, V., Bumanis, G., Thermal stability of the lightweight alkali activated chamotte, *Key Engineering Materials* 721 KEM, pp. 332–336, 2017 (SCOPUS).
7. Dembovska, L., Bajare, D., Pundiene, I., Bumanis, G., Alkali-activated aluminium-silicate composites as insulation materials for industrial application, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 96(1), 012003, 2015 (SCOPUS).
8. Bumanis, G., Bajare, D., Dembovska, L., Structural investigation of alkali activated clay minerals for application in water treatment systems, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 96(1), 012002, 2015 (SCOPUS).
9. Sele, L., Bajare, D., Bumanis, G., Dembovska, L., Alkali activated binders based on metakaolin, *Vide. Tehnologija. Resursi – Environment, Technology, Resources* 1, pp. 200–204, 2015 (SCOPUS).
10. Bumanis, G., Toropovs, N., Dembovska, L., Bajare, D., Korjamins, A., The effect of heat treatment on the properties of ultra high strength concrete, *Vide. Tehnologija. Resursi - Environment, Technology, Resources* 1, pp. 22–27, 2015 (SCOPUS).
11. Dembovska, L., Bajare, D., Pundiene, I., Vitola, L., Effect of Pozzolan Additives on the Strength Development of High Performance Concrete, *Procedia Engineering* 172, pp. 202–210, 2017 (SCOPUS).
12. Bumanis, G., Dembovska, L., Korjamins, A., Bajare, D., Applicability of freeze-thaw resistance testing methods for high strength concrete at extreme  $-52.5^\circ\text{C}$  and standard  $-18^\circ\text{C}$  testing conditions, *Case Studies in Construction Materials* 8, pp. 139–149, 2018 (SCOPUS).

# 1. Literatūras apskats

## 1.1. Sārmu aktivizēto materiālu (AAM) priekšrocības, salīdzinot ar cementa bāzes materiāliem

### Globālais aspekts: CO<sub>2</sub> emisiju apjoma samazināšanas iespēja

Mūsdienās būvniecības nozarē visvairāk lietotais materiāls ir portlandcements (PC) un cita veida neorganiskās saistvielas. Kopējais saražotais cementa daudzums pasaulē 2017. gadā bija 4,1 miljoni tonnu<sup>41</sup>. Par cementa apjomīgo izmantošanu būvniecības nozarē liecina fakts, ka betons, pēc tā apjoma, ir otrs visvairāk patērētais materiāls pasaulē pēc ūdens<sup>42</sup>. Cementa industrijas CO<sub>2</sub> emisijas sastāda 5–8 % no kopējās CO<sub>2</sub> emisijas<sup>43</sup>. Saistvielas, t.sk., cements, tradicionāli tiek ražots rotācijas tipa krāsnīs aptuveni 1450 °C. Damtofts ir aprēķinājis, ka, lai saražotu 1 tonnu cementa klinkera, rodas 0,53 t CO<sub>2</sub>, kas saistītas ar izejvielu dekarbonizāciju, un 0,34 t CO<sub>2</sub> – citos cementa ražošanas procesos<sup>44</sup>. Iespējamā cementa aizvietošana ar alternatīvām saistvielām ir aktuāls jautājums pasaulē. Tiek pētīti jauna tipa cementējoši materiāli, lai samazinātu esošo piesārņojuma līmeni un CO<sub>2</sub> emisijas, kā arī taupītu neatjaunojamās dabas resursus<sup>45</sup>. Lai samazinātu kopējās CO<sub>2</sub> emisijas atmosfērā vispasaules sabiedrība ir ratificējusi Parīzes līgumu par CO<sub>2</sub> izmešu samazināšanu<sup>46</sup>.

Lai panāktu CO<sub>2</sub> emisiju samazinājumu, ES ir uzņēmusies daudz saistību, piemēram, ar direktīvu EU2010/31/EU, kas ir izvirzījis mērķi CO<sub>2</sub> emisiju līmeņa samazināšanu par 20 % līdz 2020. gadam<sup>47</sup>, vai arī “Enerģijas un Klimata pamatprogrammu 2030”, kuras mērķis ir uzlabot energoefektivitāti par 27 % un samazināt CO<sub>2</sub> emisijas par 40 % līdz 2030. gadam<sup>46</sup>.

Tomēr visi šie centieni ievērojami nesamazina CO<sub>2</sub> emisiju samazināšanos globālā līmenī, jo tas vēl joprojām pieaug, un 2016. gadā pirmo reizi tas pārsniedza 400 ppm<sup>48</sup>. Tātad ir skaidrs, ka mērķu sasniegšanai ir vajadzīgi papildu pasākumi.

Sārmu aktivizētie materiāli (AAM) tiek uzskatīti par progresīviem nākotnes būvmateriāliem, kuri efektīvi aizstās mūsdienās plaši lietotos cementu kompozītmateriālus<sup>45</sup>. AAM ir ilgtspējīgi un videi draudzīgi un to ražošanu atsevišķos gadījumos var uzskatīt par procesu, kurā CO<sub>2</sub> izmešu daudzums tuvojas nullei<sup>37</sup>. Samazinātais CO<sub>2</sub> emisijas līmenis AAM ražošanas procesā tiek panākts, pateicoties zemajām temperatūrām, kuras nepieciešamas AAM cietēšanas procesa nodrošināšanai (nepārsniedz 100 °C temperatūru) un tam, ka izmantotās izejvielas daudzos gadījumos ir industrijas atkritumprodukti vai blakusprodukti. Turklāt izejvielas AAM iegūšanai nav speciāli jāsagatavo vai termiski jāapstrādā. Vienīgais energoietilpīgais process izejvielu sagatavošanai ir to malšana līdz noteiktam daļiņu izmēram. CO<sub>2</sub> emisiju aprēķinu dažādām sārmu aktivizētām elektrofiltru pelnu un metakaolīna saistvielām ir veicis Duksons<sup>8</sup>. Pēc veiktajiem aprēķiniem CO<sub>2</sub> emisijas var tikt samazinātas līdz pat 80 %, salīdzinot ar tradicionālā cementa ražošanu<sup>9,10</sup>.

Zinātniskajā literatūrā ir pieejamas diskusijas par sārmu aktivizēto saistvielu dzīves cikla analīzes rezultātiem. Prezentētie rezultāti ievērojami atšķiras atkarībā no tā, kāda tipa AAM ir analizēti, kādas ir bijušas analizēto materiālu izejvielas un to proporcijas. Šajā gadījumā nav

svarīgi, kura zinātnieku grupa ir izvēlējusies optimālo metodi vai pieeju dzīves cikla analīzei (LCA), bet gan tas, ka vispārējais viedoklis ir vienojošs – aprēķinātais CO<sub>2</sub> ietaupījums AAM ražošanai salīdzinot ar materiāliem, kas izgatavoti no PC, ir ievērojams – sākot no 30 līdz 80 %<sup>49</sup>. Turklāt vairākās publikācijās ir norādīts, ka CO<sub>2</sub> samazinājums atbilst šīm iepriekš minētajām robežām<sup>50,51</sup>.

Zinātnieka *Habert et al.* veiktajā pētījumā<sup>52</sup> tiek sniegta detalizēta informācija par emisiju sadalījumu vairākās kategorijās, taču šajā darbā tiek pieņemts, ka tiek izmantots neefektīvs nātrija silikāta (AAM izejvielu aktivizācijas šķīduma) ražošanas process. Minētajā pētījumā noteikts, ka aprēķinātais globālās sasilšanas potenciāls AAM ražošanas procesam pārsniedz PC betona ražošanā aprēķināto globālās sasilšanas potenciālu. Izvirzītais apgalvojums pamatojas uz būtiski nelabvēlīgiem rezultātiem, kas iegūti attiecībā uz citiem ilgtspējības aspektiem, jo īpaši attiecībā uz paaugstinātu vides toksicitāti aktivizācijas šķīduma ieguves procesa laikā. Ir skaidrs, ka izpratnes uzlabošanai un vienota viedokļa izveidei starp zinātnieku un inženieru kopienu un dzīves cikla analīzes ekspertiem par CO<sub>2</sub> emisiju ietaupījumu AAM ražošanas procesā, ir nepieciešami papildus pētījumi un konsekvence LCA metodoloģijas izvēlē. Konsekvence, optimālas metodoloģijas izvēle un izejmateriālu vienots novērtējums ir nepieciešams, lai argumenti pamatotu AAM priekšrocības, salīdzinot ar PC bāzes būvniecības produktiem.

### **Globālais aspekts: vides aizsardzības aspekts**

Neraugoties uz jau šobrīd jūtamo un nepārtraukto progresu, kas saistīts ar ietekmes uz vidi samazināšanu cementa ražošanā, šī nozare joprojām lielā mērā nosaka Pasaules rūpniecības sektora negatīvo ietekmi uz vidi vairākās jomās, kas saistītas ne tikai ar palielinātām CO<sub>2</sub> emisijām, bet arī ar neatjaunojamo dabas resursu izsmelšanu. Samērā straujš neatjaunojamo dabas resursu samazinājums ir jūtams Eiropas un Austrumāzijas valstīs, kuras pēc platības ir relatīvi mazas, bet kurās cementa patēriņš uz vienu iedzīvotāju gadā ir relatīvi augsts. Šo valstu valdības, sabiedrības spiediena rezultātā, tiek spiestas būtiski ierobežot dabisko izejvielu ieguvī, izstrādājot likumdošanu, kas veicina un atvieglo otrreizējās pārstrādes tehnoloģiju ieviešanu industriālo atkritumu apsaimniekošanas jomā. Tas attiecas gan uz vides aizsardzību, gan uz sabiedrības viedokli par vides atbilstību augstiem dzīves standartiem; apkārtnē, kur atrodas lieli karjeri un ražošanas atkritumu kalni, nav pievilcīga iedzīvotājiem un vēlētājiem. Kaut arī atkritummateriāli, kuri rodas metālu ražošanas vai to apstrādes procesos<sup>53</sup>, kurināmā sadedzināšanas<sup>54</sup> vai citu industriālo ražošanas procesu laikā, var tikt veiksmīgi izmantoti tradicionālā PC betona ražošanā kā pucolāna piedevas, kas uzlabo noteiktas betona īpašības, to izmantošanas apjomi nerasniedz ikdienas ražošanas procesā jaunradīto atkritumu apjoma līmeni. Lai risinātu šo problēmu, Rietumeiropa ir kļuvusi par pasaules līderi hibrīdbetonu ražošanā, kas pamatojas uz dažāda veidu pelnu un sārņu integrāciju PC bāzes betonos. Tomēr šādi risinājumi pilnībā nespēj atrisināt visus jautājumus, kas saistīti ar vides ekoloģiju un atkritumu otrreizēju pārstrādi.

Attīstot pilnībā jaunu būvmateriālu ražošanu, piemēram, AAM betonu ražošanu, kuru galvenā izejviela ir iepriekš minētie atkritumprodukti, ievērojami var tikt samazināti uzkrāto

atkritumu apjomi. Jau vairāk nekā desmit gadus ir publicēti ziņojumi, kuros atspoguļota iespēja šo atkritummateriālu 100 % izmantošanai, izmantojot sārnu aktivizācijas tehnoloģijas<sup>55</sup>.

Sārnu aktivizētu materiālu (AAM) ražošanai izmantojamo izejmateriālu izvēlei ir būtiska loma, jo izmantotie izejmateriāli nosaka ne tikai materiāla īpašības, bet arī AAM pielietojumu<sup>56</sup>. AAM izpētes un izmantošanas virzītājspēks ir fakts, ka to izgatavošanai var tikt izmantoti industriālie atkritumprodukti un blakusprodukti, nodrošinot uzkrāto ražošanas atkritumu apjoma būtisku samazinājumu, kā arī veicinot neatkarību no neatjaunojamajiem dabas resursiem, gadījumā, kad to apjomi kļūst ierobežoti.

Ir pierādīts, ka industriālie atkritumprodukti tādi kā domnu sārņi<sup>57,58,59</sup>, elektrofiltu pelni<sup>60</sup>, silīcija magnēzija izdedži<sup>61</sup>, ogļu pelnu putekļi<sup>62</sup>, vara sārņi<sup>63</sup>, boksītu rūdas pārstrādes atkritumi<sup>64,65</sup>, metakaolīns<sup>66,67,68</sup>, alumīnija atkritumprodukti<sup>69</sup>, stikla lausku atkritumi<sup>70,71</sup>, izmantojot sārnu aktivizācijas tehnoloģiju, var tikt izmantoti, lai iegūtu jaunus materiālus ar labām ekspluatācijas īpašībām.

Izmantojot sārnu aktivizācijas tehnoloģiju, iespējams par izejmateriāliem izmantot tādas industriālos atkritumus, kuru izmantošana betonu ražošanā nav vēlama vai pat ir kaitīga, piemēram, magnēzija-dzelzs sārņus<sup>72</sup>, feroniķeli<sup>73</sup>, volframa saturošu sārņu atkritumus<sup>74</sup>. Pārsvarā Eiropas uzņēmumi ir uzņēmušies vadošo loma jaunu un progresīvo būvmateriālu izstrādē, izmantojot līdz šim neizmantotus un videi kaitīgus atkritummateriālus. Šie uzņēmumi arī aktīvi ievieš jaunākās tehnoloģijas un tas ir iespējams, pateicoties ES likumdošanai un normatīvo aktu bāzei<sup>45,75,76</sup>.

Tāpat ir pierādīts, ka mazāk kvalitatīvus un līdz šim neizmantotus izejmateriālus var efektīvi izmantot, ja tiek novērstas tehnoloģiskās barjeras, piemēram, ne tikai kaolīna mālus ir iespējams izmantot AAM ražošanā, bet arī illīta - smektīta mālus, kas ir plaši pieejami Latvijas teritorijā un citos ES reģionos. Dabiskajiem māliem raksturīgs augsts  $\text{SiO}_2$  saturs, kas nosaka to, ka aktivizācijas procesā iespējams izmantot nātrija-silikāta šķīdumu ar zemu silikātu moduli ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ), vai pat aizstājot no ražošanas viedokļa energoietilpīgo nātrija – silikāta aktivizācijas šķīdumu ar ekonomiski izdevīgāku  $\text{NaOH}$  šķīdumu<sup>77</sup>.

Tāpat dažādu katastrofu radīto seku likvidēšanai ir piemērotas progresīvās tehnoloģijas, piemēram, vulkānisko pelnu izmantošana sārnu aktivizētu materiālu ražošanā var būt perspektīvs virziens<sup>78</sup>.

Lai ieviestu Eiropas vides politikas idejas, ir nepieciešams skaidri definēt jēdzienu “labākā pieejamā tehnoloģija”, kas sevī ietver ne tikai noteiktu emisiju ierobežojumu, bet arī nosaka atbilstību vides kvalitātes standartiem un tehnoloģijām. Cementa un betona rūpniecības inovācijas jau tagad pārsvarā ir vērstas uz to, lai sasniegtu šos mērķus gan no vides aizsardzības viedokļa, gan arī ekonomisku apsvērumu viedokļa. Enerģijas taupīšanas un vides drošības politika nākotnē pastiprināti veicinās būvniecības industriju vēl vairāk pievērsties tehnoloģijām, kas saistītas ar samazinātu portlandcimenta klinkera izmantošanu būvproduktu ražošanā. Līdz ar to sārnu aktivizētie materiāli vai hibrīdu cementi ieņems arvien lielāku tirgus daļu šajā sektorā.

## Komerčiālais aspekts

Jāatzīst, ka šobrīd vides aizsardzības aspekts var nebūt pietiekams stimuls un motivācija sārnu aktivizācijas tehnoloģiju ieviešanai ražošanā, jo jaunu tehnoloģiju ieviešana prasa gan jauno ražošanas procesu adaptāciju, gan atbilstošu likumdošanas un standartizācijas dokumentu izstrādi. Svarīgs aspekts ir profesionāļu un sabiedrības neizpratnes novēršana, jo bailes par netradicionālu būvmateriālu izmantošanu ilgtermiņā un to ietekmi uz cilvēku veselību un drošību, nav pietiekami izskaidrota. Par virzītājspēku šo šķēršļu ātrākai un intensīvākai novēršanai var uzskatīt paredzamo CO<sub>2</sub> emisiju izmaksu pieaugumu, kā arī nacionālo un starptautisko CO<sub>2</sub> emisijas kvotu tirdzniecību vai citus starptautiskos instrumentus, kas saistīti ar priekšrocību piešķiršanu apmaiņā pret CO<sub>2</sub> emisiju ierobežojošu pasākumu veikšanu.

Veiksmīgai AAM tehnoloģijas ieviešanai industrijā ir nepieciešams sakārtot likumdošanas jautājumus. Katrai jaunai tehnoloģijai, kuru vēlas ieviest būvniecības industrijā, nākas saskarties ar vairākām fundamentālām problēmām. Noteicošie tehnoloģiskie un projektēšanas aspekti ir saistīti ar produktu sertifikāciju tirgū. Tā kā AAM tiek izgatavoti no atkritumproduktiem, to izejvielu ķīmiskais sastāvs var mainīties atkarībā no to izcelsmes vietas. Tādēļ atkritumproduktu īpašību regulāra testēšana, raksturošana un sertificēšana ir salīdzinoši lielas investīcijas, kuras paaugstina gala produkta ražošanas izmaksas. Lai gan izejvielu pārbaudes pēc būtības neatšķiras no cementa vai citu būvmateriālu izejvielu pārbaudēm, tomēr pastāv šķēršļi, kas jāpārvar, lai nodrošinātu turpmāku AAM industriālu attīstību un komercializāciju:

- 1) jāizveido vienota nomenklatūra AAM un neorganisko polimēru sistēmām;
- 2) jālauž tradīcijas, kas raksturīgas cementa industrijai (piemēram, ka sārmi ir kaitīgi visu veidu saistvielu sistēmām);
- 3) jārada jauni reglamenti un būvniecības standarti;
- 4) jārada kvantitatīvs datu apjoms AAM ilgmūžības izpētes jomā;
- 5) jāmaina konservatīvā būvmateriālu ražotāju un projektētāju domāšana un neuzticība jauniem produktiem, kas ienākuši tirgū (piemēram, materiālu un konstrukciju drošība, kvalitāte, ilgmūžība).

Attīstītajās valstīs ir ļoti specifiski standarti, kas nosaka vispārpieņemtu kvalitāti cementējošiem materiāliem. Tie ir izstrādāti vairāku gadu garumā, kuru laikā notikusi to daudzkārtēja uzlabošana. Standartu izveidē parasti līdzdarbojās visas ieinteresētās grupas: ražotāji, zinātnieki, lietotāji.

Izmantojot AAM, ir iespējams iegūt saistvielu ar prasībām un pielietojumam atbilstošām īpašībām, bet tie neatbilst pašreiz spēkā esošajiem saistvielu (PC) standartiem un normām, īpaši no reoloģiskās un ķīmiskās īpašību viedokļa<sup>79</sup>. Tas ir vērā ņemams šķērslis AAM tehnoloģiju konkurētspējai tirgū, kur valda ierobežojošs normatīvais regulējums.

Jaunattīstības valstīs nav tik stingri standarti attiecībā uz saistvielu sistēmām un tā rezultātā tās ir daudz atvērtākas un elastīgākas jaunu materiālu ieviešanā un esošo materiālu aizvietošanā. Gadījumos, kad augošais cementa patēriņš pārsniedz cementa piedāvājumu valstī vai reģionā, jaunu saistvielu meklēšanai un izmantošanai rodas papildus stimuls. Ķīnā, pateicoties plašajam ogļu elektrostaciju tīklam, elektrofiltru pelni ir plaši pieejami, kā arī CO<sub>2</sub> emisiju samazinājums

rūpniecībā ir politiski aktuāls jautājums. Šajā reģionā AAM ražošanas tehnoloģijas tiek uzskatītas par revolucionāru sasniegumu, kas ne tikai veiksmīgi attīstās un tiek ieviests praksē, bet arī strauji virza likumdošanas sakārtošanu AAM izstrādājumu sertificēšanai. Piemēram, var prognozēt, ka AAM betons, iespējams, pavisam tuvā nākotnē atbildīs visām jaunattīstības valstu būvniecības standartos noteiktajām prasībām, īpaši attiecībā uz ķīmisko noturību un ugunsdrošību<sup>80</sup>.

Aplūkojot esošos ierobežojumus, kas attiecas uz betona un AAM materiālu standartiem, objektīvi var secināt, ka tie var tikt atrisināti ar komerciāliem paņēmieniem. Komerciālais ieguvums radīs vēlmi industrializēt ražošanu un nodrošināt materiāla standartizāciju, atbilstoši tam raksturīgajām īpašībām. Kad AAM izstrādājumi iegūs popularitāti un būs nepieciešamība tos standartizēt, ir svarīgi sagatavot pietiekamu datu apjomu, kas raksturo materiāla ilgmūžību un tā raksturīgās īpašības.

RILEM TC AAM (RILEM sārnu aktivizētu materiālu tehniskā komiteja) 2007. gadā ierosināja veidot akadēmiskā personāla akreditēto laboratoriju un industrijas pārstāvju starptautisku forumu, lai izstrādātu rekomendācijas nākotnes standartu projektu izstrādei, atbilstoši sārnu aktivizētu materiālu specifiskajām īpašībām. Pašreiz ir apzināts, ka inovatīvām un netradicionālām tehnoloģijām ir sarežģīti tikt ieviestām praksē, jo pašreizējie standarti neatbilst jauno tehnoloģiju īpatnībām, bet jauni standarti atbilstoši tehnoloģiskajām prasībām nav izstrādāti<sup>81</sup>. AAM un to materiāli neatbilst vairākiem nacionālo un starptautisko cementu standartiem, jo šī saistviela nelīdzinās PC ķīmiskajām sastāvam un uzstādāmajām prasībām. Tomēr arī PC gadījumā šie standarti tikuši pieņemti tikai tad, kad PC jau bija iemantojis popularitāti būvniecības industrijā.

Standarti, galvenokārt regulē un nosaka tādu produktu īpašības, kuri jau ir pazīstami komerciālā apgrozījumā un kurus patērētājs ir atzinīgi novērtējis. Šādiem produktiem ir jau zināmas raksturīgās īpašības, tādējādi standartos bieži norādītas tikai minimālās prasības, paverot iespēju ražotājiem eksperimentēt un attīstīt materiāla īpašības. Lai būtu iespēja komercializēt AAM un to izstrādājumus, ir nepieciešams radīt jaunus standartus, kas nosaka tirgum drošus materiāla kvalitatīvos rādītājus. AAM gadījumā izstrādāt standartu noteiktai izejvielai un aktivizācijas šķīdumam būtu paveicams uzdevums, tomēr tas neaptvers visu plašo AAM klāstu, kā arī ierobežotu saistvielas pielāgošanu specifisku materiālu un jaunu inovatīvu tehnoloģiju pielietojumam. Aplūkojot EN un ASTM standartus, ir tikai viens cementam paredzēts standarts, kas nenosaka ierobežojumus PC saistvielas ķīmiskajam sastāvam – ASTM C1157. Tādējādi šajā gadījumā AAM betons var tikt klasificēts pēc ASTM C 1157 kā uz cementa bāzēts materiāls ar noteiktām īpašībām, piemēram, ar augstu agro stiprību utt.

RILEM TC 224 AAM komiteja izstrādā standartu ierosinājumus, balstoties uz materiālu īpašību aprakstošu pieeju (*“performance based approach”*). Lai novērstu laikietilpīgus procesus, kas nepieciešami pilnīgi jaunu standartu izstrādei, nākotnes AAM standartiem jābūt bāzētiem uz jau esošiem standartiem (galvenokārt uz to testēšanas metodēm). AAM produktus var izgatavot divos veidos – vai nu, izgatavojot AAM un tiem pievienot pildvielas, un ūdeni (i), vai arī sajaukt visas komponentes kopā vienlaicīgi (ii). Līdz ar to tiek attīstītas divas galvenās rekomendāciju līnijas – sārnu aktivizētiem cementiem (saistvielām) un sārnu aktivizētiem

betoniem (materiāliem). Rekomendācijās par sārnu aktivizētiem cementiem un betoniem tiks aplūkoti sekojoši galvenie jautājumi:

- sārnu aktivizētu cementu definīcija;
- piemērotu izejminerālu un aktivizācijas šķīdumu piemēri;
- klasifikācija, kas saistīta ar saistvielas īpašībām pirms un pēc cietēšanas;
- prasības par īpašībām, kas jānorāda lietotājiem;
- testēšanas metodes.

Pašreizējā stadijā ir izstrādāta AAM definīcija: sārnu aktivizēta saistviela ir cementējošs materiāls, kas veidots no vienas vai vairākām Al un Si oksīdus saturošām izejvielām, un no viena vai vairākiem aktivizācijas šķīdumiem, kuri satur sārmezemju metāla jonus un nodrošina paaugstinātu pH līmeni (silikātu šķīdumi, hidroksīdi, sulfāti un karbonāti).

RILEM ir apkopojis piemērotākos minerālos materiālus AAM iegūšanai:

- malti granulēto domnu sārņi (saskaņā ar EN 15167-1);
- SiO<sub>2</sub> saturoši elektrofiltru pelni (EN 450);
- kalcinēti māli;
- domnu sārņi, granulēti sārņi no citiem procesiem (nemetāliskā metalurģija, sintētiski un dabiski amorfi alumosilikāti);
- citi alumosilikātu saturoši materiāli, ieskaitot dabiskos pucolānus, krāsns izdedžus, pelnus u.c.

Piemēroti aktivizācijas šķīdumi:

- sārmezemju metālu silikāti;
- sārmezemju metālu hidroksīdi;
- sārmezemju metālu sulfāti;
- sārmezemju metālu karbonāti.

Izejvielām nepieciešams norādīt sekojošus parametrus: materiālu izcelsmi, ķīmisko sastāvu, karsēšanas zudumus, mineraloģisko sastāvu, blīvumu, virsmas laukumu, granulometriju, kas izteikta kā atlikumi uz sietiem (piemēram, 45 μm). Savukārt, AAM materiālam pirms sacietēšanas – iestrādājamību, reoloģiskās īpašības, saistīšanās laiku pie norādītās temperatūras, hidratācijas siltumu. Sacietējušam AAM materiālam – mehāniskās īpašības (agrā vecumā, vēlā vecumā), maisījuma sastāvam nepieciešamie cietēšanas apstākļi, rukums un deformatīvās īpašības (šļūde utt.).

Aktuāls jautājums zinātniskajā un industriālajā sabiedrībā ir par AAM ilgmūžības pārbaudēm. Pašreiz nav noteikti specifiski standarti, pēc kuriem ir jāveic ilgmūžības pārbaudes AAM un to izstrādājumiem. Zinātniskajos pētījumos šādas pārbaudes galvenokārt veic uz jau esošo standartu bāzes, kas piemērojami PC izstrādājumiem. Šāda pieeja tiek pamatota ar ekspluatācijas apstākļu paātrinātu simulēšanu laboratorijas apstākļos; gan PC, gan AAM izstrādājumiem jābūt noturīgiem, bez redzamiem bojājumiem un mehānisko īpašību samazinājumiem. Piemēram, literatūrā ir ierobežots pieejamo publikāciju skaits, kas saistās ar AAM pretestību sulfātu iedarbībai. AAM sulfāta tests tiek veikts galvenokārt ar PC betonam piemērotām testēšanas metodēm. Pētījumi ir pierādījuši, ka ar nātrija silikātu aktivizēts domnu sārņu betons, kas ir testēts 4-6 mēnešus sulfāta šķīdumā (MgSO<sub>4</sub> un Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), un periodiski ir

pārbaudītas tādas īpašības kā spiede, stiepes stiprība, deformatīvie rādītāji, ultraskaņas ātrums un elastības modelis, uzrāda niecīgas īpašību izmaiņas testa laikā<sup>82</sup>. Tomēr aizvien nav vienotas nostājas, kādu testēšanas metodi jāpiemēro AAM pārbaudēm.

Valda uzskats, ka, izmantojot industriālos atkritumus kā sekundārās izejvielas būvmateriālu ražošanā, pastāv potenciāls vides piesārņojuma risks būvmateriālu ekspluatācijas laikā, tādējādi ietekmējot materiāla drošumu un ilgmūžību. Šis piesārņojums var parādīties kā nevēlamu savienojumu izsāļošanās gan materiāla iestrādes procesā, gan lietošanas laikā, gan dzīves cikla noslēgumā – reciklēšanas procesā vai deponējot. Izsālījumi var rasties materiālam kontaktējoties ar ūdeni, kas palielina gruntsūdeņu, virszemes ūdeņu un augsnes piesārņojuma varbūtību.

Ja AAM izejmateriāli sastāv no industriālajiem atkritumiem, kuri var saturēt arī toksiskus elementus (smagos metālus, organiskus elementus kā aromātiskos policikliskos ogļūdeņražus, radioaktīvas daļiņas u.c.), tad šādiem materiāliem, nonākot kontaktā ar apkārtējo vidi, lietus ūdeni un/vai pazemes ūdeni, var paaugstināties šos bīstamo elementus izskalošanās risks. Ja piesārņojuma koncentrācija būs ļoti augsta, pastāv liels risks apkārtējai videi un cilvēku veselībai. Tādējādi izskalošanās tests (*“leaching test”*) ir ļoti svarīgs, lai pārliecinātos par materiāla drošību.

Pēc definīcijas izsāļošanās testā tiek pārbaudīti šķīšanas procesi, kuros neorganiski vai organiski savienojumi tiek izvadīti no cietās materiāla fāzes šķīdumā vai apkārtējā vidē. Šķīšanas intensitāte ir atkarīga no tādiem faktoriem kā minerālu šķīdība, absorbcija, desorbcija, pH līmenis, degradējošās vides veids, kā arī šķīšanas intensitāte ir atkarīga no materiāla struktūras blīvuma, porainības u.tml.

### **Tehnoloģiskais aspekts**

Situācijā, kad spēkā esošās cementa un PC betona izstrādājumu standartos noteiktās prasības faktiski nepieļauj vai būtiski ierobežo sārnu aktivizēto materiālu plašu izmantošanu būvniecībā, tiek meklēts argumentēts pamatojums šo materiālu un tehnoloģiju ieviešanai. Būtisks virzītājspēks sārnu aktivizēto materiālu un tehnoloģiju ieviešanai ir ekonomiskie un ekoloģiskie aspekti, bet ar to vien nepietiek. Nepieciešams skaidri apzināties AAM un to ražošanas tehnoloģiju priekšrocības, salīdzinot ar tradicionāli un vēsturiski lietotajām sistēmām. Šķērslis pārliecībai par AAM ilgtspēju un lietderīgu izmantošanu ir nepietiekamais apkopoto datu apjoms, īpaši par šo materiālu ilgtspēju, korozijas un destrukcijas noturību dažādos agresīvas vides apstākļos.

Lai gan vairāki pētnieki ir demonstrējuši teicamas AAM fizikālās un mehāniskās īpašības, galvenais neatrisinātais jautājums AAM izstrādē un sārnu aktivācijas tehnoloģijas komerciālā pielietošanā, joprojām ir jautājums par materiāla mehānisko īpašību saglabāšanu ilgtermiņā un to ilgmūžība.

Ir secināts, ka AAM mehāniskās īpašības ir atkarīgas no cietināšanas apstākļiem un materiāla izejvielu sastāva. Tomēr oponentējot dažiem zinātniekiem, ka AAM cietināšanai nepieciešama paaugstināta temperatūra (līdz 100 °C), lai sasniegtu pietiekamus stiprības



rādītājus<sup>83,84</sup>, ir pierādīts, ka pareizi “izprojektēts” AAM var tikt cietināts istabas temperatūrā, vai pat zemākā temperatūrā.

AAM izejvielas, to attiecības, kā arī aktivizācijas šķīduma veids un koncentrācija būtiski nosaka sacietējušā materiāla īpašības. Tradicionāli AAM pētījumos plaši tiek izmantoti nātrija un/vai kālija hidroksīdu aktivizācijas šķīdumi, kuru koncentrācija pārsniedz 5 mol/kg H<sub>2</sub>O vai hidroksīdu un silikāta šķīdumu maisījumi. Rezultātā tiek iegūti produkti ar augstiem mehānisko īpašību rādītājiem. Savukārt, ja par aktivizācijas šķīdumu izmanto karbonātu un sulfātu šķīdumus, tiek iegūts materiāls ar zemākām mehāniskām īpašībām.

Zinātniskajā literatūrā ir pierādīts, ka AAM (atkarībā no izmantotajām izejvielām) piemīt sekojošas īpašības – augsta spiedes stiprība<sup>85,61</sup>; straujš agrās spiedes stiprības pieaugums<sup>85</sup>; strauja, bet kontrolējama saistīšanās un cietēšana<sup>85</sup>, mazs rukums cietēšanas laikā<sup>86,87</sup>, augsta nodilumizturība, sevišķi, ja tiek izgatavots kopā ar PTFE (politertafluoretilēna) piedevām<sup>88</sup>, augsta izturība pret skābēm un sāļu saturošiem šķīdumiem<sup>14,89,90,91</sup>; augsta izturība pret salturības ciklēšanu<sup>90</sup>; noturība sārmainā vidē<sup>89,90</sup>, nav pakļauts degradējošām sārnu-(silīcija) pildvielu reakcijām<sup>92</sup>, teicama adhēzija ar svaigu un sacietējušu betonu, tēraudu, stiklu un keramiku<sup>93,94,95</sup>, tērauda stiegrojums nekorodē materiālā, jo AAM ir augsts pH līmenis un zema hlorka difūzija<sup>96,90,97</sup>, augsta karstumizturība<sup>90,95,98</sup>, zema siltumvadītspēja<sup>99</sup>, augsta ugunsnoturība (līdz 1000 °C) bez toksisku gāzu izdalīšanās<sup>7,100</sup>, teicama spēja ieņemt noteiktu formu, ko nosaka veidošanas tehnika<sup>7</sup>, AAM piemīt spēja imobilizēt industriālos atkritummateriālus un smagos metālus<sup>101,102</sup>. Papildus augstāk minētajam, AAM izstrādājumiem ir zemāka cena, salīdzinot ar PC izstrādājumiem<sup>79</sup>.

*Hardjito* un *Rangan*<sup>103</sup>, *Skvara* ar kolēģiem<sup>104</sup> veica pētījumus par AAM noturību paaugstinātas temperatūras apstākļos un konstatēja, ka AAM piemīt ievērojami lielāka noturība paaugstinātas temperatūras apstākļos nekā PC.

*Rostami* un *Brendley*<sup>105</sup>, *Nugteren* ar kolēģiem<sup>53</sup>, *Palomo* un *Fernández-Jiménez*<sup>106</sup> pierādīja, ka AAM savā struktūrā var iekapsulēt toksiskas ķīmiskās vielas, kodolatkritumus un citus kaitīgus savienojumus.

Ne visiem AAM produktiem tiks konstatētas iepriekš minētās īpašības, jo neeksistē viens materiāls, kam piemīt visas iepriekš minētās, visaptverošas un optimālas īpašības. Kā jebkurā tehnoloģiskajā koncepcijā, sastāvu receptes tiek izstrādātas tā, lai materiālam izceltu noteiktu īpašību, atbilstoši izvirzītajām prasībām, nodrošinot minimālas izmaksas. Ar atbilstošām zināšanām un izpratni par izejmateriālu reaktivitāti un ķīmiskajām īpašībām ir iespējams iegūt materiālu ar iepriekš minēto īpašību kombinācijām, kuras nav raksturīgas tradicionālajam betonam, bet var iegūt aktivizējot metakaolīnu sārnu šķīdumā<sup>107</sup> vai mākslīgi radītas alumosilikātu izejvielas<sup>108</sup>.

Lai arī laboratorijas apstākļos ir iespējams iegūt materiālus ar stabilām īpašībām, vienkārši definējot maisījumu un izgatavošanu ar empīrisku formulējumu, to veidošanās parametri un cietēšanas apstākļi industriālās ražošanas procesā var atšķirties. Tieši šo aspektu visvairāk pēta rūpnieciskajos pētījumos, bet diemžēl rezultāti nav pieejami plašai publikai. Jaunu materiālu izstrādi līdz šim ir iespējams balstīt tikai uz akadēmisko zināšanu bāzi, kas satur vērtīgu informāciju par dažādām materiālu raksturošanas un pētniecības metodēm<sup>111,116</sup>, dažādu

ķīmisko piedevu un/vai piemaisījumu<sup>56,117</sup> un cietēšanas apstākļiem (mitrums, laiks un temperatūra)<sup>87</sup> ietekmi uz materiālu īpašībām.

Polimerizācijas reakciju rezultātā, kas notiek sārmu aktivizēšanas procesā, AAM salīdzinoši strauji palielina savu spiedes pretestību un nav nepieciešamas 28 dienas (pretēji PC izstrādājumiem), lai materiāls sasniegtu savu galējo stiprību. AAM sistēmas strauji saistās, tajā pašā laikā neuzrāda īpašību pasliktināšanos pēc gadiem un desmitgadēm. Turklāt ir konstatēti atsevišķi gadījumi, kad AAM mehāniskās īpašības ir paaugstinājušās pēc tam, kad materiāls ticis pakļauts agresīvas vides iedarbībai<sup>58</sup>.

Cietēšanas rukums AAM izstrādājumiem, kuri izgatavoti no izejvielām ar zemu Ca daudzumu, salīdzinot ar tradicionālo portlandcements (PC) betonu, ir ievērojami mazāks, jo izejvielu polimerizācijas procesā nav nepieciešams iesaistīt papildus ūdeni. Salīdzinot ar PC bāzes izstrādājumiem, cietēšanas procesos izdalītais siltums AAM ir ievērojami zemāks. Līdz ar to AAM nav novērojamas rukuma izraisītās mikroplaisas, kuras būtiski var ietekmēt materiāla mehāniskās īpašības un ilgmūžību.

AAM nav novērojama pildvielu segregācija un noslāņošanās vai cementa piena izdalīšanās uz izstrādājuma virsmas, tādējādi lielas konstrukcijas var tikt izgatavotas bez papildus ķīmiskajām un minerālajām piedevām<sup>111</sup>. Pateicoties tam, ka ūdens AAM galvenokārt pilda tikai reoloģiskas funkcijas un tas netiek ķīmiski saistīts AAM matricā (pretēji tam, kas notiek cementa hidratācijas procesa laikā, kad veidojas jauni minerāli, piem., C-S-H) – rezultātā strauja mitruma izzūšana no AAM struktūras, neietekmē polimerizācijas procesu un izstrādājuma stiprības pieaugumu laikā.

Svarīgs pētījumu virziens AAM attīstībai ir noturības un ilgmūžības izpēte dažādos agresīvas vides apstākļos. Laboratoriskos un rūpnieciskos pētījumos AAM ir uzrādījuši teicamu ķīmisko vielu noturību, piemēram, noturība pret hlorīdu negatīvo iedarbību, dažādām skābēm, sārmu un sulfātiem<sup>109,118,119</sup>. Karbonizācijas procesi nav problemātiski AAM sistēmām (īpaši zema Ca satura sistēmām) pretēji kā tas ir portlandcements sistēmās, jo tajās daudzos gadījumos nav pieejami brīvie Ca joni<sup>96</sup>.

Vairākos pētījumos ir konstatētas tikai nebūtiskas AAM struktūras izmaiņas paaugstinātos temperatūras apstākļos (700-800°C). Šādos temperatūras apstākļos pilnībā tiktu sagrauta PC izstrādājumu struktūra un būtiski samazinātas to izstrādājumu ekspluatācijas īpašības<sup>21,67,83</sup>. Paaugstinātā AAM noturība agresīvos vides apstākļos ir būtiska priekšrocība šo materiālu izmantošanai salīdzinājumā ar tradicionālo portlandcements (PC) un citiem uz saistvielas bāzes izgatavotajiem izstrādājumiem.

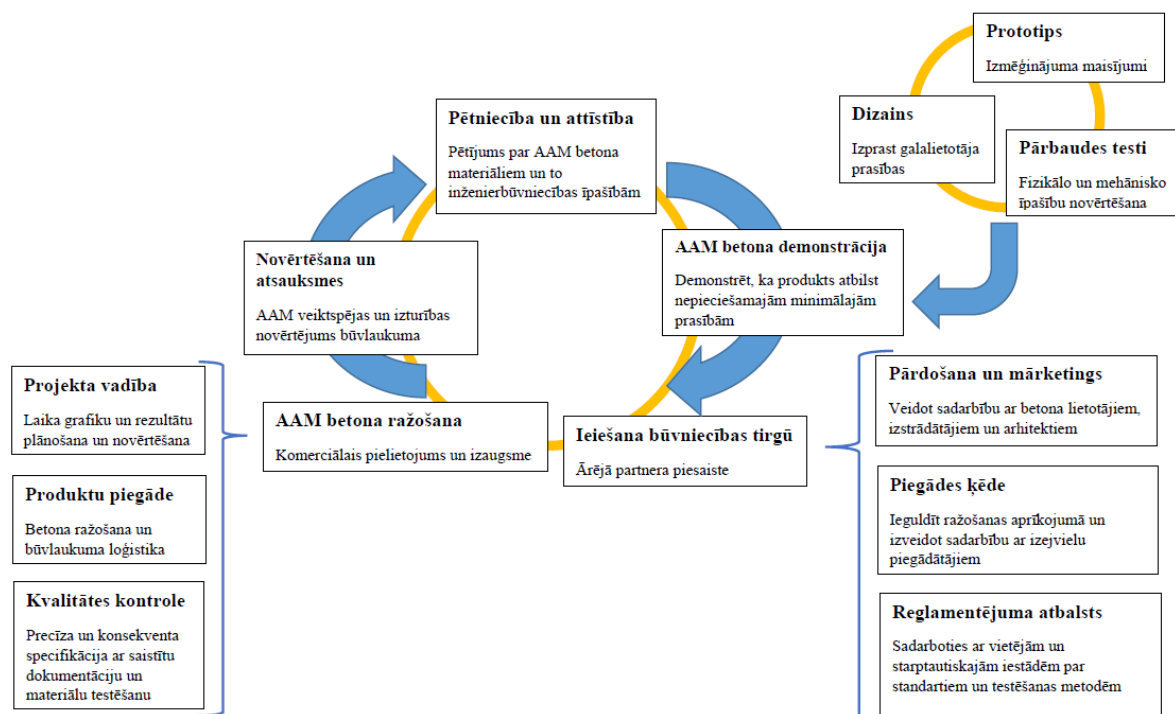
Unikāla AAM īpašība, pateicoties to pseido un pro-ceolītiskai struktūrai, ir spēja iekapsulēt radioaktīvos atkritumus, piemēram cēziju un stronciju, kuri tiek ķīmiski piesaistīti AAM struktūras matricā<sup>117,120,121</sup>.



AAM materiāli un sārnu aktivizācijas tehnoloģija var dot būtisku ieguldījumu ekoloģiskā betona industrijā, tādējādi, izstrādājot AAM tehnoloģiju, ir jāņem vērā ne tikai tehnoloģiskie, bet arī vides faktori un komerciālie ieguvumi. Izvērtējot AAM ražošanas un sārnu aktivizēšanas tehnoloģiju komercializāciju, nepieciešams aplūkot materiālu plašākā kontekstā, ne tikai ievērtējot materiāla perspektīvo pielietojumu, bet arī tirgus situāciju un jau esošo, tradicionāli lietoto materiālu efektivitāti un piemērotību noteiktam mērķim<sup>79</sup>. Šobrīd pieejamais zinātniskās literatūras skaits par AAM rūpnieciskajiem pētījumiem ir salīdzinoši pieticīgs, tomēr ir palielināta interese materiāla izpratnē un pētīšanā no ražotāju puses, kas vēlas izprast un attīstīt tehnoloģiskās AAM ražošanas līnijas. Diemžēl komerciālā informācija par šiem pētījumiem un iegūtajiem rezultātiem nav pieejama plašākai sabiedrībai, jo to aizsargā komercnoslēpums.

### Sārnu aktivizēšanas tehnoloģiju attīstības perspektīvas

Sārnu aktivēto materiālu komerciālā nākotne, līdzīgi daudziem alternatīvo saistvielu izstrādājumiem, ir atkarīga ne tikai no tehnoloģiskās gatavības līmeņa (TRL), bet arī no ekonomiskās situācijas reģionā un sabiedrības (politiķu, profesionāļu, vēlētāju u.tml.) atbalsta šo tehnoloģiju ieviešanai un izmantošanai. Standartizācijai ir būtiska nozīme produkta komercializācijā, bet patiesībā tā ir tikai neliela daļa no visa komercializācijas procesa (1.2. att.).



1.2. att. AAM betonu komercializācijas galveno posmu ilustrācija.

Tā kā AAM izstrādājumi nav vēl ieguvuši popularitāti un atzinību būvniecības sektorā, to praktiskā izmantošana šobrīd saistās tikai ar zema riska objektiem, kuru izbūvei ir paredzēts

elastīgs laika grafiks, netiek izvirzītas augstas prasības un nevar tikt ietekmētas sabiedrības intereses. Galvenie izaicinājumi AAM materiālu un tehnoloģiju komercializēšanai ir definēti sekojoši:

**Izejmateriāli:** kvantitāte (t.i., stabilas, paredzamas, ilgstošas piegādes un ilgtspējīga sadarbība ar piegādātājiem) un kvalitāte (nemainīga izejmateriālu kvalitāte, ķīmiskais un mineraloģiskais sastāvs, granulometrija u.tml.). Tas neattiecas tikai uz alumosilikātu izejvielām, bet arī uz aktivizācijas šķīdumiem. Piemēram, portlandcimenta ražošanā ir noteikts, ka izejvielām jāprietiek vismaz turpmākos 50 gadus, lai ražošanu varētu uzskatīt par ilgtspējīgu. Svarīgākais jautājums, kas jāatbild šajā kontekstā ir: kādā veidā ir iespējams nodrošināt AAM ražošanai nepieciešamo izejvielu nepārtrauktu piegādi un nemainīgu kvalitāti, ja izejvielas faktiski ir ražošanas atkritumi un blakusprodukti? Alternatīva varētu būt tā, ka AAM ražotājs saņem izejmateriālus no dažādiem piegādātājiem, kas viennozīmīgi nozīmē to, ka izejmateriālu sastāvs būs atšķirīgs vai mainīgs, bet pats ražotājs spēj pielāgot AAM izstrādājumu ražošanas tehnoloģiju atbilstoši piegādāto izejmateriālu īpašībām.

**Izmaksas:** sārmu aktivizētie materiāli un to ražošanas tehnoloģiju ieviešana no cenu politikas viedokļa kļūst interesanta tajā gadījumā, kad tiek palielināti nodokļi par CO<sub>2</sub> emisijām vai potenciālo vides piesārņojumu, tiek izmainīta globālā vai nacionālā vides politika, kas būtiski ietekmē būvniecības sektoru. Šajā gadījumā izejmateriālu cena (gan elektrofiltru pelniem, gan dabiskajiem alumosilikātiem) kļūs ievērojami zemāka, nekā izejmateriāliem, kurus izmanto cementa klinkera iegūšanai. Tendence pārejai termiskās enerģijas ieguvē no ogļu dedzināšanas uz biomasas sadedzināšanas procesu, var būtiski izmainīt potenciālo AAM attīstību un ieviešanu būvniecības sektorā. Tas saistīts ne tikai ar izejmateriālu īpašību izmaiņu, bet arī ar izmaksām. Papildus tam AAM ieviešanu var būtiski ietekmēt jaunu tehnoloģiju ieviešana PC ražošanā, kā arī lokālā tirgus pieprasījuma izmaiņas. Būtisku lomu var spēlēt kaļķakmens iegulu un pieejamības samazināšanās, kas liks meklēt cementa ražotājiem jaunus, alternatīvus izejmateriālu resursus.

**Kvalitātes kontrole un kvalitātes novērtējums:** cementa klinkera un cementa ražošanā ir izstrādātas noteiktas procedūras izejmateriālu un gatavās produkcijas kvalitātes kontrolei. Šīs procedūras nebūs iespējams adaptēt AAM ražošanā, jo AAM izejvielu viendabība un kvalitāte var būt būtiski atšķirīga un mainīties īsā laika periodā. Lai ieviestu AAM ražošanas tehnoloģijas nepieciešams izstrādāt pilnībā jaunas kvalitātes kontroles vadlīnijas un procedūras kvalitātes nodrošināšanai.

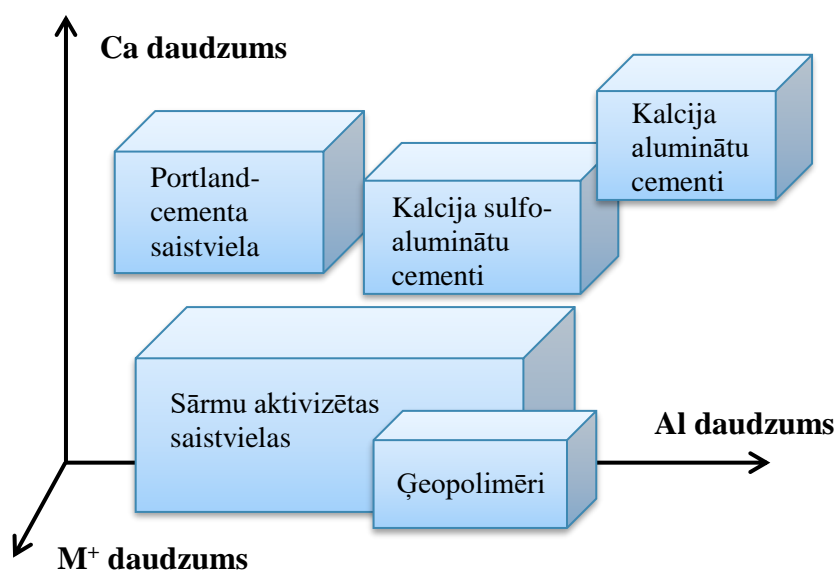
**Ilgspēja:** paātrināto testu pielāgošana un iegūto datu novērtēšana var būt viena no sarežģītākajām procedūrām AAM tehnoloģiju ieviešanas procesā; ne visas metodes, kuras ir adaptētas cementa bāzes materiālu pārbaudēm, var tik izmantotas AAM novērtēšanai. Lai gan jau šobrīd ir izstrādātas vairākas rekomendācijas TC 224-AAM, nepieciešams organizēt papildus aktivitātes RILEM TC ietvaros, lai turpinātu iesākto darbu un izstrādātu normatīvos aktus. Otrs svarīgākais jautājums ir saistīts ar liela izmēra AAM elementu ražošanu un eksponēšanu reālos klimatiskos apstākļos, lai demonstrētu ražošanas tehnoloģiju un ekspluatācijas īpašības. Lai gan ir pieejami vairāki ziņojumi, kuros tiek apgalvots, ka šāda veida materiāli ir ilgtspējīgi un noturīgi pret destruktīvo vides iedarbību, pieejamie dati ir mazskaitlīgi un nepietiekami, lai izdarītu vispār aptverošus secinājumus. Kā vienmēr, te ir zināmas pretrunas

starp to, ka nepieciešami reāli objekti, kuru ilgtspēju reālos apstākļos var zinātniski novērtēt, lai sagatavotu standartus, un to, ka šādu objektu izbūve, izmantojot jaunus materiālus un tehnoloģijas, bez attiecīgo sertifikātu un vadlīniju eksistences, ir faktiski neiespējama.

**Standartizēšana:** jaunu standartu sagatavošana un apstiprināšana ir ilgstošs un sarežģīts process. Ieinteresētās puses ir ražotāji, asociācijas, profesionālās apvienības, valdība, lietotāji, akadēmiskā sabiedrība, izglītības iestādes, sertifikēšanas iestādes u.tml. Vairākas no minētajām grupām ir ieinteresētas ne tikai standartu lietošanā un AAM izstrādājumu kvalitātes nodrošināšanā, bet arī vides kvalitātes un cilvēka drošuma aizsardzībā un, protams, konkurētspējas uzlabošanā. Līdz ar vēlmi uzlabot savu konkurētspēju, tehnoloģiskās un finansiālās barjeras tiks salīdzinoši ātri pārvarētas, balstoties uz potenciāliem komerciāliem un ekoloģiskiem ieguvumiem.

## 1.2. Sārnu aktivizētu materiālu (AAM) iedalījums un polimerizēšanās procesa apraksts

Neorganiskās saistvielas, ko izmanto būvniecības nozarē var iedalīt fundamentāli dažādās grupās atkarībā no to ķīmiskā sastāva. Portlandcements tiek raksturots ar augstu Ca un zemu Na saturu<sup>117</sup>, savukārt, liels daudzums Al ir raksturīgs ugunsizturīgajam aluminātcementam un tā izstrādājumiem<sup>118</sup> (1.3. att.). Līdzīgi arī sārnu aktivizētos materiālus (AAM) var iedalīt augsta kalcija (Ca) satura sistēmās un zema Ca satura sistēmās. Galvenā saistošā fāze augsta Ca satura AAM sistēmās ir kalcija silikāta hidrāti (C-S-H) un kalcija alumināta silikāta hidrāti (C-A-S-H), bet zemas Ca satura AAM sistēmās veidojas nātrija alumināta silikāta hidrāti (N-A-S-H), kas veido dominējošo saistošo fāzi<sup>76</sup>.



1.3. att. Saistvielu iedalījuma shematisks attēlojums atkarībā no Ca, Al un sārņemju metāla (M<sup>+</sup>) daudzuma<sup>7</sup>.

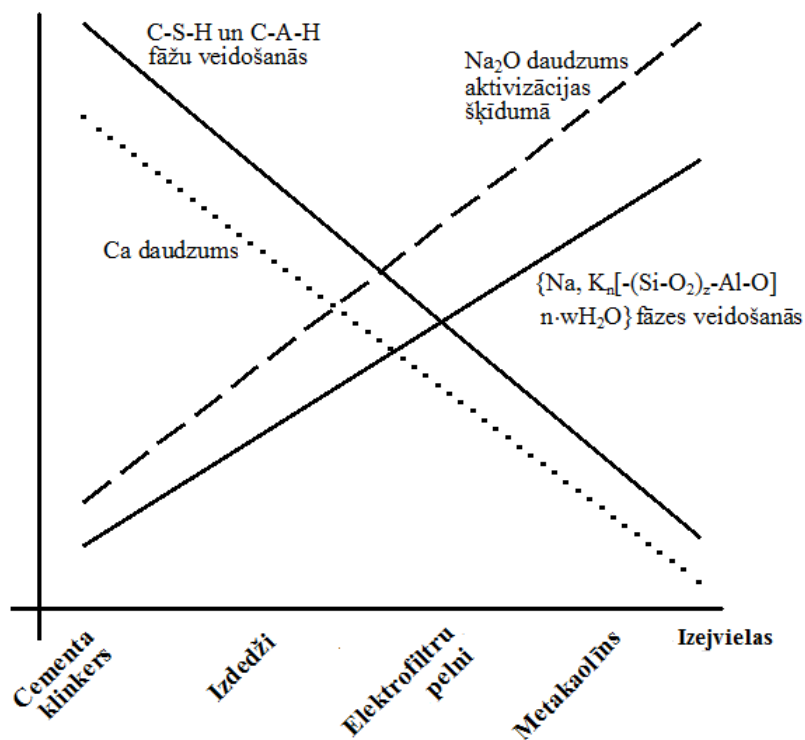
C-A-S-H sistēmas ar augstu kalcija saturu tiek iegūtas no izejvielām, kuras proporcionāli lielā daudzumā satur kalciju, piemēram, granulēti domnu sārņi, elektrofiltru pelni ar augstu Ca saturu, u.c. Tradicionāli augsta kalcija satura sistēmas tiek aktivizētas ar vāji bāziskiem šķīdumiem, kā rezultātā veidojas kalcija – silikāthidrāta gēls.

Otra AAM grupa ir zema kalcija satura sistēmas, kuras zināmas arī ar nosaukumu ģeopolimēri (N-A-S-H sistēmas). Zema kalcija sistēmās izejvielas tiek aktivizētas ar stipri bāzisku šķīdumu (nātrija vai kālija hidroksīda šķīdumu, kurā var būt izšķīdināti silikāti). Tā rezultātā tiek izveidota cieta, trīsdimensionāla amorfa struktūra. Šādu materiālu veidošanās procesu sauc par ģeopolimerizāciju<sup>7</sup>. Ģeopolimerizācija ir amorfu aluminosilikātu reorganizēšanās process, kuru ierosina sārnu hidroksīdu vai silikātu šķīdums, kas nodrošina augstu vides pH. Rezultātā veidojas amorfs, daļēji kristālisks, trīsdimensionāls tetraedriski koordinēts aluminātu un silikātu režģis. Ģeopolimerizācija sākas ar izejvielu izšķīšanu, kuras pēc tam izgulsnējas gēla veidā, tam seko aluminosilikātu gēla sacietēšana un trīsdimensionālas struktūras veidošanās<sup>84</sup>. Sākotnēji Al un Si reaģē un izveido poli-hidroksil-alumosilikātu

kompleksu<sup>119-121</sup>. Gala produkts ir sārma-alumosilikāta hidrāta  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  gēls (N-A-S-H gēls). Si un Al atomi ir izkārtoti tetraedālās koordinātēs, kuru lādiņi, kas saistīti ar tetraedālo Al tiek savienoti un balansēti ar sārma joniem gēla struktūrrežģī. AAM veidošanās tiek saistīta ar sekojošiem procesiem<sup>122,123,124</sup>:

- 1) alumosilikātu saturošu materiālu šķīšana augsti sārmainā šķīdumā;
- 2) oligomēru (AAM veidošanās pirmā forma) veidošanās, kopīgojot skābekļa atomus Si-O-Si un Si-O-Al saitēs;
- 3) oligomēru un poli-silikātu pārstrukturēšanās, veidojot trīsdimensionālu alumosilikātu kristālrežģi;
- 4) neizšķīdušās cietās izejvielu daļiņas saistās viena ar otru, izraisot cietēšanu un AAM struktūras veidošanos.

Materiāla struktūrā esošā fāze  $\text{Na}_n\text{K}_n \{-(\text{Si-O})_z-\text{Al-O}\}_n \times w\text{H}_2\text{O}$  var tik aprakstīta kā N-A-S-H vai K-A-S-H, kas strādā pēc PC (C-S-H), vai ceolītiem līdzīgās tobermorīta fāzes analogijas. Cits izplatīts apzīmējums struktūriskajiem minerāliem ir polimēru silikāti, neorganisko polimēru betons utt., t.i., tiek aplūkota ļoti plaša neorganisko saistvielu grupa ar plašām ekoloģiskajām un enerģētiskajām perspektīvām, kā arī vēl līdz galam neizpētītām saistvielas īpašībām. Tādējādi materiāla nosaukums un īpašības var tikt definētas atkarībā no izmantotajiem izejmateriāliem. Ja AAM uzskata par vienotu saistvielu grupu, tad to nav nemaz tik viegli aprakstīt, jo var tikt konstatētas ārkārtīgi lielas materiāla struktūras un īpašību atšķirības. Atšķirības galvenokārt ir atkarīgas no izejmateriālu veida un īpašībām, kā arī proporcijām, kas ievērotas materiāla izgatavošanā, un alumosilikātu materiālu aktivizēšanas tehnoloģijas (1.4. att.).



1.4. att. Dažādu AAM maisījumu sastāvi<sup>125</sup>.



Ķīmisko reakciju un polimerizācijas intensitāti ietekmē vairāki parametri, tādi kā cietināšanas temperatūra, sārmu (aktivizatora) koncentrācija un pH, sākotnējais cieto daļiņu ķīmiskais sastāvs u.c. Palielinot sārmu koncentrāciju, tiek novērota aizkavēta materiāla struktūras formēšanās, bet paaugstināta temperatūra veicina struktūras formēšanās ātruma pieaugumu. Tradicionāli sārmezemju metālu hidroksīdu šķīdumi tiek kombinēti ar sausām alumosilikātu izejvielām tā, lai maisīšanas procesā veidotos viskoza java, kuru ir ērti iestrādāt<sup>126</sup>. Materiāla struktūras veidošanās ir sarežģīts process un pilnībā nav izpētīts, jo, aktivizējot dažādus izejmateriālus, struktūras īpašības mainās atkarībā ne tikai no izejvielu veida, bet arī no to apstrādes parametriem.

AAM pēc sacietēšanas kļūst par amorfiem vai daļēji kristāliskiem materiāliem. AAM struktūras līdzība ar ceolīta materiālu struktūru ir pieminēta vairākās publikācijās<sup>7,127,128</sup>. Lai veidotos ceolīta sistēmām raksturīgais gēls, kuru var uzskatīt par primāro saistvielas fāzi, izejvielas drīkst saturēt tikai nelielu kalcija daudzumu. Rezultātā veidojas pseido-ceolīta struktūras režģis, nevis ķēdes, kas raksturīgas kalcija silikāta hidrātiem<sup>129</sup>. Zemās kalcija satura AAM sistēmās kā izejvielas var tikt izmantoti bīstamie un kaitīgie atkritumi, jo šādiem materiāliem piemīt spēja savā struktūrā imobilizēt kaitīgos smagos metālus<sup>102, 130, 101, 131</sup>.

AAM struktūras veidošanās procesu izpētei mūsdienās izmanto tādas instrumentālās metodes kā diferenciālā skenēšanas kalorimetrija, kodolu magnētiskās rezonanses (MAS NMR) spektroskopija, infrasarkanā Furjē spektroskopija (FTIR), rentgenstaru difrakcija (XRD)<sup>132–134</sup>.

### 1.3. Speciālie sārnu aktivizētie materiāli (AAM) ar paaugstinātu temperatūras noturību

#### AAM izstrādājumu izmantošana augstas temperatūras apstākļos

Tradicionāli par piemērotāko izolācijas materiālu augstas temperatūras darba apstākļos rūpnieciskajām iekārtām tiek izmantots karstumizturīgais betons, kas izgatavots uz aluminātcementa bāzes. Karstumizturīgais betons paaugstinātas temperatūras apstākļos ir nepārtraukti pakļauts termiskai, ķīmiskai, mitruma un mehāniskai iedarbībai, kas daudzos gadījumos rezultējas ķīmiskā un fiziskā materiāla novecošanās (materiāla plaisāšanās un stiprības zudumos). Attīstoties industrializācijai, pieaug pieprasījums pēc ilgstpējīgiem karstumizturīgajiem materiāliem, kuri ir stabili augstās temperatūrās, lai pasargātu tehnoloģiskās iekārtas no sakaršanas/atdzišanas, bet personālu – no karstajām virsmām.

Zinātnieki visā pasaulē meklē veidus kā uzlabot karstumizturīgos betonus un radīt citus alternatīvus karstumizturīgos materiālus ar paaugstinātu (līdz 1500 °C) darba temperatūru.

Sārnu aktivizētie materiāli, īpaši zema kalcijsaturs, daudzos gadījumos ir noturīgāki augstās temperatūrās nekā portlandcementa bāzes materiāli (PC), jo 450 °C notiek portlandīta sabrukšana, bet pie 700 °C temperatūrās – karbonizācijas/dekarbonizācijas procesi, kuru laikā ievērojami mainās materiāla tilpums<sup>135</sup>.

No pielietojuma viedokļa, augstās temperatūrās noturīgus AAM izstrādājumus var izmantot divos veidos: kā augstās temperatūrās noturīgus konstruktīvos materiālus un kā ugunsturīgus vai karstumizolējošus aizsargpārklājumus. Visperspektīvākais ugunsturīgo AAM virziens ir efektīvu enerģijas taupošu, zemas tilpummasas ugunsizturīgu AAM izveide, kurus raksturo zema cena un saīsināts ražošanas tehnoloģiskais cikls.

AAM ir piemēroti krāsns apšuvumu, ugunsizturīgo pārklājumu, siltumizolācijas un sienu paneļu, ugunsturīgo pārklājumu u.tml. izgatavošanai<sup>126,136,137</sup>. Speciāli izgatavotu AAM var izmantot līdzīgi kā torkretbetonu un ar to pārklāt metāla konstrukcijas, tādā veidā samazinot konstrukciju iespējamās deformācijas ugunsgrēka laikā. Te ir ļoti svarīga AAM adhēzija ar metālu un daudzos gadījumos tā ir augstāka nekā pārklājumiem, kas izgatavoti uz PC bāzes. AAM pārklājumi var būt piemēroti tērauda, PC un koka konstrukciju apstrādei, lai uzlabotu to ugunsnoturību, kā arī paaugstinātu korozijas noturību. Šim nolūkam tiek izmantoti AAM, kas izgatavoti uz metakaolīna bāzes un aktivizēti ar kālija silikātu / kālija hidroksīda šķīdumu, lai izgatavotu silīcija karbīdu saturošus ugunsnoturīgus izstrādājumus.<sup>138,137</sup> Šo pārklājumu uz aizsargājamā materiāla virsmas uzklāj ar otu un cietina 80 °C temperatūrā. Pārklājumiem ir raksturīga teicama adhēzija ar pamatni un zems rukums līdz 1000 °C temperatūrai.

Literatūrā ir aprakstīti arī speciāli AAM pielietošanas veidi: logu un durvju ailu apdarē, aizstājot organiskos materiālus ugunsdrošu lifta durvju izgatavošanai<sup>139,140</sup>.

PC izturība pret augstām temperatūrām un atklātu liesmu ir ļoti zema. PC betoniem parasti tiek novērots straujš stiprības zudums temperatūrā virs 450 °C, bet augstas veiktspējas betoniem (HPC) pie paaugstinātas temperatūras veidojas betona atslāņošanās, bet tā sabrukšana var notikt sprādzienveidīgi. Tas izskaidrojams ar to, ka PC izstrādājumu (sevišķi HPC) poru struktūrā salīdzinoši lielā daudzumā ir iesaistīts ūdens. Paaugstinātas temperatūras gadījumā, veidojas

ūdens daļējais spiediens, kas pārsniedz PC izstrādājumu stiepes pretestību. Tā rezultātā notiek strauja, sprādzienvēidīga materiāla sabrukšana. Tā kā AAM struktūrā nav iesaistīts palielināts ūdens daudzums, šāds fenomens paaugstinātas temperatūras apstākļos netiek novērots. AAM izstrādājumiem, kuri izgatavoti no izejvielām ar zemu Ca saturu, parasti ir savienota, maza izmēra poru struktūra, kas ļauj struktūrā iesaistītam ūdenim vieglāk izkļūt uz parauga virsmas. Turklāt, paaugstinātas temperatūras iedarbības rezultātā, AAM poru izmēri un porainība nedaudz palielinās, jo notiek alumosilikāta gēla dehidrēšanās un tilpuma samazināšanās, kā arī amorfās, neizreaģējušās alumosilikātu (izejvielu) daļiņas sāk kust un pārveidojas šķidrā fāzē<sup>141</sup>. Tas atvieglo ne tikai ūdens izkļūšanu no AAM struktūras, bet arī samazina ūdens daļējais spiediena radītos spriegumus uz AAM poru sienām. *Kong*<sup>142</sup> konstatēja, ka no zema Ca satura izejvielām izgatavotā AAM struktūrā dominējošais poru izmērs ir <1,25 nm. *Kong* pierādīja, ka materiāla mikroporainība ir par iemeslu tam, ka 800 °C temperatūrā nav novērojama materiāla destrukcija. *Bakharev*<sup>143</sup> konstatēja, ka no elektrofiltru pelniem izgatavota AAM kopējais poru tilpums pēc karsēšanas 800 °C temperatūrā palielinājās par 26 % un pēc karsēšanas 1000°C temperatūrā – par 29 %, salīdzinot ar nekarsētiem paraugiem. Vidējais poru lielums AAM palielinājās no 37,6 nm (nekarsētam paraugam) līdz 121 nm (800 °C karsētam) un 1835 nm (1000 °C karsētam).

Līdzīgus pētījumus ir veikušas vairākas zinātnieku darba grupas vairākos pasaules kontinentos, piemēram, ASV zinātnieku grupas *Balaguru*<sup>144</sup> un *Kriven*<sup>145</sup> vadībā pētīja AAM potenciālu ugunsdrošo kompozītu un ugunsizturīgo materiālu izgatavošanai, *MacKenzie*<sup>146</sup> Jaunzēlandē fokusējās uz augsttempereatūras AAM sintēzi un analīzi, *Sanjayan*<sup>147</sup> *Monash University* un *van Riessen*<sup>148</sup> *Curtin University* pētīja AAM termiskās īpašības atkarībā no AAM izgatavošanai izmantotajām izejvielām un to kompozīcijām, īpaši liekot uzsvāru uz ugunsizturības pārbaudēm (ugunsizturīgajiem AAM), *van Riessen*<sup>141</sup> no *Monash University*, veica pētījumus par AAM sabrukšanas mehānismiem paaugstinātas temperatūras ietekmē.

### **AAM ugunsizturība un tās noteicošie faktori**

No prakses viedokļa, ja AAM tiek izmantoti samērā lielu ugunsizturīgo konstruktīvo elementu izgatavošanai, tiek izvirzītas augstas prasības arī izstrādājumu mehāniskajām un citām no inženieru viedokļa svarīgām īpašībām. Piemēram hidratācijas siltums AAM betonam ir salīdzinoši zemāks nekā betonam, kas izgatavots no portlandcementsa saistvielām, tāpēc konstrukcijās mikroplaisu veidošanās risks ir mazāks.

*Rickard*<sup>149</sup>, izmantojot 3 dažādus elektrofiltru pelnus, izgatavoja AAM paraugus, kurus pakļāva 1000 °C temperatūras iedarbībai. Paraugu stiprība būtiski pieauga pēc to termiskās apstrādes, ja to sastāvā nebija paaugstināts dzelzs oksīda daudzums. Jāatzīmē, ka paraugu mikrostruktūras morfoloģija būtiski izmainījās visiem paraugiem, pēc to termiskās apstrādes, kas liek secināt par jaunu savienojumu veidošanos; neizreaģējušu elektrofiltru pelnu daļiņu saķepšana un amorfā alumosilikātu gēla pārkristalizēšanās 1000 °C temperatūrā nodrošināja to, ka AAM mikrostruktūra kļuva viendabīgāka. Tas, ka paraugiem ar paaugstinātu Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> daudzumu stiprības rādītāji samazinājās pēc to termiskās apstrādes, ir izskaidrojams ar Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

pārkristalizēšanos, kas veicināja mikroplaisu veidošanos materiāla struktūrā un līdz ar to arī stiprības samazinājumu.

Papildus tam tika konstatēts, ka paaugstināts  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  daudzums AAM sastāvā būtiski ietekmē arī materiāla termiskās īpašības. Arī paaugstināts kvarca daļiņu daudzums izejmateriālos var samazināt javas iestrādājamību, kā arī veicināt mikroplaisu veidošanos paaugstinātas temperatūras apstākļos un samazināt AAM termisko noturību.

*Bernal*<sup>150</sup> pētīja metakaolīna un metakaolīna / granulēto sārņu sistēmas. Galvenais secinājums saistīts ar to, ka 20 % granulēto sārņu pievienošana metakaolīna AAM sistēmai, paaugstina tās noturību 800 °C temperatūrā, pie tam mehāniskās īpašības paliek faktiski nemainīgas. Tomēr paaugstinot temperatūru līdz 1000 °C, granulēto domnu sārņu efekts mehāniskās stiprības nodrošināšanai izzūd. Savukārt, metakaolīna AAM sistēmai pēc apdedzināšanas 1000 °C temperatūrā, mehāniskās īpašības paaugstinās un tas ir izskaidrojams ar gēla sablīvēšanos.

*Provis*<sup>151,152</sup> izstrādāja sakarību starp mehāniskām un termiskām īpašībām AAM, kas izgatavoti uz elektrofiltru pelnu bāzes. Mehāniski izturīgākajiem paraugiem tika konstatēts vismazākais dimensiju palielinājums temperatūras intervālā no 700 līdz 800 °C. Tas izskaidrojams ar nelielo kvarca daudzumu kompozīcijā, kas noteikts ar XRD. Paraugos, kuru mehāniskās īpašības bija salīdzinoši zemākas, tika konstatēti dažāda veida ceolīti (hidrosodolīti, čabazīti u.tml.), kuri sadalās vai pārveidojas pie ievērojami zemākām temperatūrām. Tas arī noteica šo AAM paraugu pazemināto termisko noturību un mehānisko īpašību samazināšanos šajās temperatūrās.

*Kong*<sup>153,142,154</sup> salīdzināja karstumizturības īpašības AAM paraugiem, kuri izgatavoti uz metakaolīna bāzes un uz elektrofiltru pelnu bāzes. Balstoties uz iegūtajiem datiem tika izdarīts secinājums, ka paraugiem, kuri izgatavoti uz metakaolīna bāzes, būtiski samazinās mehāniskās īpašības pēc to izkarsēšanas paaugstinātā temperatūrā, turpretī paraugiem, kuri izgatavoti uz elektrofiltru pelnu bāzes – mehāniskās īpašības paaugstinās. *Kong* to saista ar AAM mikrostruktūras porainību – metakaolīna AAM dominējošās poras ir ar izmēriem no 2-50 nm, bet elektrofiltru pelnu AAM – < 2 nm. Poru izmērs un poru struktūra nosaka to vai paaugstinātas temperatūras apstākļos ūdens no materiāla poru struktūras spēs iztvaikot, neradot strukturālus bojājumus.

*Bakharev*<sup>143</sup> savos pētījumos nonāca pie līdzīgiem secinājumiem, ka poru struktūra ir noteicošais faktors, kas nosaka AAM noturību un mehānisko īpašību nemainību paaugstinātos temperatūras apstākļos.

*Kovalchuk* un *Krivenko*<sup>126</sup> veica pētījumus, izstrādājot zema Ca satura AAM sistēmas ar dažādu Si daudzumu ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  attiecība no 2 līdz 8) ar mērķi iegūt pēc iespējas blīvāku AAM struktūru, kas satur ceolītus. Pēc paraugu karsēšanas paaugstinātā temperatūrā, materiāla struktūrā tika konstatēts neftelīns, kristobolīts un albīts. Pētījumu rezultātā tika secināts, ka var tikt iegūts materiāls ar ļoti labām ugunsizturības īpašībām.

*Dombrowski*<sup>155</sup> pierādīja, ka pievienojot AAM sistēmai papildus kalcija hidroksīdu, tiek iegūti sārnu aktivizēti materiāli ar paaugstinātām mehāniskām īpašībām un samazinātu rukumu; paraugiem, kuriem papildus tika pievienots 8 wt.%  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , 800 °C temperatūrā veidojās neftelīns, bet 1000 °C temperatūrā – laukšpats. Tas atbilst rezultātiem, kurus ieguva

*Bernal*<sup>150</sup> (aprakstīti iepriekš). Lielāko daļu sārmu aktivizēto materiālu var uzskatīt par kompozītmateriāliem tādēļ, ka tie satur kvarcu, mullītu, dzelzs oksīdu, stiklveida fāzi, un/vai citas neidentificētas daļiņas, kā arī sārmainā vidē aktivizētu gēlu. AAM mineraloģiskais sastāvs faktiski ir tas, kas nosaka materiāla noturību paaugstinātās temperatūras apstākļos. Palielinot  $\text{Al}_2\text{O}_3$  komponenta īpatsvaru var veicināt stiprākas un termiski stabilākas AAM struktūras veidošanos. Ja sistēmā dominē alumīnāta komponente un  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  attiecība ir mazāka par 2, veidojas ugunsizturīgas fāzes, piemēram, karnegīts un nefelīns. Palielinot  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  attiecību (lielāka par 2) sistēmā sāk veidoties savienojumi ar zemu kušanas temperatūru, piemēram, albīts.<sup>156,157,158, 159</sup>

Lai uzlabotu AAM matricas termisko noturību, daudzos gadījumos tiek pievienotas pildvielas, piem., vermakulīts. *Zuda*<sup>160,161</sup> savos pētījumos AAM pievienoja gan vermakulītu, gan samaltus porcelāna atkritumus. Pētījuma mērķis bija iegūt zemas tilpummasas produktus ar teicamām termoizolācijas īpašībām. Pēc paraugu termiskās apstrādes 800 °C temperatūrā, to spiedes stiprība samazinājās par 30 % salīdzinot ar to sākotnējo stiprību. Paaugstinot apstrādes temperatūru līdz 1200 °C – paraugu stiprība pieauga par 30 %, salīdzinot ar to sākotnējo stiprību. *Lin*<sup>162</sup> izgatavoja AAM kompozītmateriālus, pievienojot ar KOH aktivizētam metakaolīnam  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  samazināja paraugu rukumu paaugstinātās temperatūras apstākļos, salīdzinot ar paraugiem bez piedevas. Tajā pašā laikā paraugu porainība netika mainīta, bet lieces un spiedes robežstiprība paaugstinājās.

*Kong un Sanjayan*<sup>154</sup> termiski apstrādāja elektrofiltru pelnu bāzes AAM 800 °C temperatūrā un secināja, ka to spiedes pretestība paaugstinās par 53 %. Savukārt paraugiem, kuriem bija pievienotas pildvielas, spiedes pretestība samazinājās par 65 %. Tas tika izskaidrots ar to, ka izmantotajām pildvielām bija izteikta tilpuma palielināšanās (virs 2 %) šajā termiskās apstrādes temperatūrā, bet AAM matricai – tikai 1,6 %.

*Davidovits*<sup>163</sup> 2002. gadā publicēja apskatu par pēdējos 30 gados veiktajiem komerciālajiem pētījumiem. Šie pētījumi saistīti ar zema Ca satura AAM ar paaugstinātu noturību augstās temperatūrās. Šajā darbā ir apkopoti patenti, kas aizsargā AAM kompozīcijas izveidi (pārsvarā dažādu ķīmisko elementu molārās attiecības), kas nodrošina iepriekš minēto AAM funkcionalitāti. Lai gan zinātniski svarīgākā informācija nav atklāta detaļās, tiek norādīts, ka daļa komercializēto produktu ir pārvarējuši laika pārbaudi vairāku desmitgadu garumā. Līdz ar to var secināt, ka sārmu aktivizētie materiāli no ilgmūžības un ilgtspējas viedokļa ir racionāli un tie nākotnē iekaros tirgu.

Būtisks jautājums šo materiālu izpētē ir tas, kā izmainās materiāla stiprība un mikrostruktūra augstas temperatūras apstākļos, jo pārsvarā šie parametri ir mērīti un pētīti tikai pēc tam, kad paraugi ir atdzisuši. *Pan un Sanjayan*<sup>164</sup> veica pētījumu, lai noteiktu iekšējos spriegumus elektrofiltru pelnu AAM (aktivizētiem ar silikātskābju) paaugstinātās temperatūrās. Paraugu stiprība, salīdzinot ar paraugu stiprību istabas temperatūrā, palielinājās divas reizes, ja temperatūra bija 520 °C, savukārt, ja temperatūru paaugstina virs 520 °C, paraugu cietība būtiski samazinās, jo notiek silikātskābja stiklveida fāzes transformēšanās.

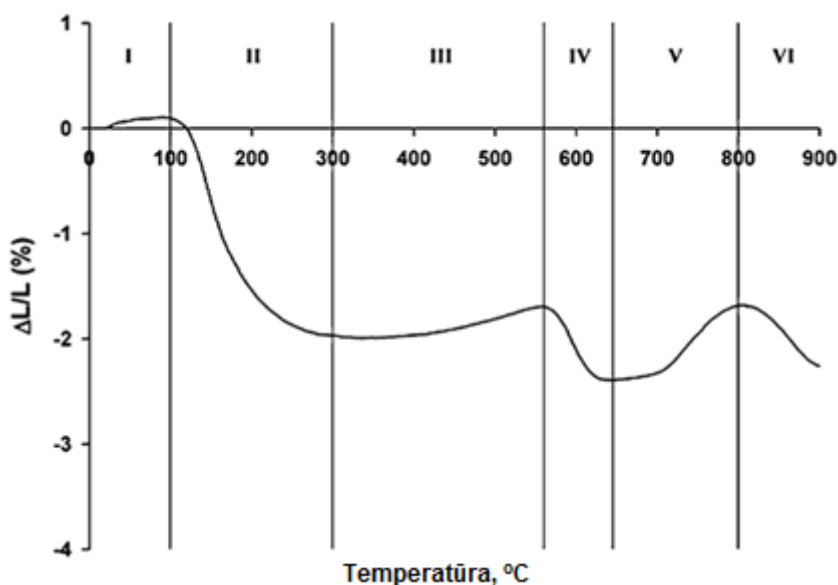
*Fernández-Jiménez*<sup>165</sup> noteica elektrofiltru pelnu AAM spiedes un lieces stiprību paaugstinātās temperatūras apstākļos, un secināja, ka paraugu stiprība būtiski samazinās, ja temperatūra pārsniedz 800 °C. Turklāt šo paraugu stiprība nedaudz pieauga temperatūras

intervālā no 400 °C līdz 600 °C. Pētījumus šajā jomā nepieciešams turpināt, lai izveidotu sakarības, kas nosaka AAM īpašību savstarpējās sakarības paaugstinātas temperatūras apstākļos.

### AAM termiskā izplešanās un rukums

Novērtējot jebkura materiāla lietderību un efektivitāti augstas temperatūras darba apstākļos, pirmkārt tiek novērtētas tā dimensionālās izmaiņas (rukums vai izplešanās) paaugstinātas temperatūras iedarbības rezultātā. Materiāla cikliskas dimensionālās izmaiņas būtiski ietekmē tā ilgtspēju un funkcionalitāti, kas lielā mērā ir saistītas ar materiāla strukturālajām izmaiņām<sup>151,152,166</sup>.

AAM termiskā izplešanās vai rukums parasti ir izotropisks un tas saistīts ar materiālā esošā amorfā gēla struktūru. Tomēr ir konstatēti atsevišķi gadījumi, kad materiāla izplešanās vai rukums nav viendabīgs. Tas ir saistīts ar sastāva neviendabīgumu, kas izraisa plaisu un nodrupumu veidošanos iekšējo spriegumu iedarbības rezultātā. Termiskās izplešanās vai rukuma īpatnības, kas raksturīgas lielākajai daļai AAM materiālu ir uzskaitītas 1.1. tabulā, tomēr lielā mērā šīs īpatnības ir atkarīgas no AAM ķīmiskā sastāva, bet intervālu robežu precizitāti var ietekmēt izmantotā mērījumu metodoloģija<sup>167,168</sup>.



1.5. att. Termiskā izplešanās sārnu aktivizētajiem materiāliem<sup>168</sup>.

Zema Ca satura AAM dimensijas, tāpat kā lielākai daļai materiālu, palielinās to karsējot temperatūras intervālā līdz 100 °C (I zona) (1.5. att.). Tas saistīts ar to, ka materiāls satur mehāniski saistītu ūdeni, kas uzkrājas materiāla poru struktūrā, kā arī ķīmiski saistītu ūdeni. Temperatūras intervālā līdz 100 °C notiek pakāpeniska materiāla uzkaršana, kas izraisa dimensiju palielināšanos. Sasniedzot 100 °C temperatūru, sākas ūdens dehidratācija no materiāla struktūrā esošā gēla, veicinot parauga dimensionālo izmēru samazināšanos. Paaugstinoties temperatūrai, dehidratācijas ātrums palielinās un paralēli gēla tilpuma samazināšanās procesam notiek arī no ūdens atbrīvoto poru saraušanās. Abu šo procesu

mijiedarbība izraisa AAM dimensiju samazināšanos jeb rukumu un tas 1.5. attēlā tiek apzīmēts kā II zona. II zonas amplitūda parasti ir atkarīga no AAM struktūrā esošā ūdens daudzuma.

Ir konstatēts, ka paraugiem, kuros mehāniski vai ķīmiski saistītais ūdens ir minimālā daudzumā, vai AAM paraugu izgatavošanai kā pildviela ir izmantots vermakulīts, II zonu faktiski nav iespējams konstatēt<sup>32</sup>. Augstākās temperatūrās var konstatēt tādas strukturālās pārmaiņas kā gēla kristalizēšanos, saķepšanu vai kušanu, kas arī var ietekmēt AAM dimensionālās izmaiņas.

1.1. tabula

AAM termiskās izplešanās raksturojums, dažādu reģionu uzskatei sk. 1.5. att.<sup>168</sup>

| Zona | Temperatūras intervāls (°C)    | Apraksts   | Iedarbība                 | Faktors   |
|------|--------------------------------|--|---------------------------|---|
| I    | 0–150                          | paraugu uzkaršana  | Neliela izplešanās        | Parauga Junga modulis, karsēšanas ātrums                            |
| II   | 100–300                        | Brīvā ūdens zudums   | Ievērojams rukums         | Ūdens daudzums, karsēšanas ātrums                                   |
| III  | 250–550                        | Dehidroksilācija   | Neliela izplešanās        | Pārpilnība ar hidroksilgrupām (ķīmiski saistīts ūdens)              |
| IV   | 550–650                        | Sablīvēšanās ar viskozu saķepšanu                                | Ievērojams rukums         | Atlikušais ūdens saturs, Si/Al attiecība                            |
| V    | Virs sablīvēšanās temperatūras | Gēla uzpūšanās un/vai kristalizācija; izplešanās plaisāšanas dēļ | Parasti mērena izplešanās | Gēla sastāvs un mikrostruktūra, koncentrācija un piemaisījumu veids |
| VI   | Virs sablīvēšanās temperatūras | Vēl lielāka sablīvēšanās   | Liels rukums              | Gēla sastāvs  |

Dehidrācijas rukuma intensitāte ir atkarīga no materiāla struktūrā esošā ūdens daudzuma, piemēram, *Rickard*<sup>168</sup> pierādīja, ka sārmu aktivizētos materiālos (AAM) uz elektrofiltru pelnu bāzes, kuru sākotnējais mitruma daudzums bija 15,2 wt.% ( $w/c = 0,2$ ), dehidrācijas rukums temperatūras intervālā no 100 °C līdz 300 °C (1.5. att.) sasniedza 2 %. Tāpat dehidrācijas rukuma intensitāte lielā mērā ir atkarīga no temperatūras paaugstināšanas ātruma, kā arī no

AAM poru struktūras. *Duxson*<sup>167</sup> pierādīja, ka noturība pret dehidrācijas izraisīto rukumu AAM, kuri izgatavoti no metakaolīna, ir proporcionāla materiāla Junga modulim. AAM ar augstāku Junga moduli spēj labāk pretoties strukturālām dimensiju izmaiņām, kuras rodas dehidrācijas procesa laikā. Dehidrācijas ātrumu var kontrolēt ar ūdens difūzijas ātruma ierobežošanu no AAM struktūras. Kā jau iepriekš minēts, arī poru struktūras īpatnībām ir būtiska ietekme uz dehidrācijas procesa ātrumu. *Duxson*<sup>167</sup> atklāja, ka palielinot karsēšanas ātrumu, paaugstinās temperatūra, kurā sākas dehidrācijas procesa izraisītais rukums un šis process turpinās salīdzinoši augstākās temperatūrās arī tajos gadījumos, kad AAM ir izgatavots uz metakaolīna bāzes.

Dehidroksācija, kas notiek temperatūras intervālā no 250 °C līdz 400 °C, tiek saistīta ar nelieliem masas zudumiem. Termiskais rukums, kas parasti notiek temperatūras intervālā starp 300 °C un 550 °C (III zona) tiek saistīts ar gēla tilpuma samazināšanos, jo notiek hidroksiljonu sadalīšanās<sup>167</sup>. Rukums šajā temperatūras apgabalā tiek nedaudz kompensēts ar dimensiju palielināšanos, ko izraisa gēla un sekundāro fāžu (mullīta, hematīta, kvarca u.c. minerālu) pārveidošanās (1.5. att.).

Būtisks rukums ir konstatējams temperatūras diapazonā no 550 °C līdz 6500 °C (IV zona), kas saistīts ar katjonu sablīvēšanos, jo notiek gēla saķepšana un tās viskozās fāzes ieplūšana AAM porās. *Rahier*<sup>169</sup> ir pierādījis, ka rukums šajā temperatūras diapazonā saistīts ar gēla stiklveida fāzes kušanu. *Duxson*<sup>167</sup> atklāja, ka katjonu sablīvēšanās procesa sākuma temperatūrā samazinās, palielinoties Si/Al attiecībai.

Pēc katjonu sablīvēšanās, zinātniskajos rakstos nav publicēts vienots viedoklis par to vai V zonā notiek turpmāka AAM tilpuma palielināšanās vai rukums. *Rickard*<sup>168</sup> un *Rahier*<sup>169</sup> savos pētījumos ir konstatējuši tilpuma palielinājumu, *Duxson*<sup>167</sup> un *Dombrowski*<sup>155</sup> ir konstatējuši rukumu, bet *Barbosa* un *MacKenzie*<sup>40</sup> secināja, ka parauga dimensijas ir nemainīgas. Šis atšķirīgais viedoklis ir izskaidrojams ar to, ka pētīto AAM ķīmiskais sastāvs ir atšķirīgs un to sastāvā ir atšķirīgs daudzums sekundāro fāžu. *Provis*<sup>151</sup> ir noteicis, ka dimensiju palielināšanās temperatūras ietekmē ir atkarīga no cietās / šķidrās fāzes proporcijas pētītajās sistēmās, un aprakstīja šī procesa sākuma temperatūru un kopējās parauga dimensiju izmaiņas kā funkciju no sistēmas ķīmiskā sastāva, kā arī no cieta un šķidro sastāvdaļu reaktivitātes<sup>151</sup>. Tika pieņemts, ka dimensiju palielināšanās ir saistīta ar silikāta gēla depolimerizāciju, kura notiek lielākā apjomā, ja sistēmā šķidrās/cietās fāzes attiecība ir lielāka. Tas arī izskaidro to, ka atsevišķos gadījumos temperatūras diapazonā no 650 °C līdz 800 °C (V zonā) līdz ar amorfā gēla kristalizēšanos un jaunu kristālisko savienojumu veidošanos, notiek paraugu dimensiju palielināšanās<sup>40,84,170,171</sup>. *Duxson*<sup>167</sup> un *Rickard*<sup>168</sup> demonstrēja, ka AAM struktūrā veidojas kristāliski savienojumi, kuri ir līdzīgi tiem, kas veidojas keramisko materiālu apdedzināšanas procesā. *Barbosa* un *MacKenzie*<sup>40</sup> konstatēja, ka gadījumos, kad AAM struktūrā ir paaugstināts nesaistītu sārnu katjonu daudzums, veidojas laukšpati.

Otrs būtisks iemesls, kas var veicināt parauga dimensiju palielināšanos temperatūras reģionā V, ir mikroplaisu un paaugstinātas porainības veidošanās fenomēns. *Rickard*<sup>168</sup> ir pierādījis, ka dimensiju palielināšanos šajā temperatūras diapazonā būtiski nosaka pētītā parauga izmēri; ja pētīti lielāka izmēra paraugi, paraugu dimensiju palielinājums ir būtiski lielāks un tas nav proporcionāls izvēlēto paraugu lielumam. To izskaidro ar temperatūras



atšķirībā liela parauga centrā un ārējos slāņos, kas iekšējo spriegumu rezultātā veicina pastiprinātu mikroplaisu veidošanos materiāla struktūrā.

Izteikts rukums ir konstatēts paraugiem pēc to karsēšanās temperatūrā, kas lielāka par 800 °C (VI zona). Tas saistīts ar paraugu destruktijas procesiem, kas šajā temperatūrā notiek strauji. Savukārt *Duxson*<sup>84</sup> konstatējis, ka rukums palielinās tikai pakāpeniski. Šis process ir saistīts ar katjonu sablīvēšanos, kas joprojām turpinās sākot ar IV temperatūras zonu, to kristālisko fāžu pārveidošanos, kas izveidojās temperatūras zonā V, un poru struktūras sabrukšanu, kā ar parauga kušanas procesu sākšanos.

### **AAM fāžu transformācijas paaugstinātas temperatūras apstākļos**

Termiskās apstrādes laikā zema Ca satura AAM notiek ceolītiem līdzīgo kristālisko savienojumu pārkristalizēšanās bezūdens alumosilikātos. AAM fāžu transformēšanos var aprakstīt sekojoši:

- līdz 400 °C temperatūrai notiek ceolītiem līdzīgas struktūras veidošanās (kristāliska vai semi-kristāliska struktūra);
- atkarībā no AAM sastāva var notikt struktūras amorfizēšanās;
- 600–800 °C temperatūrā notiek stabila bezūdens alumosilikātu fāžu veidošanās (neftelīns, valbīts, kristobalīts). Jauno fāžu veidošanās atkarīga no izejmateriālu ķīmiskā sastāva un AAM cietināšanas temperatūras;
- virs 800 °C var sākties saķepšanas vai kušanas procesi, kas atkarīgi no AAM sastāva.

Abi pēdējie procesi tiek saistīti un ir līdzīgi procesiem, kas notiek keramisko materiālu apdedzināšanas laikā – būtiski paaugstinās materiāla mehāniskās īpašības. Tomēr ir daži faktori, kas var būtiski ietekmēt fāžu transformēšanos paaugstinātos temperatūras apstākļos un tie ir sekojoši:

- AAM cietināšanas temperatūra un reaktīvā silīcija daudzums ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  attiecība);
- izmantotā aktivizācijas šķīduma veids un koncentrācija ( $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  attiecība);
- katjona veids izmantotajā aktivizācijas šķīdumā (Na vai K, vai Ca).

Visi šie faktori ietekmē zema Ca satura AAM termiskās īpašības. Makrostruktūra, kura ir izveidojusies AAM cietināšanas laikā istabas vai nedaudz paaugstinātā (līdz 100 °C) temperatūrā, arī var ietekmēt AAM termisko noturību paaugstinātas temperatūras apstākļos. Līdz ar to, cietināšanas apstākļi un alumosilikātu izejmateriāli (kaolīns, metakaolīns, elektrofiltru pelni u.tml.) būtiski neietekmē fāžu transformēšanos augstas temperatūras apstākļos, bet tomēr ietekmē AAM termiskās īpašības.

Līdzīga situācija ir novērojama arī AAM binārajās (Na/Ca vai K/Ca) un ternārajās (Na/K/Ca) sistēmās. AAM sistēmas, kas satur paaugstinātu Ca daudzumu, parasti ir ar zemāku kušanas temperatūru un lielāku rukumu. Tomēr šis apgalvojums ir precīzs tikai tajā gadījumā, kad Ca daudzums sistēmā nepārsniedz 10 %. Ja Ca daudzums pārsniedz 10 %, tad šādu sistēmu nevar uzskatīt par AAM ar zemu Ca saturu un to jau var pieskaitīt pie cementa bāzes sistēmām – II klases sārnu aktivizētajiem cementiem vai granulēto sārnu sārnu aktivizētajiem cementiem vai tml.<sup>172</sup>. Neskatoties uz to, kāda tipa katjona aktivizācijas šķīdums un alumosilikāti ir

izmantoti AAM izgatavošanai, ir konstatētas vienojošas fāžu pārejas AAM paraugu karsēšanas laikā:

- 600–900 °C veidojas zema Si satura laukšpati (ja izmantots Na saturošs aktivizācijas šķīdums, veidojas nefelīni, ja K saturošs aktivizācijas šķīdums – lecīti);
- 900–1200 °C temperatūrā veidojas augsta Si satura laukšpati.

Pētījumi par AAM, kas izgatavoti no dažādiem sārmu aktivizētiem māliem, pierāda, ka fāžu sastāvu var ietekmēt arī cietēšanas apstākļi un cietēšanai izvēlētajā paaugstinātā temperatūra. Tomēr neatkarīgi no izvēlēto izejmateriālu veida, ja AAM tiek cietināti zemās temperatūrās (zemākās par 750 °C), pēc to termiskās apstrādes 900–1000 °C temperatūrā, veidojas jauni minerāli – albīti. Līdzīgi notiek arī ar AAM, kas izgatavoti no aktivizētiem elektrofiltru pelniem (1.2. tabula). Ja māli tiek aktivizēti ar K saturošu aktivizācijas šķīdumu, pēc termiskās apstrādes veidojas lecīti<sup>172</sup>.

1.2. tabula

Sārmu aktivizēto cementu fāžu kompozīcijas pēc karsēšanas

| Temperatūras intervāls, °C | Produkti, kuri veidojas ģeocementa sistēmā pēc karsēšanas |           |                         |
|----------------------------|---|-----------|-------------------------|
|                            | N-A-S-(H)   | K-A-S-(H) | N-K-C-A-S-(H)*          |
| 400–600                    | nav   | –         | –                       |
| 600–900                    | nefelīns  | kaliofīts | –                       |
| 900...                     | albīts  | lecīts    | lecīts, tad plagioklāzs |

Ar kāliju saturoša aktivizācijas šķīduma aktivizētās metakaolīna sistēmās 600 °C temperatūrā kristalizējas kaliofīti, bet tie pārkristalizējas par lecītiem 800 °C temperatūrā<sup>84</sup>. Ja par aktivizēšanas šķīdumu tiek izvēlēts NaOH un KOH maisījums, veidojas Na/K – nefelīni, kaliofīti vai lecīti.

Apkopojot iepriekš minēto informāciju var secināt, ka AAM struktūrā, kas izgatavoti uz metakaolīna bāzes, termiskās apstrādes laikā notiek sekojošas fāžu izmaiņas: ceolītiem līdzīgie savienojumi → kristāliskie ceolīti → amorfizācija → laukšpati → kušana.

Kopumā var secināt, ka ir veikti neskaitāmi pētījumi, lai izprastu gan uz metakaolīna bāzes, gan uz elektrofiltru pelnu bāzes izgatavotu AAM termiskās īpašības un noskaidrotu faktorus, kuri tās ietekmē. Publicētie zinātniskie pētījumi pārsvarā ir saistīti ar AAM dimensiju izmaiņām paaugstinātās temperatūras ietekmē un mehānisko īpašību izmaiņām pēc termiskās apstrādes. Lai izprastu AAM ugunsturību, nepieciešams veikt papildus pētījumus par AAM fāžu pārejām augstas temperatūras ietekmē un mikrostruktūras izmaiņām. No komerciālā viedokļa, trūkst pētījumu par liela izmēra ugunsdrošiem izstrādājumiem, bet tas izskaidrojams ar atbilstošu standartu un pārbaužu metodoloģijas trūkumu.

## 1.4. Porainu sārnu aktivizētu materiālu (AAM) ieguve

Poraino sārnu aktivizēto materiālu izpēte ir apliecinājusi AAM iespējamo pielietojamību būvniecībā un mašīnbūves nozarēs. *Liefkes* uzskaitītie pielietojumi porainajiem materiāliem ietver siltuma un skaņas izolāciju izmantošanu ražošanas telpām, iekārtām, ēkām un transportam, kā arī kā trokšņa slāpētājus un katalītisko neitralizatoru komponentes un filtrēšanas materiālus.<sup>173</sup> Tā kā pētījumu mērķis ir iegūt augsttemperatūras industriālo iekārtu karstumizturīgu izolācijas materiālu ar teicamām termoizolācijas un ugunsizturības īpašībām, izmantojot sārnu aktivizācijas tehnoloģiju, pastiprināta uzmanība tika veltīta zinātniskajiem pētījumiem, kas saistīti ar porainu, augstās temperatūrās noturīgu AAM iegūšanu.

Literatūrā tiek lietoti divi dažādi termini – “ugunsizturīgie materiāli” un “ugunsdrošie materiāli”. Ugunsizturīgie izolācijas materiāli parasti tiek pakļauti pakāpeniskam temperatūras pieaugumam un ilgstošai augstas temperatūras iedarbībai (piemēram, krāšņu oderējums), savukārt, ugunsdrošie produkti ir noturīgi apstākļos, kad notiek strauja temperatūras paaugstināšanās.<sup>98</sup>

Poraini, zema blīvuma AAM var tikt iegūti pievienojot sastāvam putojošas piedevas<sup>174</sup>, piedevas, kas sārmainā vidē izdala gāzveida vielas<sup>175,176</sup> vai pievienojot porainas pildvielas<sup>177</sup>. *K. Pimraksa* ir pētījis zema blīvuma AAM (blīvums no 930 līdz 1500 kg/m<sup>3</sup> un spiedes stiprību līdz 2,4 MPa) ar porainām pildvielām, kuras integrētas AAM matricā.<sup>9</sup> Sasmalcinātu zema blīvuma celtniecības bloku izmantošanu par otrreizējām pildvielām testēja *Posi* un viņa kolēģu darba grupa<sup>781</sup>. Būvgružu izmantošana jaunu materiālu ieguvē rezultējās ar zema blīvuma AAM betona ieguvu (blīvums no 860 līdz 1400 kg/m<sup>3</sup>, ūdensuzsūce no 10-31 % un spiedes stiprība no 1,0 līdz 16,0 MPa). Savukārt *J. Henon* izmantoja peroksīdu (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), lai radītu porainas struktūras AAM uz metakaolīna bāzes. Rezultātā tika radīts porains materiāls ar poru izmēriem no 0,6 līdz 1,5 mm un blīvumu no 290 līdz 360 kg/m<sup>3</sup>.<sup>176</sup> Lietojot peroksīdu kā putu veidojošo aģentu, tika iegūts AAM ar kopējo porainību līdz 75 %.<sup>179</sup> *Y. Zhao* ziņo, ka AAM, kas iegūts no ogļu elektrofiltru pelniem, nātrija dodecilbenzola sulfonāta un glutēna, sasniedza blīvumu 414 kg/m<sup>3</sup>, tā ūdensuzsūce ir 126,5 % un materiāla spiedes stiprība ir 6,76 MPa. *Zhao* apgalvo, ka šāda veida AAM var tikt izmantots par notekūdeņu filtriem.<sup>180</sup>

Ir veikti pētījumi par AAM noturību augstās temperatūrās un iegūtie rezultāti liecina, ka šos materiālus ar labām sekmēm iespējams izmantot kā augsttemperatūras iekārtu izolācijas materiālus.

*D. Kong* un *J. Sanjayan* ir pierādījuši, ka AAM, kas izgatavoti uz metakaolīna un elektrofiltru pelnu bāzes, būtiski nezaudē savas mehāniskās īpašības 800 °C darba temperatūrā. Spiedes pretestība uz elektrofiltru pelnu bāzes veidotajiem AAM pēc karsēšanas 800 °C paaugstinājās, bet stiprība uz metakaolīna bāzes – samazinājās.<sup>142</sup>

*T. Cheng* un *J. Chiu* ir pierādījuši, ka no domnu sārņiem izgatavotu AAM ugunsizturību var paaugstināt, palielinot K<sub>2</sub>O saturu materiāla sastāvā.<sup>181</sup>

Savukārt, *Duxson* ar kolēģiem savos pētījumos par sārnu aktivizētiem materiāliem ziņoja, ka Na bāzes metakaolīna AAM rukums un sablīvēšanās ir ļoti atkarīga no Si/Al attiecības un gēla struktūras. Kopējais termiskais rukums Na – sārnu aktivizētiem AAM palielinās,

palielinot Si/Al attiecību. Struktūras sablīvēšanās notiek pie zemākām temperatūrām, ja tiek palielināta Si/Al attiecība izejmateriālu kompozīcijā.<sup>167</sup>

*Bernal* ir konstatējusi, ka no metakaolīna veidotiem AAM piemīt augstas mehāniskās īpašības, tomēr tie ir pakļauti pastiprinātai plaisāšanai un stiprības zudumiem paaugstinātas temperatūras ietekmē.<sup>150</sup> Savukārt, *D. Kong* ir pierādījis, ka uz elektrofiltru pelnu bāzes izgatavoti AAM ir noturīgāki augstās temperatūrās nekā AAM, kas izgatavoti uz metakaolīna bāzes.<sup>142</sup> Tomēr metakaolīna bāzes AAM karstumturību var paaugstināt stiegrojot tos ar polipropilēna šķiedrām.<sup>182</sup>

*Rickard* ir konstatējis, ka plānā kārtā uzklāta java, kas izgatavota pēc sārnu aktivizācijas tehnoloģijas un dobajām stikla mikrosfērām, darbojas kā ugunsizturīgais slānis, lai uzlabotu ugunsdrošību sendviču paneļiem.<sup>183</sup>

*T. Bakharev* ir pētījusi porainus AAM, kas izgatavoti no elektrofiltru pelniem un aktivizēti ar Na un K sārnu šķīdumiem. Tika konstatēts, ka šo materiālu darba temperatūra sasniedz 800–1200 °C. *Bakharev* ir secinājusi, ka iekšējais savienoto poru tīkls porainajos AAM nodrošina ūdens tvaiku transportu caur materiālu, tādējādi samazinot materiāla virsējās kārtas atslāņošanas augstas temperatūras apstākļos. Pēc karsēšanas šie materiāli kļuva izteikti amorfi ar samazinātu dominējošo poru izmēru un to mehāniskā stiprība bija ievērojami samazinājusies. Materiāli tika atdzīti par nepiemērotiem augsttemperatūras apstākļos to palielināta rukuma dēļ.<sup>143</sup>

*D. Lyon* ir pierādījis, ka AAM var tikt izmantoti temperatūrās, kas augstākas par 1000 °C un tie ir neuzliesmojoši, kā arī karsējot AAM neizdalās indīgi dūmi.<sup>184</sup>

*P. He* ir izpētījis AAM kompozītu, kas ir haotiski stiegrots ar karbona šķiedrām. Materiāls uzrāda labas mehāniskās īpašības pēc tā karsēšanas 1100–1300 °C temperatūrā, savukārt, pēc karsēšanas 1400 °C temperatūrā – tie kļūst trausli un karbona šķiedras kopā ar materiāla matricu sāk kust, kā arī tika konstatētas fāžu izmaiņas – kristālisko fāžu īpatsvars būtiski samazinājās un palielinājās amorfo fāžu īpatsvars.<sup>185</sup>

Būtiska nozīme karstumturīgas AAM kompozīcijas izveidei ir dažādu elementu attiecībai, piemēram, ja kompozīcijā Si/Al attiecība ir  $\leq 2$ , augstas temperatūras ietekmē veidojas kristāliskās fāzēs, kurām ir izcilas mehāniskās un termiskās īpašības. AAM, kuru izgatavošanai izmantots kālija saturoši aktivizācijas šķīdumi, it īpaši tie, kas satur augstu Al/Si attiecību, piemēram, kālija polisiliāts (K-PS), uzrāda labu termisko stabilitāti (kušanas temperatūra tika konstatēta 1400 °C temperatūras reģionā). Daudzi zinātnieki izmanto K saturošu aktivizācijas šķīdumu, lai sintezētu lecītu ( $\text{KAlSi}_2\text{O}_6$ ), kura kušanas temperatūra ir 1693 °C.<sup>114,158,167</sup>

Kopumā ir veikts ierobežots daudzums zinātnisko pētījumu par AAM lietošanu augstās temperatūrās. Tomēr kopējais secinājums ir, ka sārnu aktivizētu sistēmu ugunsturība ir atkarīga no izejvielu ķīmiskā un mineraloģiskā sastāva, kā arī no izvēlēta aktivizācijas šķīduma veida. Var secināt, ka  $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  sistēmām ir augstāka kušanas temperatūra nekā  $\text{N}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  sistēmām.<sup>182,186,187,188,189</sup>

## 1.5. AAM izgatavošanai biežāk izmantotās izejvielas

### Metakaolīns

Metakaolīns ir 500–800 °C temperatūrā kalcinēti kaolīna māli. Šajā temperatūras intervālā tiek aizvadīts no kaolīna māliem mehāniski un daļēji ķīmiski saistītais ūdens, tomēr temperatūra nav tik augsta, lai veidotos augsttemperatūras savienojums – mullīts.<sup>190</sup> Sārnu aktivizēto materiālu iegūšanai, kaolīna mālus var iegūt kā dabisku minerālu no iegulām, vai arī izmantot metakaolīnu saturošus ražošanas atkritumproduktus vai blakusproduktus, kas rodas papīra ražošanā, stikla granulu ražošanā vai citos ražošanas procesos. Ja tiek izmantots metakaolīns no citu produktu ražošanas līnijām, tad tam ir atšķirīgs daļiņu izmēru sadalījums, tīrība un kristalizēšanās pakāpe, kas būtiski var ietekmēt metakaolīna aktivitāti sārnu aktivizēšanas procesā.<sup>191</sup> Tomēr neskatoties uz iepriekš minēto, metakaolīna atkritummateriāli vai blakusprodukti ir ideāls materiāls AAM iegūšanai.

No AAM, kas iegūti uz metakaolīna bāzes, pārsvarā tiek izgatavoti izstrādājumi, kuru izmantošana būvniecībā ir līdzīga keramisko izstrādājumu izmantošanai. Parasti šī veida AAM netiek izmantoti betona vai javu ražošanā, jo no tehnoloģiskā viedokļa tas ir samērā sarežģīts process. Tā kā metakaolīnam ir īpatnēja plāksņveida struktūra, kas raksturīga visu veidu mālu minerāliem, javu un betona izgatavošanas laikā nepieciešams pievienot papildus ūdeni, lai nodrošinātu tā iestrādājamību. Tas savukārt būtiski var samazināt sacietējušo izstrādājumu mehāniskās īpašības.<sup>192</sup> Neskatoties uz tehnoloģiskām barjerām ir publicēti ziņojumi par veiksmīgu metakaolīnu saturošu AAM izmantošanu betona ražošanā ar relatīvi zemu ūdens / saistvielas attiecību.<sup>193</sup> Daudz progresīvāk ir izmantot AAM izgatavošanai gan metakaolīnu, gan elektrofiltru pelnus, kuri sajaukti dažādās proporcijās, lai nodrošinātu iepriekš minēto trūkumu novēršanu.<sup>194</sup>

Metakaolīna kvalitātes novērtēšana, izmantojot vienkāršas instrumentālas metodes, piem., XRD, ir apgrūtināta, jo tas pārsvarā satur amorfo fāzi, kuru nav iespējams kvalitatīvi un kvantitatīvi novērtēt. Vienīgais parametrs pēc kā var novērtēt metakaolīna kvalitāti, izmantojot XRD, ir kristālisko piejaukumu veids un daudzums.<sup>195</sup>

Ja sārnu aktivizēšanas procesā tiek izmantots metakaolīns, kas pēc savas būtības ir citu produktu ražošanas atkritummateriāls vai blakusprodukts, tad nepieciešams iegūt precīzu informāciju par temperatūru, kurā kaolīna māli ir apdedzināti. Apdedzināšanas temperatūra nosaka metakaolīna aktivitāti un piemērotību AAM ražošanas procesam, kā arī spēlē būtisku lomu AAM īpašību nodrošināšanai.<sup>196,86</sup> Apdedzinot kaolīna mālus temperatūras intervālā no 500 līdz 750°C, var iegūt metakaolīnu ar atšķirīgu reaktivitāti. Turklāt iegūtā metakaolīna reaktivitāte nav atkarīga tikai no apdedzināšanas temperatūras, bet arī no kaolīna mālu ķīmiskā sastāva.<sup>197</sup> Ir veikti daži pētījumi, kas pierāda, ka kaolīna mālu ķīmiskā sastāva koriģēšana pirms tā apdedzināšanas var pozitīvi ietekmēt aktīvās fāzes veidošanos apdedzināšanās procesa laikā un paaugstināt metakaolīna reaktivitāti.<sup>198</sup>

Metakaolīna reaktivitāti nosaka arī Al saišu izveidojums kaolīna mālos. Modificējot šīs saites un apstrādājot kaolīna mālus pirms termiskās apstrādes ar dehidrēšanas metodi, var iegūt metakaolīnu ar augstāku reaktivitāti.<sup>199</sup> Faktiski zinātniskajā literatūrā ir vairāki viedokļi par šo

mālu pirmapstrādes efektivitāti. Kopējais viedoklis tomēr ir tāds, ka panākot to, ka metakaolīnā dominējošās ir IV- un V-koordinētās Al saites, kas ir vājākas salīdzinot ar O-Al-O, sārnu aktivizēšanas procesā tiek vairāk iesaistīti Al joni, kas aktivizēšanas procesu padara efektīvāku.<sup>197</sup> Tomēr arī šajā gadījumā nevar teikt, ka sārnu aktivizēšanas process ir noritējis līdz galam, jo Si-O saites, kurām arī ir liela nozīme, netiek deformētas vai tiek deformētas salīdzinoši mazāk un līdz ar to arī materiāls ir mazāk reaktīvas.<sup>200</sup> Tas izskaidro to, ka atsevišķos gadījumos AAM struktūrā, izmantojot SEM un FTIR instrumentālās metodes, var konstatēt neizreagējušas Si saturošas daļiņas.<sup>201</sup>

Metakaolīnu dažkārt izmanto kā piedevu elektrofiltru pelnu vai granulēto sārņu AAM izgatavošanai, lai paaugstinātu reaktīvā Al daudzumu sistēmā, kas savukārt var nodrošināt izgatavotajam materiālam noteiktas reālģiskās un mehāniskās īpašības<sup>123</sup>, uzlabot termiskās īpašības<sup>150</sup>, uzlabot noturību pret sārnu-silīcija reakcijas destruktīvo iedarbību<sup>92</sup> u.tml. Metakaolīna izmantošana AAM tehnoloģijās var būtiski uzlabot jauniegūto materiālu īpašības un paplašināt to pielietojuma sfēru.

### **Citu mālu minerālus saturoši izejmateriāli**

Kaolīna māli nav vienīgie dabiskie mālaineie ieži, kas var tikt veiksmīgi izmantoti sārnu aktivizēto materiālu ražošanas procesā. Portugālē plaši tiek pētīti termiski apstrādāti mālu daļiņām bagātē (pārsvarā muskovīta) atkritumu materiāli no volframa raktuvēm.<sup>202</sup> Pēc šo atkritummateriālu aktivizēšanas sārmainā vidē, tiek iegūtas javas, betons un speciāli sastāvi, kuri tiek izmantoti līdzīgi kā cementa saturošie būvniecības produkti.

Illītu-smektītu māli arī plaši tiek pētīti, lai novērtētu to piemērotību AAM izgatavošanai. Pateicoties augstajam Si daudzumam šo mālu sastāvā, parasti tiek izmantots aktivizēšanas šķīdums ar zemu Si saturu.<sup>77</sup>

Pirofillīta termiskā apstrāde nenodrošina to, ka šis atkritummateriāls būtu piemērots sārnu aktivizētu materiālu izgatavošanai. Iespējams, tas saistīts ar piemaisījumiem, kuru procentuālais daudzums ir pārāk liels. Tomēr pēc pirofillīta ķīmiski-mehāniskās apstrādes, tā reaktivitāte ievērojami paaugstinās, lai tā izmantošana AAM iegūšanai kļūtu efektīva.<sup>119</sup> Halosīta mehāniskā vai termiskā pirmsapstrāde arī nodrošina tā veiksmīgu izmantošanu AAM iegūšanā.<sup>50</sup>

*Hwangtoh* ieguva betonu ar apmierinošu iestrādājamību un labām mehāniskām īpašībām no AAM saistvielas, kas izgatavota sārnu aktivizēšanas procesā no metakaolīna un halosīta.<sup>203</sup> Vairākos pētījumos tiek atzīmēts, ka izejmateriālu sastāvā esošajiem Fe savienojumiem arī ir milzīga loma sārnu aktivizēšanas procesa veiksmīgai norisei, un kādi reakcijas produkti beigās veidosies.<sup>204</sup>

*Rovnanik* savos pētījumos ir pierādījis, ka viens no termiskā rukuma samazināšanas veidiem ir augstās temperatūrās stabilu pildvielu izmantošana. Tika pierādīts, ka kvarca un granīta pildvielas samazina rukumu līdz 1 %, lai gan kvarca fāžu maiņa pie 573 °C ierobežo šo pildvielu pielietojumu AAM izgatavošanai, kas paredzēts eksponēt paaugstinātas temperatūras diapazonā. Savukārt, izmantot mākslīgi veidotās pildvielas (piemēram, šamots, sasmalcināts

porcelāns vai korierīts), kas iegūtas augstā temperatūrā un kurām ir zems izplešanās koeficients, AAM var pielietot līdz pat 1200 °C.<sup>205</sup>

### **Granulētie domnu sārņi ar zemu Ca saturu**

Tradicionāli granulētie domnu sārņi satur palielinātu daudzumu Ca savienojumus un tie tiek lietoti gan portlandcements, gan sārnu aktivizētu materiālu ražošanā. Lai gan atsevišķiem domnu sārņu veidiem Ca daudzums ir zems, tomēr tie uzrāda pietiekami augstu aktivitāti, lai tos izmantotu AAM ieguvē.

Krievijas zinātnieki ir aktivizējuši magnija-dzelzs sārņus, kuri satur tikai 2–3 % CaO (un vairāk nekā 30 % FeO), un ieguva AAM ar 80 MPa augstu spiedes stiprību.<sup>206</sup>

Par Grieķijas feronikeļa izdedžiem ir veikti detalizēti pētījumi īpašas pētniecības programmas ietvaros.<sup>207,208,209,210</sup> Feronikeļa izdedži ir pētīti gan kā vienīgais izejmateriāls, ko aktivizē ar sārnu silikātiem<sup>207,208</sup>, gan arī tie ir sajaukti kopā ar kaolīnu, metakaolīnu, elektrofiltru pelniem, alumīnija pārstrādes atkritumiem un/vai stikla atkritumiem, lai paaugstinātu reaktīvā Si un Al daudzumu<sup>209,210</sup>.

Sārņos, kuri radušies krāsaino metālu pārstrādes procesa laikā, paaugstinātais hroma saturs tiek identificēts kā potenciāli problemātisks savienojums AAM izgatavošanai<sup>210</sup>. Pārāk augsts un relatīvi liels nereaģējošā Fe satura daudzums sārņos var tikt uzskatīts par apgrūtināšu šo atkritumproduktu tālākai izmantošanai sārnu aktivizētu materiālu ieguvē. Tomēr, ņemot vērā, ka sārņus uzskata par bīstamajiem atkritumiem un bieži tos deponē videi kaitīgos veidos, piemēram, izgāz okeānā vai uzkrāj virszemes glabātvēs, jebkurš videi labvēlīgs tālākās izmantošanas veids dod pozitīvu virzību nākotnē.

### **Aktivizācijas šķīdumi zema Ca sistēmām**

Kopumā ir ļoti mazs skaits publikāciju, kurās ir aprakstīts, ka zema Ca satura AAM sistēmas tiek aktivizētas ar aktivizātoriem, kas nav nātrijs vai kālija hidroksīds, nātrijs silikātsķīdums vai to kombinācija. Vienīgā kaut cik pieņemamā aktivizācijas šķīduma alternatīva, izņemot iepriekš minētās, ir nātrijs alumīnātsķīdums, kas pieejams kā atkritummateriāls alumīnija ražošanā.<sup>211</sup> Izmantojot šo aktivizācijas šķīdumu, lai aktivizētu zema Ca satura izejvielu sistēmas, tika iegūti AAM ar spiedes pretestību līdz 40 MPa.<sup>212</sup> Ar instrumentālām metodēm tika noskaidrots, ka šo AAM struktūrā pārsvarā dominē ar alumīniju bagāts alumosilikāta gēls. Tā kā sārnmazņu metālu karbonātiem ir samēra zems pH, AAM, kas iegūti no zema Ca satura izejvielām, ir konstatēta pārāk lēna mehānisko īpašību attīstība laikā. Ja papildus tiek pievienots NaOH aktivizācijas šķīdums, mehāniskās īpašības uzlabojas, jo AAM struktūrā veidojas daļēji karbonizējusies NaOH - aktivizēta gēlveida saistviela.<sup>213</sup>

Izejvielu aktivizācija, izmantojot sulfātu saturošu aktivizēšanas šķīdumu, notiek pārāk neefektīvi. Tādēļ nepieciešams pievienot papildus piedevas, kuras satur paaugstinātu CaO daudzumu vai, piemēram, cementa klinkeri, lai nodrošinātu nepieciešamās izstrādājuma mehāniskās īpašības.<sup>214</sup>

Sulfātu sāļu pievienošana zema Ca satura sistēmai, kura aktivizēta ar K vai Na hidroksīda šķīdumu vai Na silikātsķīdumu, visos gadījumos izraisa negatīvu ietekmi uz AAM saistīšanās un stiprības pieauguma ātrumu, lai gan sulfāta joni nekādā veidā nepiedalās alumosilikāta gēla veidošanās procesā.<sup>91</sup>

Nātrija bāzes aktivizācijas šķīdumi ir visbiežāk izmantotie zema Ca satura alumosilikātu sistēmu aktivizēšanai. Tas galvenokārt ir saistīts ar to salīdzinoši zemo cenu. Tomēr atsevišķos gadījumos tiek izmantoti kālija bāzes aktivizācijas šķīdumi un tas saistīts ar faktu, ka kālija saturošas alumosilikātu sistēmas ir salīdzinoši termiski noturīgākas. Piemēram, ortoklaza ( $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ ) termiskās sabrukšanas temperatūra ( $1170\text{ }^{\circ}C$ ) ir daudz augstāka nekā albīta ( $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ ) termiskās sabrukšanas temperatūra ( $1118\text{ }^{\circ}C$ ).<sup>215</sup> Savukārt, bināro sistēmu, kur tiek izmantots abu šo aktivizācijas šķīdumu maisījums, termiskā noturība ir viszemākā. Tas ir izskaidrojams ar to, ka eitektisko maisījumu kušanas temperatūra ir ievērojami zemāka, nekā katram aktivācijas šķīdumam atsevišķi.

### Sārmzemju metālu hidroksīdi

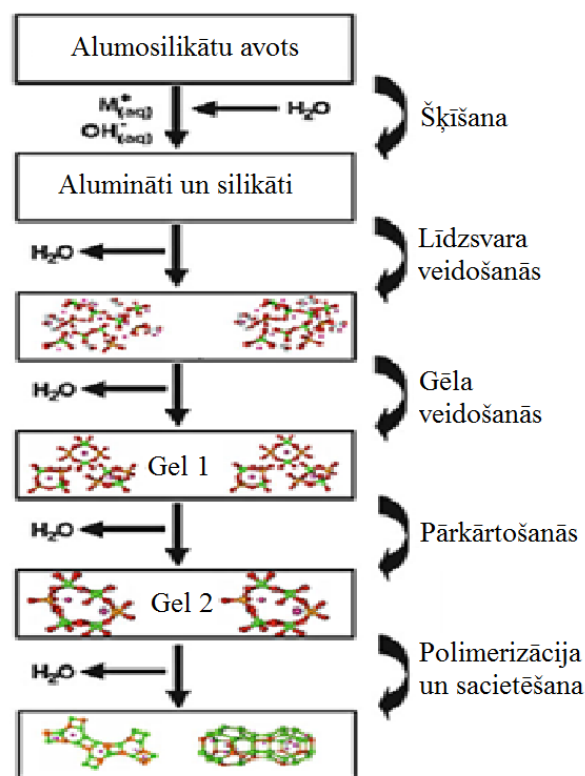
Ja zema Ca satura izejmateriālus (metakaolīnu, elektrofiltru pelnus, u.tml.) aktivizē ar sārmzemju metālu hidroksīda aktivizācijas šķīdumiem, AAM struktūrā veidojas alumosilikāta gēls, kas sastāv no trīsdimensionāli tetraedriski koordinēta Al un Si režģa, bet sārmzemju metāla katjoni nodrošina lādiņa līdzsvaru Al(III) saitēm<sup>126</sup>. Sārmzemju metāla katjoni tiek piesaistīti skābekļa joniem, veidojot tetraediskus savienojumus. Šos jonus var apmainīt ar citiem joniem jonu apmaiņas reakcijas rezultātā. Jonu reakcijas veiksmīga norise ir atkarīga no sārmzemju metāla katjona veida un starpplākšņu attālumiem alumosilikāta gēlā<sup>216</sup>.

Zema Ca satura AAM struktūru var uzskatīt par ļoti līdzīgu ceolītu struktūrai, kas izgatavota no tām pašām alumosilikāta izejvielām<sup>217,129</sup>. Kristāliskais ceolīts AAM struktūrā veidojas tajos gadījumos, kad ir pietiekami ilgs laiks ceolīta kristalizēšanās procesa norisei, sistēmā ir palielināts ūdens daudzums un ir nodrošināti optimāli kristalizācijas apstākļi. Lai veicinātu zema Ca satura AAM stiprības attīstību laikā, parasti tiek izmantoti speciāli cietēšanas apstākļi: termiskā vai hidrotermiskā paraugu apstrāde tā cietēšanas sākotnējā periodā. Istabas temperatūrā zema Ca satura AAM nespēj sasniegt savas maksimālās mehāniskās īpašības<sup>218,120</sup>.

Zinātniskajā literatūrā ir dota samērā plaša informācija par NaOH izmantošanu alumosilikātu izejvielu aktivizēšanai, kā arī procesi, kas notiek aktivizācijas un izejvielu polimerizācijas laikā, ir samērā plaši izpētīti. Daudz mazāk ir informācijas par polimerizācijas procesiem, kurus ierisina KOH aktivizācijas šķīdums. Tas izskaidrojams ar to, ka KOH aktivizācijas šķīdums ir mazāk efektīvs un dārgāks, salīdzinot ar NaOH šķīdumu<sup>66</sup>.

*Fernández-Jiménez* un *Palomo*<sup>219</sup>, izmantojot FTIR, pētīja ar NaOH aktivizācijas šķīdumu aktivizētas zema Ca satura AAM sistēmas un konstatēja, ka ir iespējama divu veidu gēla veidošanās atkarībā no izejvielu ķīmiskā sastāva un cietēšanas apstākļiem: “Gel 1” ir alumosilikāta gēls, kas ir relatīvi bagāts ar Si-O-Al saitēm, un “Gel 2”, kurā papildus veidojas Si saites, ja gēla veidošanās procesam atbilstošie apstākļi ir nodrošināti pagarinātu laika periodu (notiek gēla reorganizēšanās) (1.6. att.). To apstiprina arī citi pētījumi<sup>27,220</sup>.





1.6. att. Konceptuālais modelis sārmu aktivizētu materiālu sintēzei<sup>219</sup>.

Ca klātbūtne AAM sistēmā, var aizkavēt ceolītu kristalizēšanos<sup>221</sup>. Tas izskaidro to, ka metakaolīna bāzes AAM ir novērojama intensīvāka ceolītu veidošanās, salīdzinot ar elektrofiltru bāzes AAM.

### Silikātšķīdumi

Zema Ca satura AAM sistēmās, kuras tiek aktivizētas ar silikātšķīdumiem, veidojas gēla struktūra, kas pēc būtības ir līdzīga tai, kas veidojas pēc alumosilikāta izejvielu aktivizēšanas ar hidroksīda aktivizācijas šķīdumiem. To apliecina pētījumi, kas veikti ar tādām instrumentālām metodēm, kā NMR, FTIR, un citām spektroskopiskām metodēm. Galvenā atšķirība ir tā, ka alumosilikāta gēlā ir augstāka Si/Al attiecība, kas nosaka to, ka būs mazāka tendence kristalizēties ceolītveida savienojumiem. Savukārt, mehānisko īpašību paaugstināšanās sākotnējā cietēšanas procesa laikā, parasti notiek lēnāk salīdzinot ar AAM, kas aktivizēti ar hidroksilšķīdumiem<sup>222, 223</sup>. Turpretī gala stiprība šiem AAM daudzos gadījumos ir augstāka.

Paraugiem, kuru izgatavošanai ir izmantots silikātšķīdums (ja silikāta modulis ir robežās starp 1 un 2;  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ , M ir sārms), raksturīgas augstākas mehāniskās īpašības pēc to sacietēšanas, jo paraugu porainība ir zemāka<sup>224,201,225</sup>. Ir pierādīts, ka AAM stiprības rādītāji ir atkarīgi arī no Na/Al (reaktīvais Al) attiecības (optimālā attiecība ir 1), kā arī no Si/Al attiecības<sup>129</sup>. Tomēr šīs sakarības ir atkarīgas no alumosilikātu izejvielas veida un tās ķīmiskā sastāva.

Ar silikātšķīdumiem aktivizētu AAM mikrostruktūra parasti ir salīdzinoši homogēnāka, jo tas saistīts ar paaugstinātu Si daudzumu aluminosilikātu gēla struktūrā un papildus Si-O saišu veidošanos<sup>201,50</sup>.

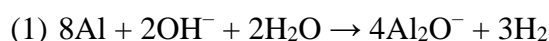
Ja tiek izmantots augstākas koncentrācijas aktivizācijas šķīdums, parasti nepieciešama zemāka ūdens/saistvielas attiecība, lai sistēmā nodrošinātu sārnu aktivizācijai nepieciešamo sārnu daudzumu<sup>226</sup>. Zemākas koncentrācijas aktivizācijas šķīdumi ir mazāk efektīvi, jo netiek nodrošināta nepieciešamā sārmainība, kas veicina polimerizācijas procesu.

Par katjona izvēli (K vai Na) aktivizācijas šķīdumā ir līdzīgas diskusijas, kādas tās ir par aluminosilikātu izejvielu aktivizēšanu ar hidroksilšķīdumiem. Izvēlēta aktivizācijas šķīduma efektivitāti nosaka izejvielu ķīmiskais sastāvs, stiklveida fāzes daudzums, daļiņu izmērs u.tml.

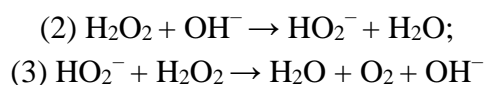
### Poru veidotāji

Porainas struktūras AAM ražošana var izrādīties ekonomiski izdevīga, jo materiāla iegūšanai (cietināšanai) nepieciešamā temperatūra parasti nepārsniedz 100 °C, bet iegūtā produkta īpašības ir ļoti līdzīgas porainā stikla vai keramikas īpašībām. Būtiskākā atšķirība ir tā, ka poraino stiklu vai keramiku iegūst salīdzinoši daudz augstākā temperatūrā (virs 900 °C), kas no ekonomiskā un tehnoloģiskā viedokļa ir daudz neefektīvāk<sup>227,228</sup>.

Zema blīvuma AAM izgatavošanai var izmantot dažāda veida poru veidojošās piedevas vai izmantot speciālus paņēmienus gaisa ievadīšanai nesacietējušā AAM sastāvā<sup>229</sup>. Populārākais paņemiens porainas struktūras izveidošanai ir AAM izejvielu sajaukšana ar ķīmiskām vielām, kuras reaģē sārmainā vidē un izdala gāzes, līdz ar to pēc AAM javas sacietēšanas veidojas poraina struktūra. Cinka vai alumīnija piedevas sārmainā vidē izdala H<sub>2</sub>, kas nodrošina samērā homogēnu poru struktūru AAM<sup>228</sup>. Šim nolūkam ļoti plaši var tikt lietots arī metāliskā alumīnija pulveris. Reakcijas rezultātā veidojas alumināts Al<sub>2</sub>O<sup>-</sup> un H<sub>2</sub> gāze (1)<sup>230</sup>:



Ja AAM pastā paredzēts integrēt lielu daudzumu gaisa poru, parasti izmanto organiskās poru veidojošās piedevas, piemēram, virsmas aktīvās vielas, hidrolizētus proteīnus u.tml.<sup>230,231</sup>. Arī silikātu saturoši savienojumi, tādi kā silikona karbīds vai mikrosilīcijs arī sārmainā vidē spēj izdalīt gāzes, kas var nodrošināt porainās struktūras veidošanos AAM<sup>231</sup>. Citā poru veidojošo materiālu grupā tiek ieskaitīts ūdeņraža peroksīds, kas reakcijas rezultātā izdala skābekli<sup>228</sup>. O<sub>2</sub> nesacietējušas AAM masas tilpumā veido sfēriskas, vienāda izmēra poras, kā arī būtiski palielina javas tiplumu. Ūdeņraža peroksīds ir termodinamiski nestabils un viegli sadalās par ūdeni un skābekli (2) un (3)<sup>232</sup>:



Zema tilpuma AAM izgatavošanas procesā nepieciešams optimizēt izmantotā ūdeņraža peroksīda daudzumu, jo paaugstināts  $H_2O_2$  var būtiski palielināt AAM pastas viskozitāti, kas savukārt var veicināt porainās struktūras deformācijas<sup>232</sup>.

Gadījumā, kad tiek izmantots metāliskā alumīnija pulveris vai  $H_2O_2$ . AAM tilpummasa var sasniegt  $400 \text{ kg/m}^3$  robežu<sup>233,177</sup>. Iegūtā materiāla poru mikrostruktūra šajā gadījumā ir samērā viendabīga. Poraino materiālu mehāniskās īpašības ir tiešā veidā atkarīgas no poru struktūras un tilpummasas, piemēram, iespējams sasniegt spiedes pretestību no 1 MPa līdz 10 MPa, ja paraugu tilpummasa ir robežās no  $360 \text{ kg/m}^3$  līdz  $1400 \text{ kg/m}^3$ .<sup>232</sup> Ir pierādīts, ka alumosilikāta izejvielu veids un tā ķīmiskais sastāvs, stiklveida fāzes veids un daudzums, izejvielu daļiņu izmērs, kā arī izejvielu kompozīcija, var būtiski ietekmēt poraino AAM mehāniskās īpašības<sup>229, 233</sup>.

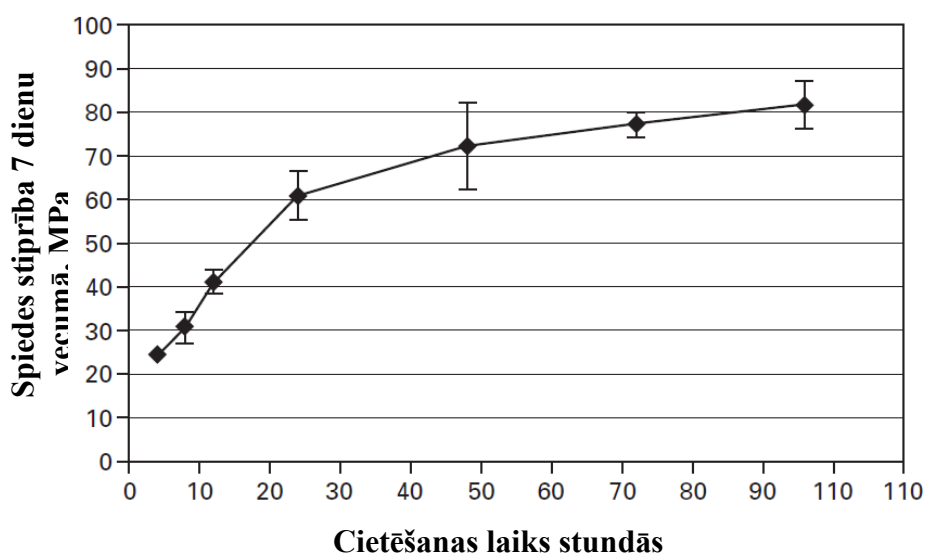
Maza izmēra poras un vienmērīgs poru izmēru sadalījums ir iespējams tikai tajā gadījumā, ja AAM javas viskozitāte ir pietiekami augsta un poras, kas veidojas materiāla struktūrā, netiek sagrautas.

Tā kā poraino AAM izstrādājumu struktūrā dominē slēgtās poras, tradicionālās metodes tādas kā HG – porozimetrijas vai slāpekļa porozimetrijas metodes nav piemērotas šo materiālu poru struktūras pētījumiem. Par piemērotāko instrumentālo metodi poraino AAM izpētei tiek atzīta rentgenstaru mikrotomogrāfija, kas ir nedestruktīva metode un poru struktūras izpētes laikā nesagrauj poru sienīgas. Iegūto datu analīzei parasti tiek izmantota datorprogramma “*Avizo Fire 3D*”, ar kuras palīdzību var noteikt poru izmēru sadalījumu, atvērto, slēgto vai kopējo porainību, var identificēt plaisas un to izmērus. Šī metode līdz šim veiksmīgi ir lietota citu poraino materiālu poru struktūras izpētē, piemēram, porainās keramikas vai gāzbetona un citu būvmateriālu<sup>1</sup> poru struktūras pētījumu veikšanai<sup>235,82</sup>.

## 1.6. Cietēšanas apstākļi

Lai gan literatūrā ir pieejama informācija, ka zema Ca satura AAM var cietēt istabas temperatūrā, kopējais zinātniskās sabiedrības viedoklis ir, ka cietēšanai vislabāk izvēlēties nedaudz paaugstinātu temperatūru (līdz 100 °C)<sup>236,237</sup>.

Gan cietēšanas laiks, gan temperatūra būtiski nosaka AAM mehāniskās īpašības (1.7. att.)<sup>50</sup>. Paraugi ar izmēriem 100 mm × 200 mm parasti tiek cietināti 60 °C temperatūrā, un to cietēšanas ilgums ir no 4 līdz 96 stundām. Pagarināts cietēšanas laiks (vairāk nekā 24 stundas), veicina AAM polimerizācijas procesu, kā rezultātā paraugi sasniedz augstāku spiedes stiprību.



1.7. att. Cietēšanas laika ietekme uz sārmu aktivizēta betona spiedes stiprību<sup>50</sup>.

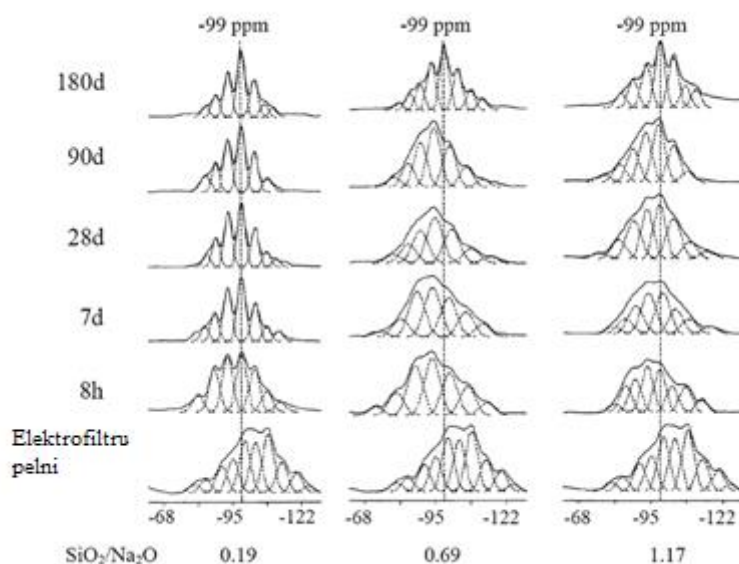
Pētījumu dati ir pierādījuši, ka zema Ca satura AAM sasniedz augstākas mehāniskās īpašības, ja paraugu cietēšana notiek sausos, paaugstinātas temperatūras apstākļos. Hidrotermiskos apstākļos cietinātiem AAM, mehāniskās īpašības var pazemināties par 15 %<sup>50</sup>.

Tāpat ir iespējams atlikt (līdz pat 5 dienām) AAM termisko apstrādi cietēšanas periodā. Pētījumi pierāda, ja AAM cietēšanas procesu var uzsākt istabas temperatūrā, bet pēc 5 dienām turpināt paaugstinātas temperatūras vidē. Šajā gadījumā AAM mehāniskās īpašības būtiski nesamazinās. Tas, iespējams, ir izskaidrojams ar to, ka sākotnēji notiek polimerizācijas process, bet tikai pēc tam struktūras nostiprināšanās process, kam nepieciešama paaugstinātā temperatūra.

## 1.7. Plašāk lietotās AAM pētīšanas metodes

Zema kalcija satura AAM alumosilikāta gēla struktūra, kas veidojas sārmu aktivizācijas procesa laikā, lielā mērā ir atkarīga no kompozīcijas un izgatavošanas tehnoloģiskā procesa. Lai to pētītu un kontrolētu, izmanto dažādas instrumentālās metodes, piemēram, kalorimetriju.<sup>134</sup> Šo instrumentālo metodi izmanto saistīšanās un cietēšanas procesu aprakstīšanai. Strukturālai analīzei izmanto rentgenstaru analīzi<sup>238</sup> un neutronanalīzi<sup>170,220</sup>. Rentgenstaru flurocentā mikroskopija<sup>239</sup>, rentgenstaru nanotomogrāfija<sup>240</sup>, FTIR<sup>241,242</sup> tiek izmantota jauno savienojumu un saišu identificēšanai. Nuklearmagnētiskās rezonanses spektroskopija (NMR) ir pati populārākā metode AAM struktūras pētīšanai, jo ar to var noteikt atomu izvietojumu amorfajās fāzēs<sup>243,244</sup>. Daudzos pētījumos tiek akcentēts Si un Al saišu izvietojums un to veids AAM sistēmās, piemēram,  $^{23}\text{Na}$ ,  $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{43}\text{Ca}$  un  $^{39}\text{K}$ <sup>245,246,128,247</sup>.

NMR spektru analīze dod kvantitatīvu datu analīzi, kā arī palīdz izprast termodinamisko modeli fāžu pārejai, kā arī dod priekšstatu par paraugu ķīmisko sastāvu.



1.8. att. 29 Si MAS NMR-MAS spektri AAM, kuri izgatavoti no elektrofiltru pelniem un aktivizēti ar sārmu silikātšķīdumu (atšķirīga  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  attiecība)<sup>243</sup>.

1.8. attēls dod priekšstatu par  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spektroskopijas pielietojumu cietēšanas procesa izpētē AAM paraugiem, kas izgatavoti no elektrofiltru pelniem un aktivizēti ar sārmu silikātšķīdumu. Fāžu kristāliskums un raksturīgās pīķu novirzes būtiski ietekmē Al daudzums sistēmā.

Elektropretestības mērījumu rezultātus, izmantojot augstas enerģijas rentgenstaru difrakcijas metodi, var veiksmīgi izmantot, lai raksturotu reakcijas kinētiku<sup>141,248</sup> un iegūtos datus veiksmīgi izmantot šī procesa modelēšanā<sup>249</sup>.

Lai raksturotu sacietējuša alumosilikāta kompozītmateriāla struktūru, var tikt izmantoti termiskās vadītspējas mērījumi<sup>87</sup>, ar kuru palīdzību var gūt priekšstatu par alumosilikāta gēla iesaistītā ūdens daudzumu. Atbilstoši pētījumu rezultātiem, tiek uzskatīts, ka struktūrā

iesaistītais ūdens ir vāji saistīts un tas var brīvi iztvaikot caur AAM poru struktūru, kuru veido savstarpēji savienotas poras. Šos rezultātus apstiprina ar NMR spektraskopiju iegūtie rezultāti, gāzu absorbcijas un pozitronu spektroskopija<sup>250</sup>.

Ar dilatometrijas<sup>151</sup> metodes palīdzību var iegūt informāciju par alumosilikāta gēla tilpuma izmaiņām un pārvērtībām augstas temperatūras apstākļos. Gēla pilnvērtīga izveidošanās cietēšanas procesa laikā, būtiski ietekmē AAM mehāniskās īpašības, tādēļ tā veidošanās procesam labvēlīgu apstākļu nodrošināšana ir ekstrēmi būtiska<sup>151</sup>.

Neviena no iepriekš minētajām instrumentālajām metodēm nedod pilnvērtīgu un viennozīmīgi interpretējamu informāciju par AAM izejvielu aktivizēšanas procesu, alumosilikāta gēla veidošanos un tā pārveidošanos paaugstinātas temperatūras ietekmē, tomēr kombinējot divas vai vairākas no šīm metodēm, iespējams izprast sārmu aktivizēšanas procesu un identificēt visveiksmīgāko izejvielu kombināciju, kā arī optimālākos cietēšanas apstākļus, lai pēc iespējas uzlabotu AAM īpašības.

# EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

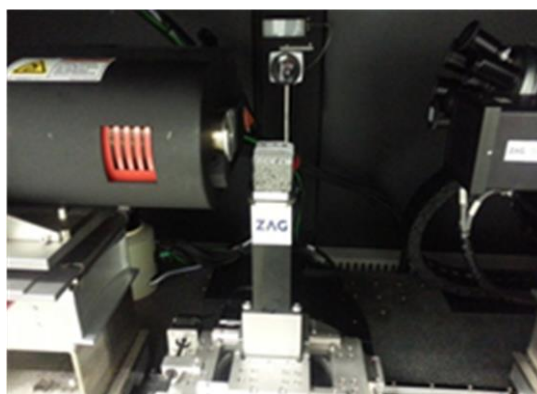
## 2. Izmantoto instrumentālo metožu apraksts

### 2.1. Mikrodatortomogrāfijas (Micro-XCT) metodes apraksts

Mikrodatortomogrāfija (Micro-XCT) ir rentgenstaru instrumentālās analīzes 3D metode. Metodes telpiskā izšķirtspēja var sasniegt 1  $\mu\text{m}$ , tā ir nesagraujošā testēšanas metode un paraugi nav speciāli jāsagatavo vai jāapstrādā.



2.1. att. “Xradia  $\mu\text{CT-400}$ ”  
mikrodatortomogrāfs.



2.2. att. “Xradia  $\mu\text{CT-400}$ ”  
mikrodatortomogrāfs.

Strukturālo īpašību raksturošanai paraugiem, tika izmantots rentgenstaru mikrodatortomogrāfs. “Xradia  $\mu\text{CT-400}$ ” (XRadia, Concord, Kalifornija, ASV) (2.1., 2.2. att.). Stara enerģija un intensitāte tika iestatīta attiecīgi 80 kV un 125  $\mu\text{A}$ .

Katram paraugam tika uzņemti 1600 projekcijas attēli ar CCD kamerām (vienas projekcijas ilgums 5 sek). CCD kamera ir aprīkota ar  $0,39 \times$  palielinājuma optisko lēcu, kuras izšķirtspēja ir 48  $\mu\text{m}$ . Rentgenstaru mikro-datortomogrāfa skenēšana tika veikta 4 cm  $\times$  4 cm  $\times$  4 cm lieliem paraugiem, kas tika izzāģēti no vidusdaļas lielākam paraugam. Paraugu poru struktūras rekonstruēšanai tika izmantota trīsdimensiju “Avizo Fire 3D” attēlu analīzes programma. Lai noteiktu paraugu kopējo porainību un poru izmēru sadalījumu, tika izmantota poru segmentācijas un kvantitatīvā daudzuma noteikšanas metodika<sup>175</sup>.

### 2.2. Skenējošais elektronu mikroskops (SEM/EDX)

Skenējošais elektronu mikroskops (SEM) (“Tescan Mira/LMU”) izmantots AAM mikrostruktūras pētījumiem. SEM iespējamais palielinājums ir no 4 reizēm līdz 500 000 reizēm. Iespējams noteikt parauga sastāva viendabīgumu, kā arī ķīmisko sastāvu konkrētā apgabalā (piemēram, 1  $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ ) (EDX), veikt punktveida ieslēgumu identifikāciju – nosakot paraugā esošos ķīmiskos elementus un to savstarpējo attiecību (EDX). Vizuāli var novērtēt poru un kristālisko savienojumu izkliedi, veidu, formu un sadalījumu, izmērīt poru, kristālu u.c. objektu izmērus.

### 2.3. Augsttemperatūras mikroskopijas metode

Augsttemperatūras mikroskopija (optiskais dilatometrs) (HTOM) EM201, HT163 (2.3. att.) tika izmantota, lai konstatētu parauga dimensiju izmaiņas to karsējot, t.i., noteikt temperatūru, pie kuras sākas parauga sarukšana, uzpūšanās, kušana u.tml. Iekārtas maksimālā pārbaudes temperatūra ir 1400 °C. Paraugs tika testēts vienmērīgi kāpinot temperatūru 80 °C/min līdz 500 °C temperatūrai un pēc tam samazinot karsēšanas ātrumu līdz 15 °C/min, kamēr tika sasniegta 1400 °C temperatūra.



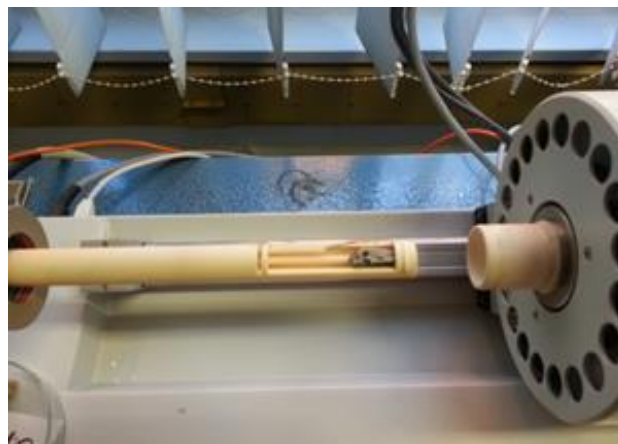
2.3. att. Optiskais dilatometrs (HTOM) EM201, HT163.

### 2.4. Augsttemperatūras dilatometrija (DIL)

Augsttemperatūras dilatometrija (DIL) ir metode parauga dimensiju izmaiņu mērīšanai pakāpeniski paaugstinātas temperatūras ietekmē.



2.4. att. Augsttemperatūras dilatometrs  
“NETZSCH DIL 402 PC”.



2.5. att. Augsttemperatūras dilatometrs  
“NETZSCH DIL 402 PC” ar ievietotu  
paraugu.

Paraugu testēšanai augstas temperatūras apstākļos izmantots augsttemperatūras dilatometrs “NETZSCH DIL 402 PC” (2.4., 2.5. att.), kas konstatē paraugu dimensiju izmaiņas temperatūras ietekmē. Paraugi tika sagatavoti ar izmēriem 2,0 cm × 0,5 cm (2.5. att.) un ievietoti horizontālajā “push rod” dilatometrā. Temperatūra tika kāpināta 5 K/min līdz sasniedza maksimālo temperatūru 800 °C. Lai iegūtu papildus informāciju tika veikti atkārtoti mērījumi, izmainot karsēšanas parametrus: temperatūra tika kāpināta 5 K/min līdz sasniedza



600 °C temperatūru, paraugi tika izturēti 600 °C temperatūrā 20 stundas, un pēc tam tika turpināta karsēšana ar ātrumu 5 K/min līdz 800 °C temperatūrai.

## 2.5. Termogravimetriskā testēšanas metode (DTA/TG)

DTA pēta materiālu fāžu pārejas (piemēram, kušanu, iztvaikošanu, sadalīšanos, polimorfo modifikāciju maiņu, kristalizācijas ūdens zaudēšanu, rekristalizāciju u.tml.) un to raksturīgos efektus atbilstošās temperatūrās. Iekārtas temperatūras diapazons: 100–1400 °C; karsēšanas/dzesēšanas ātrums: 0,01–100 K/min; 1–100  $\mu$ V.

Diferenciālā termiskā analīze (DTA) fiksē temperatūras starpību starp mērāmo paraugu un references materiālu, kuri karsēti pie vienas un tās pašas temperatūras. Pētāmais materiāls un references materiāls, tiek pakļauti identiskam karsēšanas režīmam. Jebkura temperatūras starpība, izmaiņa starp pārbaudāmo paraugu un referenci tiek reģistrēta. Siltuma plūsma testa laikā ir konstanta. DTA fiksētās materiāla izmaiņas augstā temperatūrā ir: absorbcija (eksotermiska reakcija), desorbcija (endotermiska reakcija), izmaiņas kristāliskajā struktūrā (endo- vai eksotermiska reakcija), kristalizācija (eksotermiska reakcija), kušana (endotermiska reakcija), iztvaikošana (endotermiska reakcija), sublimācija (endotermiska reakcija), ķīmiskā oksidēšanās (eksotermiska reakcija), rukums (endotermiska reakcija), sabrukšanas reakcijas (endo- vai eksotermiska reakcija), ķīmiskā absorpcija (eksotermiska reakcija), cietvielu reakcijas (endo- vai eksotermiska reakcija).

TG metode mēra parauga masas izmaiņas dažādās temperatūras. Fiksētā masas zudumu līkne sniedz informāciju par: parauga sastāva izmaiņām, termisko stabilitāti, ķīmisko reakciju kinētiskajiem parametriem u.tml. Atvasināta masas zuduma līkne var tikt izmantota, lai noteiktu brīdi, kad masas zudums paraugam ir visizteiktākais. TG fiksētās materiāla izmaiņas augstā temperatūrā ir: gāzes absorbcijas, gāzes desorbcijas, fāžu pārejas (iztvaikošana, sublimācijas), komponentu sadalīšanās, sairšanas reakcijas, gāzu reakcijas, ķīmiskās reakcijas u.tml.

DTA/TG testu veikšanai paraugi tika saberzti pulverveidā (2.6., 2.7. att.). Vienai mērījuma reizei tika nosvērts 46,3 mg pulverveida vielas.



2.6. att. Paraugu sagatavošana priekš DTA/TG testiem.



2.7. att. Pulverveida sastāvi DTA/TG pārbaudēm.

Maksimālā karsēšanas temperatūra paraugu pārbaudei sasniedza 1200 °C. Temperatūra tika kāpināta – 10 K/min. DTA tika reģistrēta ne tikai karsēšanas, bet arī atdzišanas līkne, lai reģistrētu endo- vai eksotermiskus efektus atdzišanas režīmā no 1200 °C līdz 25 °C temperatūrai.

## **2.6. Termiskās ciklēšanas metode**

Saskaņā ar GOST 20910-90 termiskās ciklēšanas metode balstās uz ciklisku paraugu karsēšanu un strauju atdzišanos: paraugi 60 min tika izturēti 800 °C un 1000 °C temperatūrā un tad 20 min dzesēti ar jaudīgu gaisa ventilatoru (jauda 700 W, 1000 apgr./ min). Dzesēšanas laikā paraugi sasniedza istabas temperatūru. Saskaņā ar GOST 20910-90, šāda metode ir piemērojama porainiem materiāliem ar salīdzinoši mazu blīvumu. Pēc katra termiskā cikla paraugi tika vizuāli novērtēti, nosvērti un atzīmētas parādījušās plaisas. Paraugi tika pārbaudīti arī ar ultraskaņu, lai konstatētu iespējamus iekšējos defektus (mikroplaisas). Tika noteikts termisko ciklu skaits, pēc kuriem paraugi ir zaudējuši 20 % no sākotnējās masas. Standartizētais ciklošanas skaits ir 7 termocikli, tālāk pēc aprēķinu formulas var aprēķināt maksimālo termisko ciklu izturību (saskaņā ar GOST 20910-90).

Eksperimentāli pārbaudīto paraugu termiskās ciklēšanas maksimālā temperatūra sasniedza 800 °C un 1000 °C. Pirms paraugu termiskās ciklēšanas, daļa paraugu tika izkarsēti 800 °C temperatūrā ar karsēšanas ātrumu 5 °C/min un maksimālajā temperatūrā izturēti 3 stundas. Atdzesēšana tika veikta pakāpeniski, neizņemot paraugus no krāsns.

## **2.7. Ultraskaņas testēšanas metode**

Testēšana ar ultraskaņu ir nesagraujošā testēšanas metode (*“Pundit 7”*), kas balstīta uz ultraskaņas viļņu svārstību spēju izplatīties materiālos un atstaroties no robežvirsmām, kas atdala vides ar dažādu pretestību. Testēšana ar ultraskaņu ir īpaši piemērota, lai pārbaudītu viendabīgus, cietus, lielizmēra materiālus. Šī metode spēj noteikt materiāla struktūras defektus, bet vislabāk tā ir piemērota plaisu, ieslēgumu un atslāņošanās identificēšanai.

## **2.8. Rentgenstaru difrakcijas metode (XRD)**

Mineraloģiskais sastāvs izejmateriāliem un alumosilikātu kompozītmateriāliem noteikts ar rentgenstaru difrakcijas metodi (XRD) (*“PAN analytical X’Pert PRO”*).

Rentgenstaru difraktometrija ir kristalogrāfijas metode, kurā iegūst un analizē rentgenstaru difrakcijas ainu kristālos, lai noteiktu kristālrežģa īpašības. Kristālrežģa starpplākšņu attālumus nosaka pēc Brega likuma. Rentgenstarus izkliedē (difragē) ap atomiem esošie elektroni, nevis paši atomu kodoli.

Rentgenstaru difraktometrijā paraugu apstaro ar rentgenstariem un mēra caurgājušā vai atstarotā starojuma intensitāti atkarībā no atstarošanas leņķa. Pēc īpašā atstarošanas leņķa var identificēt konkrētos minerālus, kas atrodas materiālā.

## **2.9. Infrasarkanā Furje spektroskopija (FTIR)**

Funkcionālo grupu struktūras analīze izejmateriāliem un sārmu aktivizētiem materiāliem veikta ar infrasarkanā Furje spektroskopijas aparātu (FTIR) (“VARIAN 800 FT-IR”) spektra intervālā no 400–4000  $\text{cm}^{-1}$ .

## **2.10. Sārmu aktivizētu materiālu (AAM) fizikālo un mehānisko īpašību noteikšanas metodes**

Lieces un spiedes stiprība noteikta saskaņā ar LVS EN 1015-11, izmantojot prizmas formas paraugus ar izmēriem 40 mm × 40 mm × 160 mm. Blīvums noteikts saskaņā ar EN 1097-7, ūdensuzsūce saskaņā ar EN 1097-6. Atvērtā porainība noteikta saskaņā ar LVS EN 1097-6, paraugus iemērcot ūdenī uz 72 h. Kopējā porainība aprēķināta pēc īpatnējā blīvuma noteikšanas metodes, izmantojot Le Šateljē trauku (ASTM C188). Siltumvadāmība noteikta, izmantojot siltuma plūsmas mērītāju LaserComp FOX 660, pārbaudot gaissausus paraugus ar dimensijām 300 mm × 300 mm × 50 mm. Temperatūras starpība starp plātnēm – 20°C (0°C augšējā un 20°C apakšējā).

### 3. Pētījumos izmantoto izejmateriālu apraksts

#### 3.1. Metakaolīnu saturoši ražošanas atkritumi (MKw)

Metakaolīns (MKw) ir ražošanas blakusprodukts no stikla granulu ražošanas procesa (SIA “Stikloporas”, Lietuva). Izgatavojot putu stikla granulas, kaolīna māli tiek izmantoti kā pretsalīpšanas viela stikla granulām to veidošanas procesa laikā. Rezultātā, kausējot stiklu un veidojot granulas, kaolīna māli tiek apdedzināti aptuveni 800–850 °C temperatūrā 40–50 minūtes, kas atbilst stikla granulu ražošanas tehnoloģijai. Atkārtoti iegūto MKw granulu ražošanā izmantot nevar, tādējādi tas tiek klasificēts kā ražošanas blakusprodukts jeb atkritums. Saskaņā ar iepriekš veiktajiem pētījumiem par kalcinēšanas temperatūras ietekmi uz mālu aktivitāti un veiktajām ķīmiskā sastāva analizēm, iespējams apgalvot, ka šie ražošanas atkritumi satur maksimāli augstu amorfo oksīdu daudzumu un tiem piemīt augsta reaktivitāte, kas svarīga sārnu aktivizēšanas procesā. MKw priekšapstrāde netika veikta. Sietu analīžu rezultāti uzrāda, ka daļiņas ir diapazonā no 0,18–0,355 mm. MKw ķīmiskais sastāvs ir dots 3.1. tabulā.

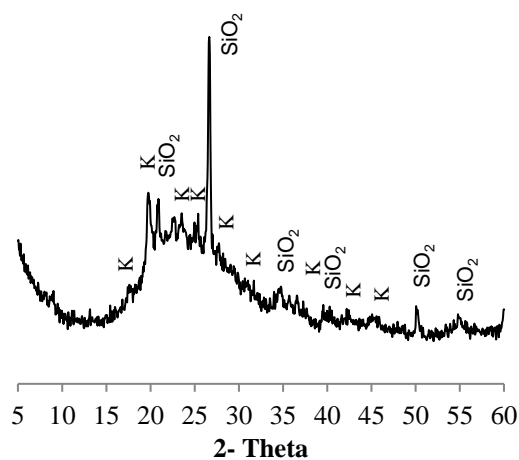
3.1. tabula

Izejmateriālu ķīmiskais sastāvs (wt. %)

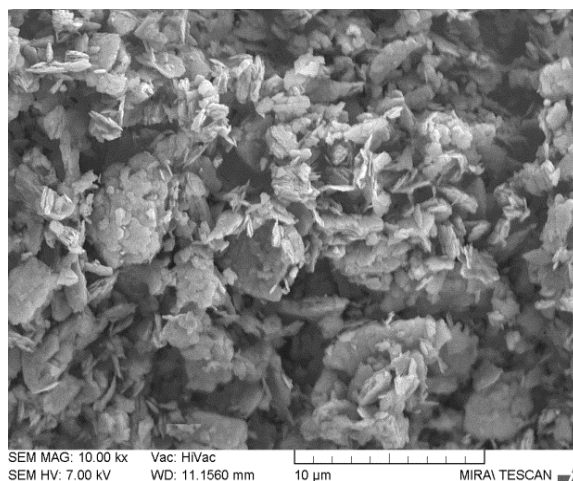
| Ķīmiskais<br>sastāvs           | Izejmateriāli |      |      |      |      |      |      |      |
|--------------------------------|---------------|------|------|------|------|------|------|------|
|                                | ASRW          | GGBS | MKw  | LSG  | Sh   | Q    | K26  | OL   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 63,2          | 1,1  | 34,2 | 1,0  | 18,8 | 1,4  | 58,0 | 0,8  |
| SiO <sub>2</sub>               | 7,9           | 6,1  | 51,8 | 68,1 | 76,7 | 96,8 | 39,1 | 42,1 |
| CaO                            | 2,6           | 15,5 | 0,1  | 1,4  | 0,3  | –    | 0,1  | –    |
| SO <sub>3</sub>                | 0,4           | 3,3  | –    | –    | –    | –    | –    | –    |
| TiO <sub>2</sub>               | 0,5           | 0,1  | 0,6  | –    | 1,2  | –    | 0,1  | –    |
| MgO                            | 4,4           | 3,8  | 0,1  | –    | 0,5  | –    | 0,2  | 49,3 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 4,5           | 35,4 | 0,5  | 0,2  | 0,7  | 0,3  | 0,7  | –    |
| MnO                            | –             | 2,7  | –    | –    | –    | –    | –    | –    |
| PbO                            | –             | 1,5  | –    | 20,0 | –    | –    | –    | –    |
| Na <sub>2</sub> O              | 3,8           | –    | 0,6  | 8,0  | 1,0  | –    | 0,8  | 0,07 |
| K <sub>2</sub> O               | 3,8           | 3,9  | –    | 1,2  | 0,8  | –    | 0,9  | –    |
| ZnO                            | –             | 20,7 | –    | –    | –    | –    | –    | –    |
| Citi                           | 2,6           | 5,4  | 0,5  | 0,1  | –    | 0,5  | –    | –    |
| LOI,<br>1000 °C                | 6,21          | –    | 0,2  | –    | –    | –    | –    | –    |

Metakaolīnam (MKw) piemīt amorfa struktūra, ko raksturo amorfa pacēlums 2θ reģionā no 18–33° (3.1. att.). Izteiktākās kristāliskās fāzes ir SiO<sub>2</sub> un kaolīns. MKw īpatnējā virsma ir

15,86 m<sup>2</sup>/g. Vidējais daļiņu izmērs ir 743,1 nm. MKw ir raksturīga plātņveida morfoloģija ar dažādiem daļiņu izmēriem, kas tika konstatēts ar SEM (3.2. att.).

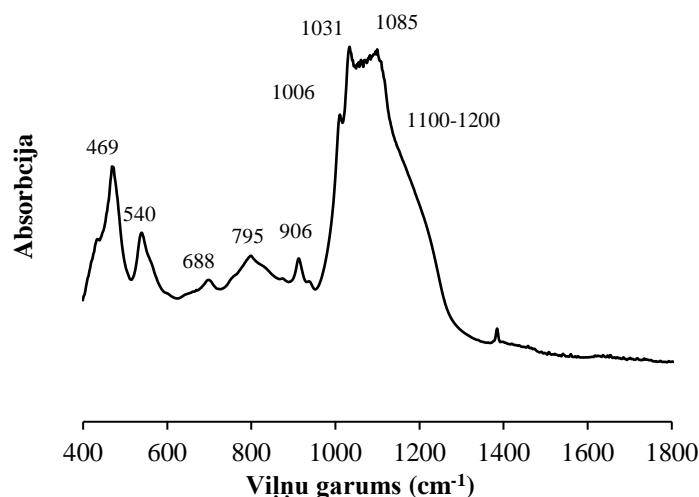


3.1. att. XRD difrakcijas aina MKw 800 °C temperatūrā: SiO<sub>2</sub> – kvarcs, K – kaolīns.



3.2. att. MKw morfoloģija aplūkota SEM, palielinājums 10 000 ×.

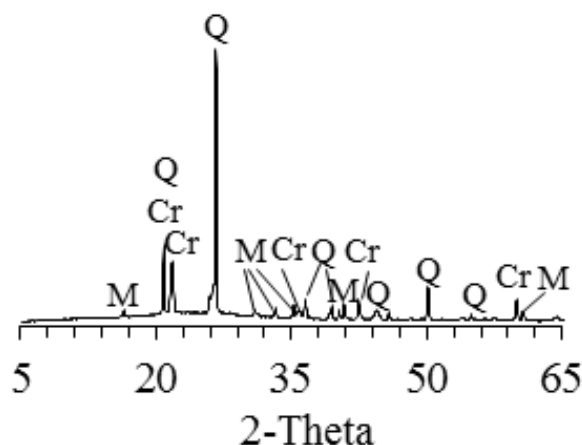
Atbilstoši FTIR spektru analīzei MKw konstatētās absorbcijas joslas maksimums pie 913 cm<sup>-1</sup>, kas atbilst Al-OH grupas svārstībām un absorbcijas maksimums pie 540 cm<sup>-1</sup>, kas atbilst Si-O-Al<sup>IV</sup> saišu svārstībām (3.3. att.). Kaolīnam raksturīgā absorbcijas josla ar maksimumu 800 cm<sup>-1</sup> var tikt attiecināta uz oktaedrālās Al<sup>3+</sup> koordinātes grupas svārstībām un tā pārveidojas par oktaedrālo koordinātu grupu kaolīna kalcinēšanas procesā<sup>251,252</sup>.



3.3. att. FTIR spektrs MKw.

### 3.2. Šamots (Sh)

Šamots (Sh), kurš ir izmantots šajā pētījumā, ir komerciāli pieejams materiāls no uzņēmuma “Witgert”. Sh tika malts 30 min planetārajās ložu dzirnavās ar ātrumu 300 apgr./min, lai nodrošinātu vienmērīgu daļiņu sadalījumu. Šamota ķīmiskais sastāvs ir dots 3.1. tabulā. Pēc XRD difrakcijas ainas datiem (3.4. att.) šamots satur šādus minerālus: andaluzītu ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ), silimanītu ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )( $\text{SiO}_2$ ), kristobalītu ( $\text{SiO}_2$ ), magnēzītu ( $\text{MgCO}_3$ ) un kvarcu ( $\text{SiO}_2$ )<sup>253</sup>.

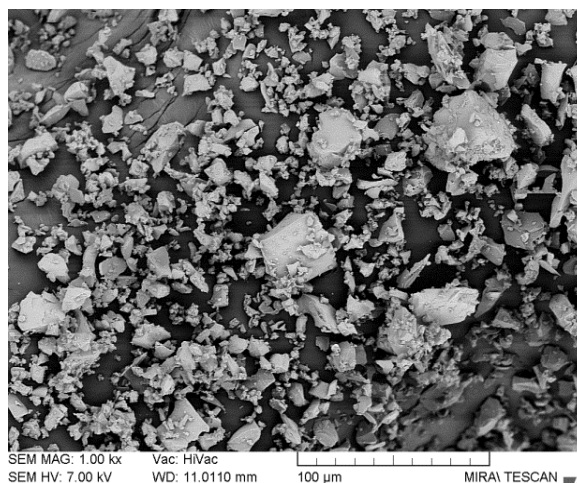


3.4. att. XRD difrakcijas aina izmantotajam šamotam (Sh). Q- kvarcs (85-0798), M- mullīts (01-0613), Cr- kristobalīts (03-0267).

### 3.3. Stikla atkritumi (LSG)

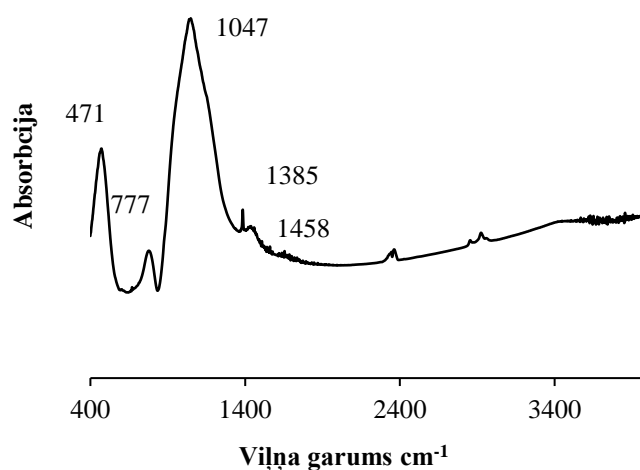
Stikla atkritumi (LSG) iegūti no fluorescento lampu demerkurizācijas pārstrādes rūpnīcas SIA “Lampu Demerkurizācijas Centrs” (Latvija). Smalki samaltais stikls (malts 30 min

planetārajās ložu dzirnavās ar ātrumu 300 apgr./min) izmantots kā izejmateriāls AAM īpašību modificēšanai, atbilstoši iecerētajam AAM izmantošanas virzienam. Stikla (LSG) virsmas īpatnējais laukums ir  $1,126 \text{ m}^2/\text{g}$ . Stikla daļiņu vidējais diametrs atbilstoši SEM nepārsniedz  $26 \mu\text{m}$ , daļiņu izmēra diapazons ir no  $8 \mu\text{m}$  līdz  $30 \mu\text{m}$  (3.5. att.). Stikla pulvera sietu analīžu rezultāti uzrāda daļiņas ar izmēriem diapazonā no  $0,063\text{--}0,180 \text{ mm}$ . Stikla ķīmiskais sastāvs ir dots 3.1. tabulā.



3.5. att. Malta LSG morfoloģija SEM, palielinājums  $1000\times$ .

FTIR spektru rezultāti uzrāda kvarca saišu (Si-O-Si) svārstības pie absorbcijas maksimuma  $471 \text{ cm}^{-1}$  un simetriskas valento saišu svārstības pie absorbcijas maksimuma  $1047 \text{ cm}^{-1}$  (3.6. att.). Si-O-Si saišu deformācijas identificētas arī pie absorbcijas joslas ar maksimumu  $1385 \text{ cm}^{-1}$ .

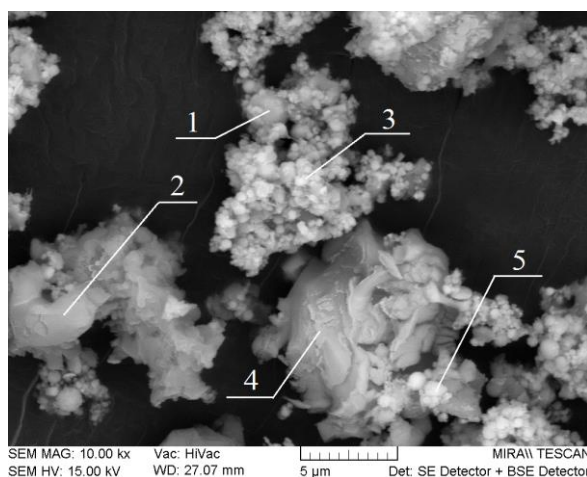


3.6. att. Stikla (LSG) FTIR spektrs.

### 3.4. Granulētie domnu sārņi (GGBS)

Granulētie domnu sārņi (GGBS) *SIA "Liepājas metalurģs"* ir iegūti no izkausētiem dzelzs izdedžiem dzesēšanas ūdenī vai tvaikā, iegūstot stiklainu, graudainu produktu, kurš tiek žāvēts un pēc tam samalts 30 min 300 apgr./min bumbu planetārajās dzirnavās "Retsch PM 400". Ķīmiskais sastāvs izmantotajam GGBS ir dots 3.1. tabulā. GGBS morfoloģija ir dota 3.7. attēlā.

Pēc SEM uzņemtās mikrofotogrāfijas var konstatēt, ka GGBS daļiņu izmēri ir no 0,1 līdz 10 μm. Sfēriskajām daļiņām noteikta elementu analīze ar EDX (3.2. tabula). Atsevišķas daļiņas veido aglomerātus. Saskaņā ar EDX rezultātiem tika atrasti Fe un Zn oksīdi (spektra punkti 1, 3 un 5, parādīti 3.7. att.), un taisnstūrveida daļiņas, kuras satur Ca savienojumus (spektra punkti 2 un 4, 3.7. att.).



3.7. att. Mikrofotogrāfija GGBS daļiņām, EDX analīzes spektra punkti.

3.2. tabula

EDX analīze GGBS materiālam. Spektra analīzes punkti 3.7. att. (masas daļa, %)

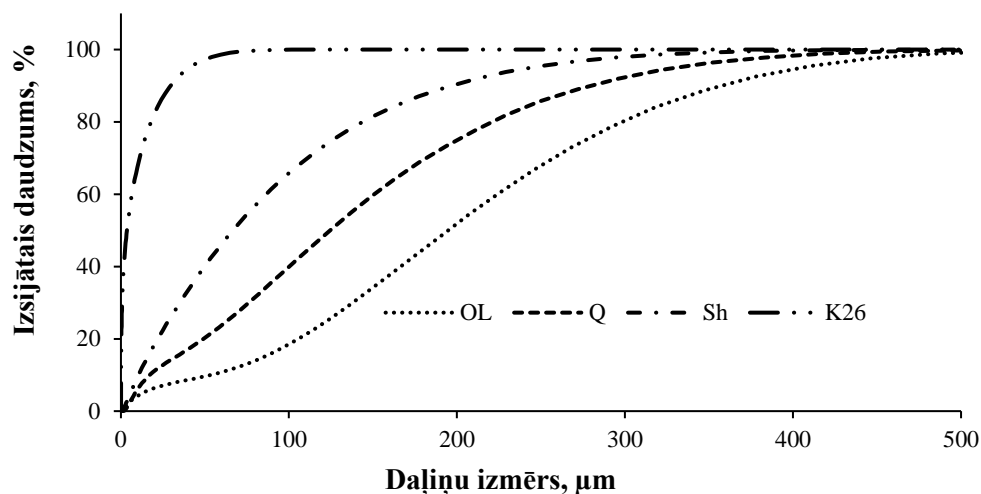
| Spektra Nr. | C    | N    | O    | Mg   | Si   | S    | Cl   | K    | Ca   | Mn   | Fe   | Zn   | Kopā |
|-------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 1           | 23,5 | –    | 15   | 0,78 | 0,9  | 0,39 | 0,61 | 0,36 | 1,61 | 4,62 | 36,6 | 15,7 | 100  |
| 2           | 24   | –    | 49,5 | 0,51 | –    | 0,26 | 0,94 | 0,18 | 24,8 | –    | 0,48 | 4,18 | 105  |
| 3           | –    | 12,9 | 29,1 | 0,46 | 0,34 | 1,47 | 2,38 | 0,82 | 1,93 | 0,24 | 2,54 | 47,8 | 100  |
| 4           | 17,1 | –    | 41,9 | 0,41 | 0,15 | –    | 0,43 | 0,09 | 36   | –    | 0,65 | 3,33 | 100  |
| 5           | –    | 9,27 | 40,6 | 4,71 | 1,22 | 0,8  | 1,04 | 0,8  | 4,57 | 2,41 | 11,5 | 23,2 | 100  |

XRD difrakcijas aina ir atspoguļota 3.8. att., GGBS sastāvā konstatēti sekojoši minerāli: cinka oksīds (ZnO), dzelzs oksīds (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), kalcīts (CaCO<sub>3</sub>), silvīts (KCl), dzelzs silīcijs (FeSi), cinka sulfīds (ZnS), dzelzs cinka oksīds (FeZnO) un kristobalīts (SiO<sub>2</sub>).





Ķīmiskais sastāvs dots 3.1. tabulā. Vidējais daļiņu lielums ir 126  $\mu\text{m}$  (3.10. att.). Kvarca smilšu mineralogiskais sastāvs –  $\alpha$ -kvarcs.



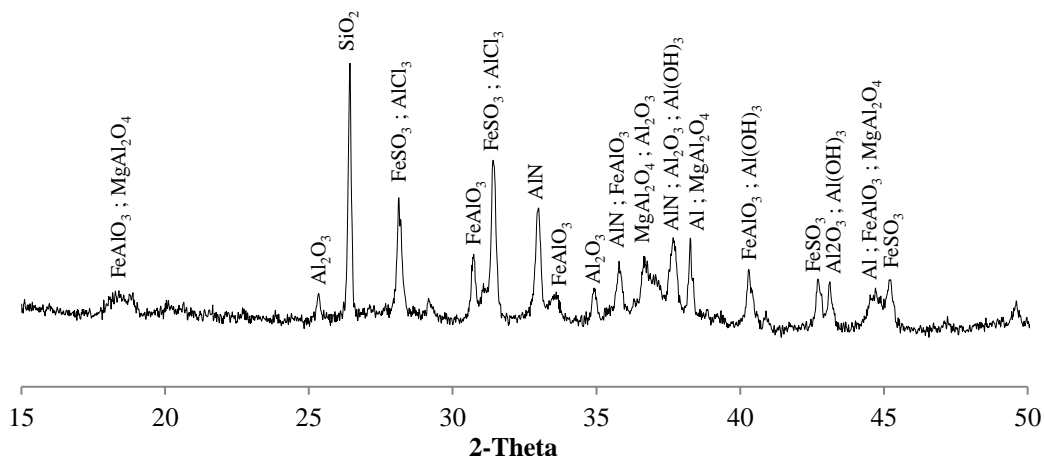
3.10. att. Izejvielu daļiņu izmēra sadalījums: OL – olīvīna smiltis, Q – kvarca smiltis; Sh – šamots; K26 - ugunsizturīgo ķieģeļu krāsns oderējuma zāģēšanas atlikumi.

### 3.7. Olivīns (OL)

Dabiskās olīvīna smiltis no Norvēģijas ar frakciju 0,3–2 mm. Smiltis tika maltas 30 min planetārajās ložu dzirnavās ar ātrumu 300 apgr./min. Tika noteikts vidējais daļiņu lielums  $d_{50}$  192  $\mu\text{m}$ . (3.10. att.). XRD difrakcijas aina identificē tādus minerālus kā fosterīts ( $\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)$ ), ringvudīts ( $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ ). Ķīmiskais sastāvs dots 3.1. tabulā un galvenie oksīdi ir MgO (49,3 %) un  $\text{SiO}_2$  (42,1 %).

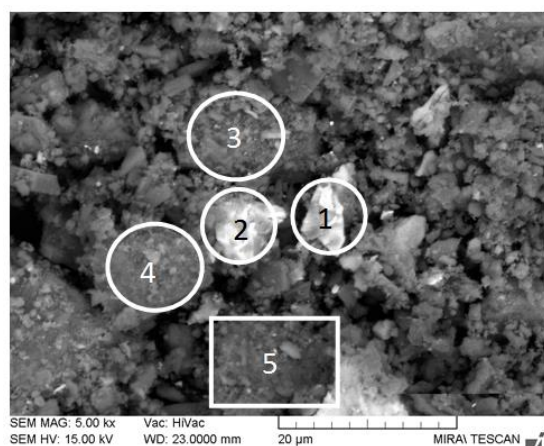
### 3.8. Alumīnija metāllūžņu pārstrādes atkritumi (ASRW)

Alumīnija metāllūžņu pārstrādes atkritumi (ASRW) ir gala atkritumprodukts, kas rodas, pārstrādājot alumīnija metāllūžņus. ASRW tika malti 30 min planetārajās ložu dzirnavās ar ātrumu 300 apgr./min, lai nodrošinātu vienmērīgu daļiņu sadalījumu. ASRW ķīmiskais sastāvs dots 3.1. tabulā. ICP-OES elementu analīze ASRW uzrāda sekojošus elementus: alumīniju – 34,40%, silīciju – 4,40%, magniju – 2,44%, kalciju – 1,32%, Na – 1,69%, K – 2,31%, S – 0,07%, Cl – 4,23%, Fe – 3,60%, Cu – 0,99%, Pb – 0,14, Zn – 0,60%. Saskaņā ar XRD difrakcijas ainu, ASRW satur metālisko alumīniju (Al), dzelzs sulfītu ( $\text{FeSO}_3$ ), alumīnija nitrīdu (AlN), korundu ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), alumīnija dzelzs oksīdu ( $\text{FeAlO}_3$ ), magnija dialumīniju ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ), kvarcu ( $\text{SiO}_2$ ), alumīnija hlorīdu ( $\text{AlCl}_3$ ), alumīnija hidroksīdu ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) (3.11. att.). AlN klātbūtne ASRW izskaidro īpatnējo smaku, kas jūtama sārmu aktivizēto materiālu saistīšanās laikā, kad veidojoties poru sistēmai, izdalās gāzveida viela.



3.11. att. Alumīnija pārstrādes atkritumu XRD difrakcijas aina.

ASRW virsmas laukums netika noteikts ar lāzerdifraktometrijas analīzi, jo tas reaģē ūdens vidē. Izmantojot SEM, var noteikt ASRW morfoloģiju (3.11.a att.). Analizējot SEM attēlus, var secināt, ka ASRW daļiņas neveido aglomerātus un tiem ir šķautņaina forma. Daļiņu izmērs ir robežās no 1–50  $\mu\text{m}$ . Sietu analīzē konstatēts, ka ASRW daļiņu izmēri ir plašā diapazonā no 0,09–0,25 mm, kas atbilst iepriekš veiktajiem pētījumiem. Dažām daļiņām piemīt metālisks spīdums. EDX analīze uzrāda aptuvenu ASRW elementu analīzi (3.3. tabula).



3.11.a att. ASRW mikrofotogrāfija, palielinājums 5000  $\times$ .

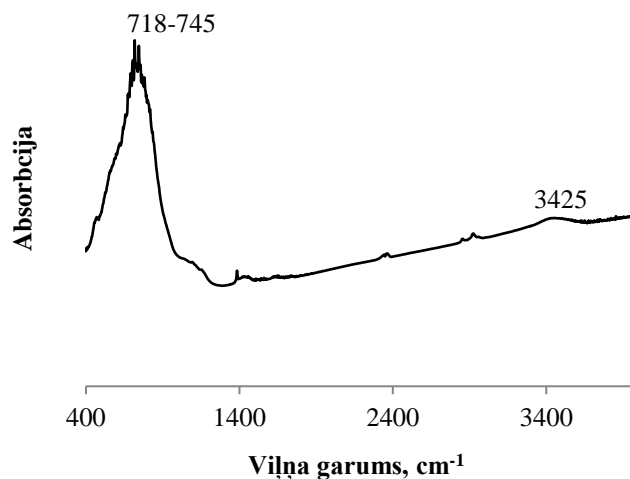
3.3. tabula

ASRW EDX analīze. Spektra analīzes punkti doti 3.11.a att. (masas daļa, %)

| Spektra Nr. | N    | O    | F   | Na  | Mg   | Al   | Si  | Ti  | Cr   | Fe   | Zn   | Kopā  |
|-------------|------|------|-----|-----|------|------|-----|-----|------|------|------|-------|
| 1           | 10,6 | 38,9 | —   | —   | 1,5  | 29,7 | 1,5 | —   | —    | 7,7  | 10,0 | 100,0 |
| 2           | 13,4 | 18,7 | —   | —   | 0,8  | 27,9 | 1,0 | —   | 17,8 | 20,6 | —    | 100,0 |
| 3           | 16,5 | 46,7 | 2,0 | —   | 3,8  | 30,3 | 0,8 | —   | —    | —    | —    | 100,0 |
| 4           | —    | 55,4 | —   | —   | 11,0 | 31,1 | 2,6 | —   | —    | —    | —    | 100,0 |
| 5           | 2,9  | 44,0 | —   | 0,9 | 2,0  | 41,5 | 2,3 | 6,4 | —    | —    | —    | 100,0 |

ASRW satur tādus metālus kā Ti, Cr, Zn u.c., kas liecina par dažādu metālu piemaisījumu, kas paliek kušņos pēc alumīnija metāllūžņu pārstrādes. Alumīnija apjoms ASRW ir līdz pat 40 %, slāpekļa daudzums var būt līdz 16 %. Kopumā EDX rezultāti atbilst iepriekš aprakstītajai XRD difrakcijas ainai.

FTIR spektrs uzrāda OH grupas valento saišu svārstības pie  $3425\text{ cm}^{-1}$ , kas raksturīgas Si-OH grupas vai ūdens molekulām<sup>254</sup> (3.12. att.). Absorbcijas spektrs intervālā  $718\text{--}745\text{ cm}^{-1}$ , ir raksturīgs Al-O-Al saišu deformācijām<sup>255</sup>.

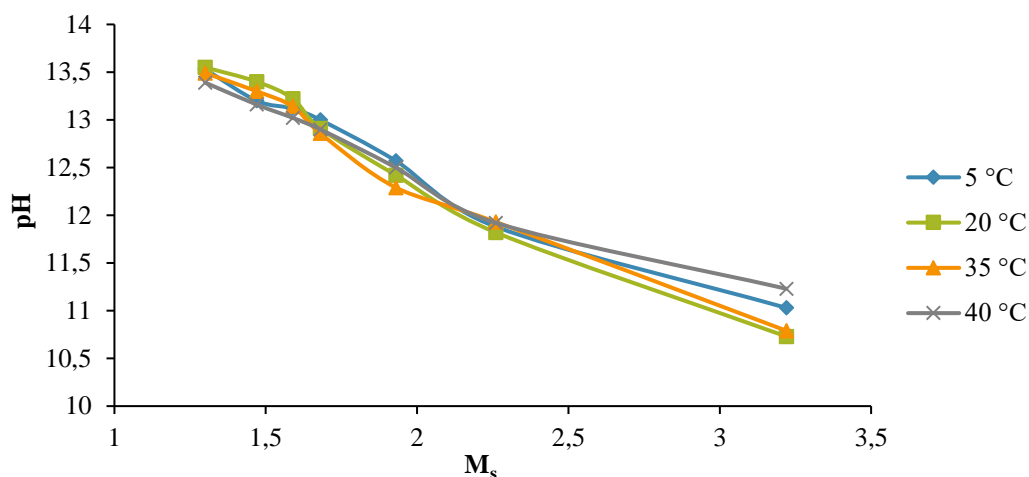


3.12. att. FTIR spektrs ASRW.

### 3.9. Aktivizācijas šķīdumi

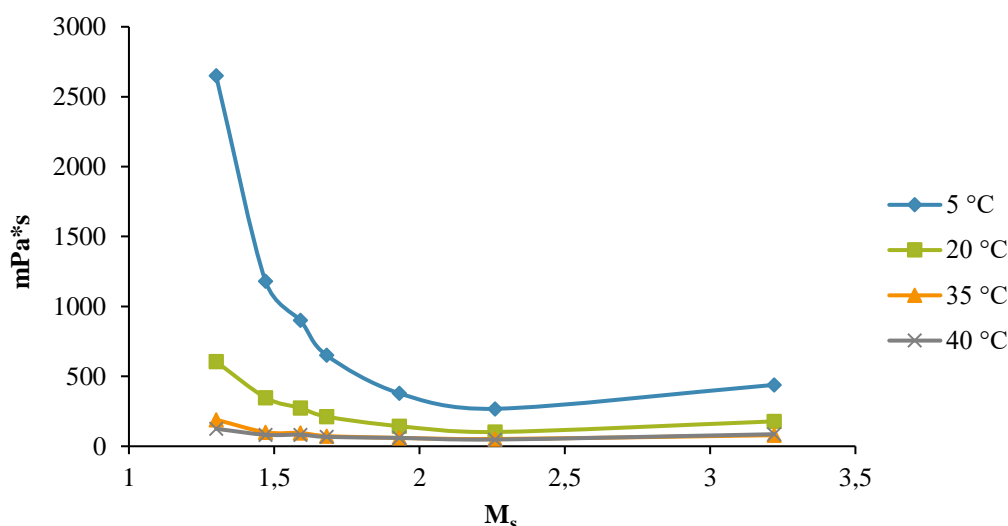
#### NaOH ar šķīdro stiklu

Sārmu aktivizācijas šķīdums iegūts, modificējot komerciāli pieejamu nātrija silikāta šķīdumu no *SIA „Vincent's Polyline”* ar silikāta moduli  $M_s = 3,22$ , pievienojot tam komerciālas nātrija hidroksīda pārslas „*Tianye Chemicals*” (Ķīna) ar 99 % tīrību. Mainot izejvielu attiecību, iespējams iegūt nātrija silikāta aktivizācijas šķīdumu ar  $M_s$  no 1,3 (ar 15 % NaOH saturu) līdz 3,22 (ar 0 % NaOH). Lai izvēlētos optimālāko aktivizācijas šķīdumu AAM izgatavošanai, ir jānovērtē vairāki šķīduma parametri. Aktivizācijas šķīdumam noteikts pH līmenis atkarībā no  $M_s$  un apkārtējās vides temperatūras. Aktivizatora šķīduma pH līmenis atkarībā no  $M_s$  un temperatūras dots 3.13. att. Nātrija silikāta šķīdumam ar  $M_s = 3,22$  pH ir 10,7–11,2; pieaugot NaOH daudzumam, samazinās šķīduma  $M_s$ , un pH līmenis pieaug līdz pH 13,5 ( $M_s = 1,3$ ). Aktivizācijas šķīduma pH līmeņa izmaiņas atkarībā no temperatūras (no  $5\text{ °C}$  līdz  $40\text{ °C}$ ) ir nebūtiskas. Aktivizācijas šķīdumam ar  $M_s = 1,93$ , pH līmenis ir 12,5, mainot to uz  $M_s = 1,68$ , pH paaugstinās līdz 13,0, bet pie  $M_s = 1,47$  pH ir 13,2. Izejvielu aktivizēšanai, lai iegūtu zema Ca satura AAM, no pH viedokļa piemērotākie ir aktivizācijas šķīdumi ar  $\text{pH} > 13$ , tādējādi aktivizācijas šķīdumi ar  $M_s > 1,68$  nodrošina nepieciešamo pH (3.13. att.).



3.13. att. Nātrija silikāta šķīduma pH līmenis atkarībā no  $M_s$  un šķīduma temperatūras.

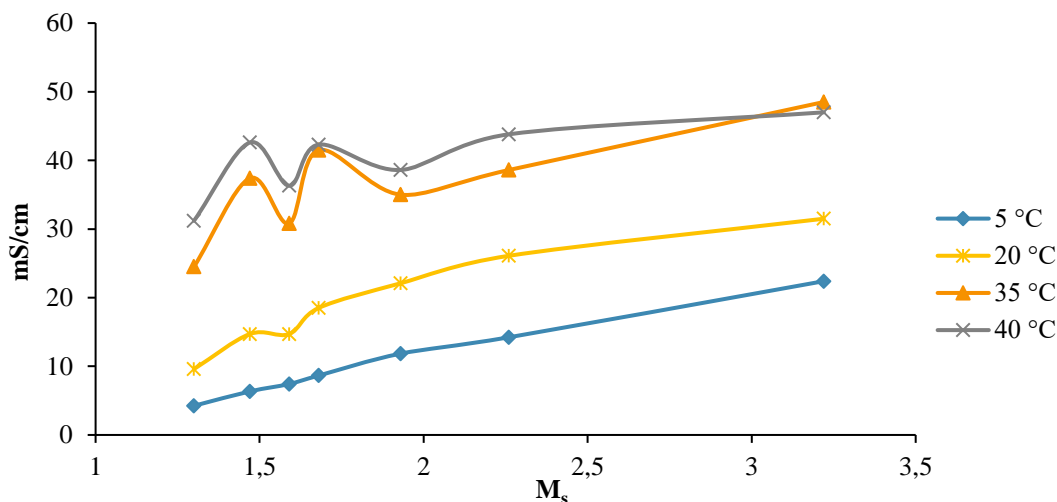
Lai nodrošinātu materiāla iestrādājamību, svarīgs parametrs ir maisījuma viskozitāte, ko ietekmē pievienotā aktivizācijas šķīduma viskozitāte un daudzums. Aktivizācijas šķīduma viskozitāte ir atkarīga no  $M_s$  un no apkārtējās vides temperatūras (3.14. att.). Nātrija silikāta šķīdumam ar  $M_s = 2,26$  ir zemākā viskozitāte visās pētītajās temperatūrās. Viskozitāte ievērojami pieaug, ja  $M_s$  pārsniedz 1,47. Pie temperatūras 5 °C viskozitāte aktivizācijas šķīdumam ievērojami palielinās, savukārt temperatūrai pārsniedzot 35 °C, viskozitāte vairs nesamazinās. Aktivizatora viskozitāte un temperatūra ir svarīgi faktori AAM viskozitātes nodrošināšanai un poru struktūras veidošanās procesam, tādējādi sārmu aktivizācijas šķīdums ar  $M_s$  zem 1,47 negatīvi ietekmēs maisījuma viskozitāti.



3.14. att. Sārnu aktivizācijas šķīduma viskozitāte atkarībā no  $M_s$  un temperatūras.

Sārnu aktivizēta šķīduma elektrovadītspēja atkarībā no šķīduma  $M_s$  un apkārtējās vides temperatūras dota 3.15. att. Jonu disociācija nātrija silikāta šķīdumā pieaug, palielinoties šķīduma temperatūrai. Pievienojot NaOH nātrija silikāta šķīdumam, jonu disociācija samazinās, bet pie  $M_s = 1,68$  un  $M_s = 1,47$  tā pieaug, salīdzinot ar šķīdumiem, kuru  $M_s$  ir 1,93, 1,59 vai 1,30. Šī īpatnība ir novērojama visās pārbaudītajās temperatūrās, kas augstākas par

5 °C. Pieaugot temperatūrai, jonu šķīdība ievērojami palielinās un elektrovadītspēja pieaug. Elektrovadītspējas pieauguma fenomens sārmu aktivizācijas šķīdumiem ir uzskatāms par priekšrocību AAM izgatavošanā. Temperatūras paaugstināšanās būtiski palielina jonu šķīdību un elektrovadītspēju, kas ir nozīmīgs faktors izejvielu šķīšanas procesos un jaunu savienojumu veidošanā. Aplūkojot sārmu aktivizācijas šķīdumu analīzes rezultātus, var secināt, ka no pH līmeņa un elektrovadītspējas viedokļa optimālākais sārmu silikātu šķīdums ir ar  $M_s = 1,68$ .

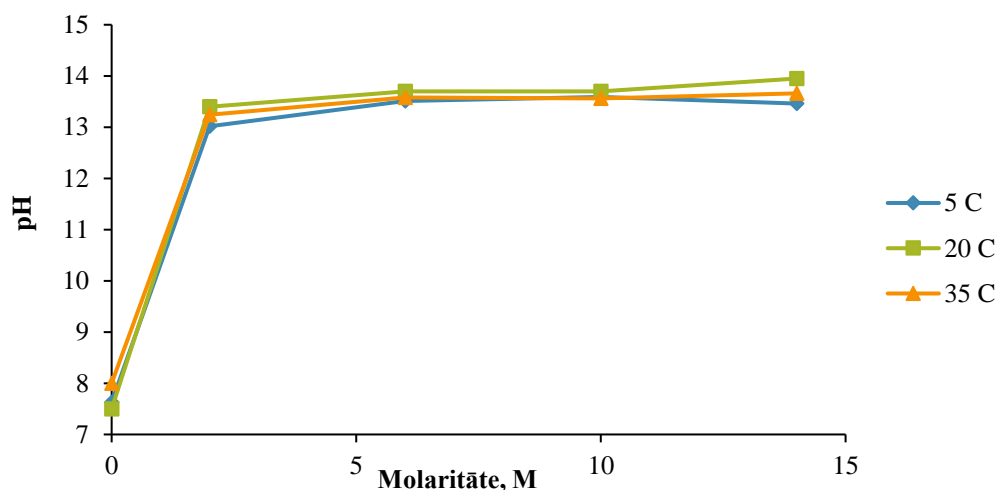


3.15. att. Elektrovadītspēja nātrija silikāta šķīdumam atkarībā no silikāta moduļa ( $M_s$ ) un temperatūras.

### NaOH aktivizācijas šķīdums

NaOH sārmu aktivizācijas šķīdums tika izgatavots no komerciāli pieejamām nātrija hidroksīda pārslām no SIA "Tianye Chemicals" (Ķīna). NaOH pārslu tīrības pakāpe sastādīja 99 %.

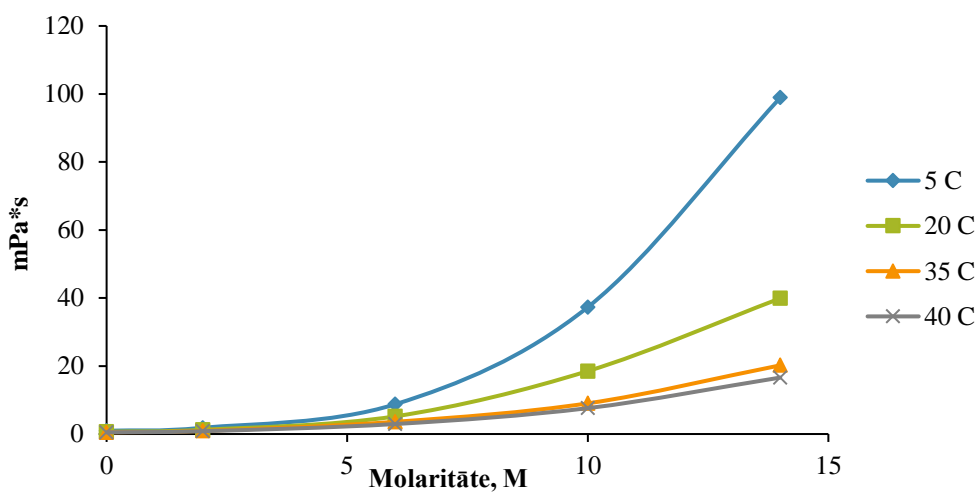
Mainot izejvielu attiecību, iespējams iegūt NaOH aktivizācijas šķīdumu ar dažādu molaritāti. Lai izvēlētos optimālāko aktivizācijas šķīdumu AAM izgatavošanai, ir jānovērtē vairāki šķīduma parametri. Aktivizācijas šķīdumam noteikts pH līmenis atkarībā no molaritātes un apkārtējās vides temperatūras (3.16. att.).



3.16. att. Aktivizācijas šķīduma pH līmenis atkarībā no molaritātes un temperatūras.

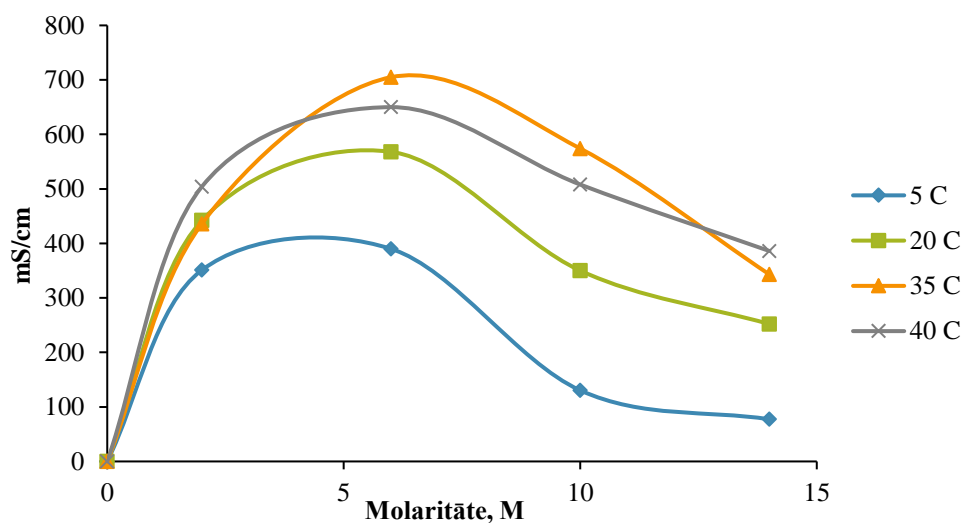
Pieaugot NaOH daudzumam aktivizācijas šķīdumā, palielinās molaritāte un pieaug pH līmenis. Aktivizācijas šķīduma pH līmeņa izmaiņas atkarībā no temperatūras (no 5 °C līdz 35 °C) ir nebūtiskas (3.16. att.).

Lai nodrošinātu materiāla iestrādājamību, svarīgs parametrs ir maisījuma viskozitāte, ko ietekmē pievienotā aktivizācijas šķīduma viskozitāte un daudzums. Aktivizācijas šķīduma viskozitāte ir atkarīga no molaritātes un no apkārtējās vides temperatūras (3.17. att.).



3.17. att. Viskozitāte atkarībā no molaritātes un temperatūras.

Novērojamas sekojošas tendences, jo lielāka aktivizācijas šķīduma molaritāte, jo lielāka ir šķīduma viskozitāte visās pārbaudītajās temperatūrās (3.17. att.). Temperatūrai paaugstinoties – viskozitāte krītās.



3.18. att. Elektrovadītspēja atkarībā no molaritātes un temperatūras.

Jonu disociācija aktivizācijas šķīdumā pieaug, palielinoties šķīduma temperatūrai (3.18. att.). Temperatūras paaugstināšanās būtiski palielina jonu šķīdību un elektrovadītspēju, kas ir nozīmīgs faktors izejvielu šķīšanas procesos un jaunu savienojumu veidošanā.

Aplūkojot sārnu aktivizācijas šķīdumu analīzes rezultātus, var secināt, ka no pH līmeņa un elektrovadītspējas viedokļa optimālākais sārnu silikātu šķīdums ir 6M NaOH.



## 4. Iegūto rezultātu analīze

### 4.1. Poraini sārnu aktivizēti materiāli, kas iegūti uz metakaolīna bāzes: piedevu ietekme uz struktūras veidošanās procesiem

**Pētījuma mērķis:** Noskaidrot piedevu (stikla un granulēto domnu sārņu) ietekmi uz sārnu aktivizētu materiālu (izgatavoti uz metakaolīna bāzes) veidošanās procesiem un īpašībām.

Šajā disertācijas daļā veikti pētījumi par granulēto sārņu (GGBS) un stikla (LSG) piedevas ietekmi uz metakaolīna saturošu sārnu aktivizētu materiālu (AAM) struktūras veidošanās procesiem un īpašībām. Pētījumā tiek noteikts uz metakaolīna bāzes veidoto sārnu aktivizētu materiālu cietēšanas procesā izdalītā siltuma daudzums, identificēta jauno minerālu veidošanās aktivizācijas procesa laikā, pētīta sacietējuša materiāla poru struktūra, kā arī noteiktas mehāniskās un fizikālās īpašības. Analizēta izmantoto piedevu LSG un GGBS ietekme uz iepriekš minētajiem procesiem un īpašībām.

#### Paraugu izgatavošana

Sārnu aktivizēto materiālu (AAM) izgatavošanai izmantoti metakaolīnu saturoši ražošanas atkritumi (MKw), stikla atkritumi (LSG) un granulētie domnu sārņi (GGBS). Sārnu aktivizēto materiālu porainās struktūras iegūšanai izmantoti alumīnija metāllūžņu pārstrādes atkritumi (ASRW).

Paraugu izgatavošanai izmantota sārnu aktivizācijas tehnoloģija. Aktivizācijas šķīdums (ar silīcija moduli  $M_s = 1,67$ ) iegūts, izmantojot komerciāli pieejamo nātrija silikāta šķīdumu ar  $M_s = 3,22$  (SIA “*Vincent's Polyline*”) un nātrija hidroksīda pārslas ar tīrības pakāpi 99 % (“*Tianye Chemicals*” (Ķīna)).

Izmantoto izejmateriālu apraksts ir dots Eksperimentālās daļas 3. nodaļā “Pētījumos izmantoto izejmateriālu apraksts”.

Sārnu aktivizācijas šķīduma pret sauso izejmateriālu attiecība ir no 0,63 līdz 0,75, lai nodrošinātu vienādu javas iestrādājamību. Pēc izejvielu sajaukšanas (4.1. tabula), izgatavotā java papildīta formās ar izmēriem 40 mm × 40 mm × 160 mm un cietināta 80 °C temperatūrā 24 stundas. Pēc 24 stundu cietēšanas paraugi tika atveidoti un uzglabāti istabas temperatūrā līdz turpmākām pārbaudēm.

Lai pārbaudītu sārnu aktivizēto materiālu (AAM) mehāniskās īpašības pēc termiskās apstrādes, AAM paraugi tika karsēti 800 °C temperatūrā ar karsēšanas ātrumu 5 °C/min un izturēti 3 stundas maksimālā temperatūrā, un tad brīvā režīmā atdzesēti.

4.1. tabula

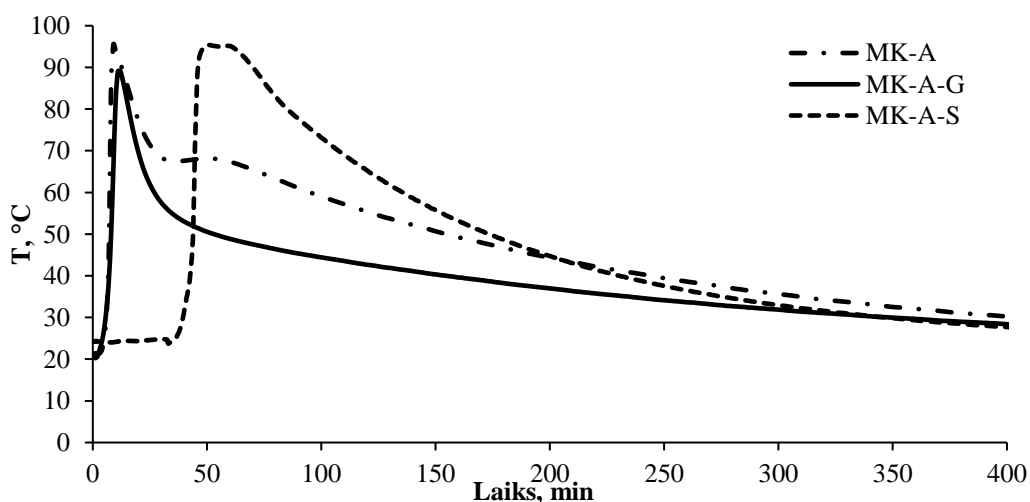
Sārnu aktivizēto materiālu (AAM) sastāvs, masas attiecības (%)

| Sastāvi | MKw | GGBS | ASRW | LSG | Nātrija silikāta šķīduma<br>pret cietvielu sastāvdaļu<br>attiecība |
|---------|-----|------|------|-----|--|
| MK-A    | 1   | –    | 1    | –   | 0,75   |
| MK-A-G  | 1   | –    | 1    | 1   | 0,70   |
| MK-A-S  | 1   | 1    | 1    | –   | 0,63   |

### Iegūto datu analīze

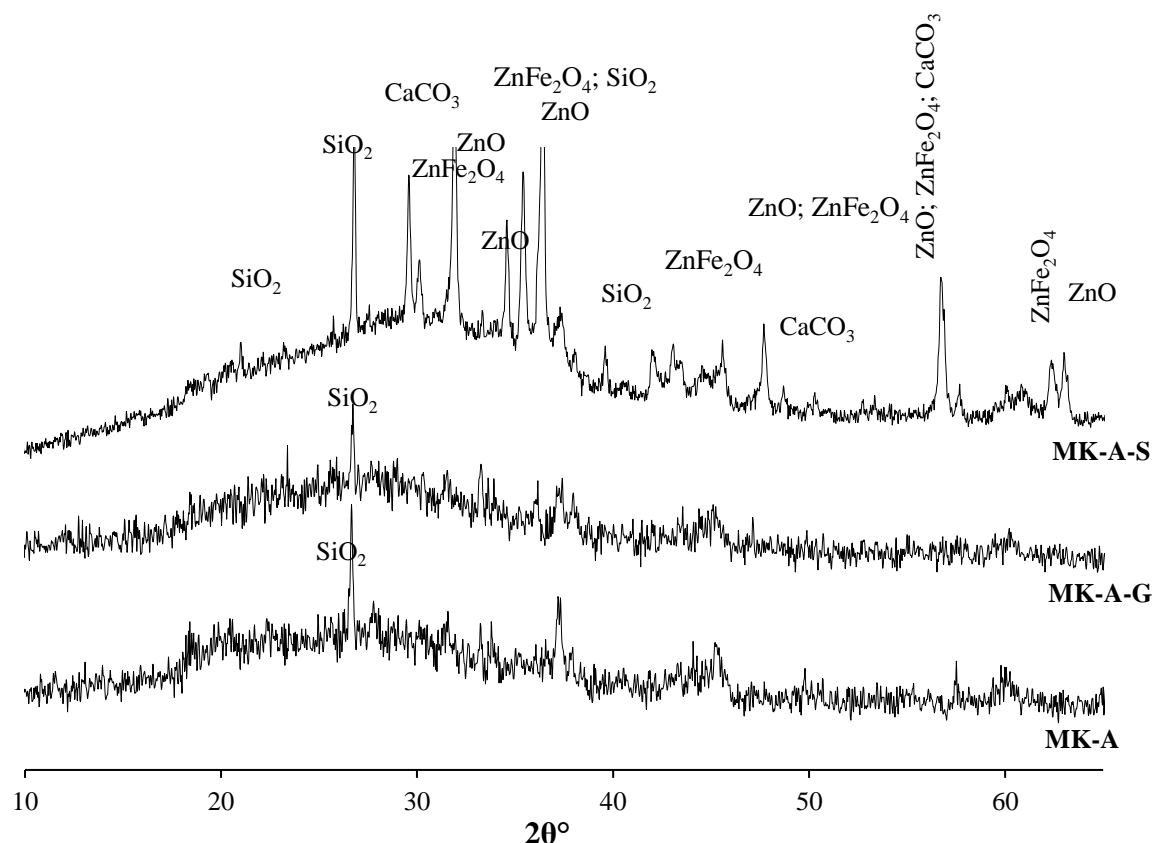
Ķīmiskās reakcijas rezultātā starp sārnu aktivizācijas šķīdumu un ASRW, kas satur alumīnija nitrīdu (AlN) un dzelzs sulfītu ( $\text{FeSO}_3$ ), rodas amonjaks un sēra dioksīds, kas veido sārnu aktivizēto materiālu poraino struktūru<sup>256</sup>. Šo procesu raksturo eksotermiska reakcija. Temperatūras izmaiņas sārnu aktivizēto materiālu saistīšanās un cietēšanas laikā ir parādītas 4.1. attēlā. MK-A un MK-A-G sastāviem temperatūra sāk strauji paaugstināties 4–5 min laikā pēc izejvielu sajaukšanas, savukārt paraugiem MK-A-S reakcijas sākums ir aizkavēts par 35 min. ZnO un citi smagie metāli, kurus satur GGBS, aizkavē iepriekš minētās reakcijas sākšanos<sup>257</sup>, tādēļ poru struktūra MK-A-S paraugiem izveidojas homogēnāka un dominējošo poru izmērs ir salīdzinoši mazāks. Savukārt, poru struktūra paraugiem MK-A un MK-A-G ir samērā nevienmērīga ar atsevišķām, izteikti lielākām porām. Tas izskaidrojams ar to, ka gāzu izdalīšanās reakcijās notika salīdzinoši strauji un īsā laikā pēc izejvielu sajaukšanas. Maksimālā temperatūra (95 °C) sastāvam MK-A tika sasniegta 9 minūtē pēc izejvielu sajaukšanas, bet MK-A-G - pēc 12 min (89 °C), bet MK-A-S – pēc 47 min (99 °C).

Salīdzinoši augstā eksotermisko reakciju temperatūra (~ 89–99 °C) parauga izgatavošanas sākuma stadijā ir ļoti svarīgs priekšnosacījums poru struktūras izveidei un sākotnējo mehānisko īpašību iegūšanai.



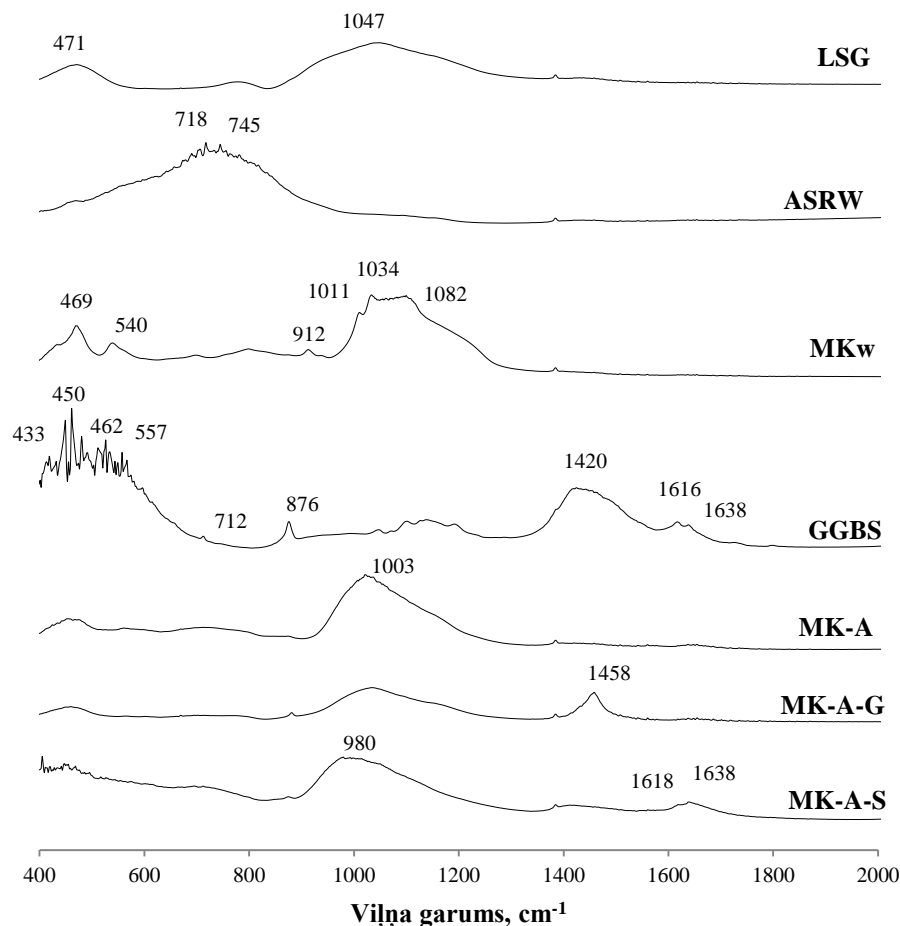
4.1. att. Temperatūras atkarība no laika sārnu aktivizēto materiālu (AAM) sastāviem pēc izejvielu sajaukšanas.

Visu pētīto paraugu XRD difrakcijas ainās konstatētais pacēlums (starp  $20^\circ$  un  $30^\circ 2\theta$ ) demonstrē jaunu amorfu fāžu rašanos, kas parasti tiek aprakstītas kā alumosilikāta gēls, kas veidojas izejvielu sastāvā esošo amorfo savienojumu polimerizācijas procesā (4.2. att.). Amorfa fāzei raksturīgais pacēlums nedaudz nobīdas uz  $40^\circ 2\theta$  pusi paraugiem, kuru izgatavošanai izmantota GGBS piedeva. Vienīgā kristāliskā fāze, kura tika identificēta paraugos MK-A un MK-A-G ir kvarcs ( $\text{SiO}_2$ ). Savukārt, MK-A-S satur tādus kristāliskos savienojumus kā  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ .



4.2. att. XRD difrakcijas ainās 28 dienas veciem sārnu aktivizēto materiālu (AAM) paraugiem.

AAM paraugiem tika veikta FTIR analīze, un salīdzināta ar FTIR spektriem, kas iegūti izejmateriāliem (4.3. att.). Sārnu aktivizācijas procesa laikā rodas jauni savienojumi, kurus raksturo noteikta garuma viļņu vibrācijas. Vibrāciju spektrs ar maksimumu  $1082\text{ cm}^{-1}$  raksturīgs metakaolīnam (MKw). Tā pat viļņu absorbcija pie  $540\text{ cm}^{-1}$ , kas ir raksturīga metakaolīnam un ir saistīta ar Si-O-Al saišu vibrācijām, kur Al ir atrodams astoņskaldņa izkārtojumā, izzūd pēc sārnu aktivizēšanas<sup>258,259</sup>. Absorbcijas pīķi, kuri konstatēti izejvielās diapazonā no  $433\text{ cm}^{-1}$  līdz  $475\text{ cm}^{-1}$  kļūst mazāk izteikti pēc sārnu aktivizācijas. Tas norāda uz izejvielu pārveidošanos sārnu aktivizācijas procesā.

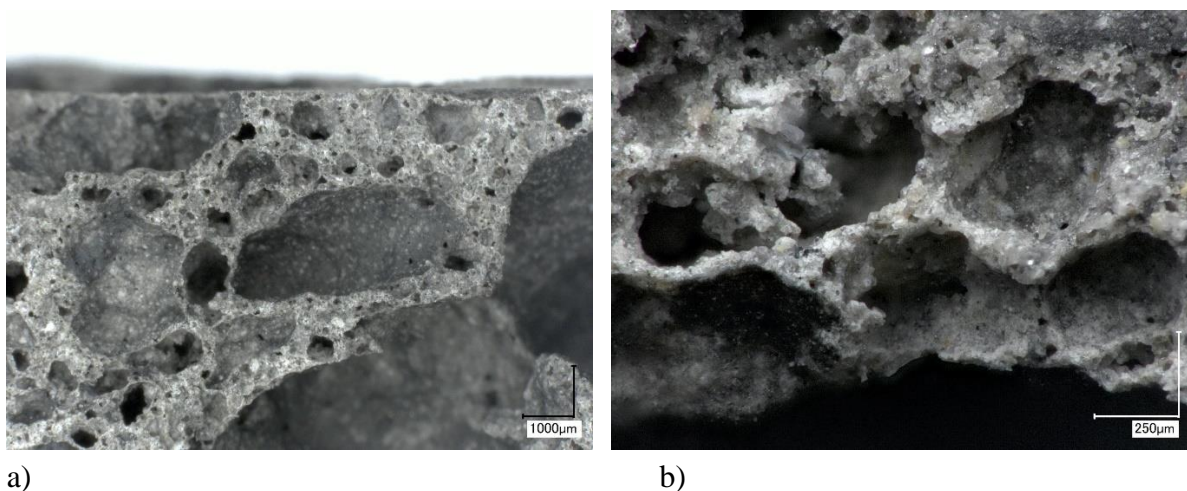


4.3. att. FTIR spektri izmantotajiem materiāliem un 28 dienas veciem sārmu aktivizētiem materiāliem (AAM).

Viļņu absorbcija pie  $983\text{ cm}^{-1}$  var tikt raksturota kā Si-O-T saišu deformācijas vai vibrācijas. Šī specifiskā frekvence ir raksturīga  $\text{SiO}_4$ , kas ietilpst kalcija silikāta hidratā ( $\text{C-S-H}$ )<sup>260</sup>. Atkarībā no sastāvu kompozīcijas Si-O-T saite var tik nedaudz nobīdīta: Si-O-T saites vibrācijas ir konstatētas pie viļņu garumiem  $1003\text{ cm}^{-1}$  (MK-A),  $1013\text{ cm}^{-1}$  (MK-A-G) un  $983\text{ cm}^{-1}$  (MK-A-S). FTIR spektrā, kas uzņemts paraugiem ar stikla atkritummateriālu (MK-A-G), parādās absorbcijas pīķi pie  $1458\text{ cm}^{-1}$ , kas atbilst simetriskām un asimetriskām  $\text{CO}_3^{2-}$  grupu (C-O) saišu deformācijām un iespējams tas saistīts ar to, ka ir veidojies nātrijs karbonāts. Tas izskaidrojams ar to, ka paraugu kompozīcijā ir paaugstināts  $\text{Na}_2\text{O}$  un  $\text{SiO}_2$  daudzums<sup>261</sup>. Sārmu aktivizētajos materiālos, kas izgatavoti ar GGBS (MK-A-S) ir konstatējami nelieli absorbcijas pīķi reģionā starp  $433\text{ cm}^{-1}$  un  $475\text{ cm}^{-1}$ , kuri atbilst izejvielai GGBS, savukārt, absorbcijas spektrs pie  $868\text{ cm}^{-2}$  un  $1420\text{ cm}^{-2}$  (kalcīts) ir izzudis.

Iegūto materiālu fizikālās un mehāniskās īpašības paraugiem pēc 28 dienu cietēšanas ir dotas 4.2. tabulā. Paraugiem MK-A noteiktā spiedes stiprība 28 dienu vecumā ir  $1,1\text{ MPa}$ , bet lieces stiprība ir  $0,2\text{ MPa}$ . Iegūtie mehāniskās stiprības rādītāji ir zemāki, salīdzinot ar paraugiem MK-A-G un MK-A-S. Tas izskaidrojams ar to, ka MK-A ir vismazākais blīvums ( $380\text{ kg/m}^3$ ) un vislielākā kopējā porainība ( $86\%$  pēc ASTM C188 un  $53\%$  pēc Micro-XCT

metodes, izmantoto porainības noteikšanas metožu salīdzinājums tiks aprakstīts vēlāk).



4.4. att. MK-A-G attēli uzņemti ar optisko mikroskopu.

Uz metakaolīna bāzes veidotu AAM ar stikla (LSG) piedevu spiedes pretestība ir 1,4 MPa, bet lieces stiprība – 0,3 MPa. Tas nozīmē, ka stikla piedeva (LSG) pozitīvi ietekmē sārnu aktivizēto materiālu mehāniskās īpašības, nedaudz samazinot materiāla porainību un dominējošo poru izmēru. LSG piedeva palielina materiāla blīvumu līdz 420 kg/m<sup>3</sup> un samazina materiāla ūdensuzsūci (68 %), kas ir par 9 % mazāk nekā MK-A paraugiem. MK-A-G paraugiem kopējā porainība pēc ASTM C188 ir 84 % (t.i. par 2 % mazāk nekā references sastāvam MK-A), bet porainība, kura ir noteikta ar Micro-XCT metodi, ir 53 % (tā pat kā MK-A).

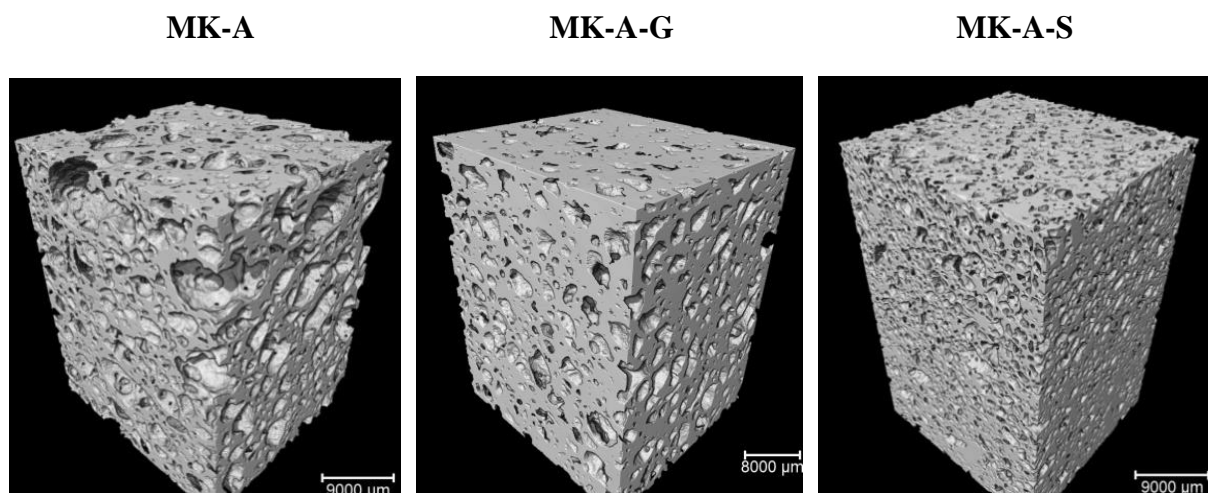
Paraugam MK-A-S ir visaugstākā spiedes stiprība 2,0 MPa, lieces stiprība – 0,9 MPa un blīvums – 470 kg/m<sup>3</sup>, salīdzinot ar MK-A-G un MK-A paraugiem (4.2. tabula). Granulēto sārņu piedevas (GGBS) ietekmē sārnu aktivizētajiem materiāliem veidojas homogēnāka poru struktūra, kurā dominē mazāka izmēra poras, turklāt mikroporu īpatsvars ir salīdzinoši lielāks - kopējā porainība ir līdzīga kā pārējiem paraugiem – 83 % (pēc ASTM C188), bet porainība, kas aprēķināta pēc Micro-XCT uzņēmumiem, ir ievērojami zemāka – 41 %.

4.2. tabula

Fizikālās un mehāniskās īpašības sārnu aktivizētiem materiāliem (AAM)

| Sastāvs | Blīvums,<br>kg/m <sup>3</sup> | Ūdensuzsūce,<br>Wm.% | Atvērtā<br>porainība,<br>% | Kopējā<br>porainība<br>(ASTM<br>C188), % | Spiedes<br>stiprība<br>f <sub>c</sub> , MPa | Lieces<br>stiprība<br>f <sub>m</sub> , MPa | Porainība<br>(Micro-XCT),<br>% |
|---------|-------------------------------|----------------------|----------------------------|--|---|--|--------------------------------|
| MK-A    | 380 ± 12                      | 77 ± 5               | 27 ± 2                     | 86 ± 2                                   | 1,1 ± 0,2                                   | 0,2 ± 0,1                                  | 53                             |
| MK-A-G  | 420 ± 15                      | 68 ± 3               | 30 ± 3                     | 84 ± 2                                   | 1,4 ± 0,2                                   | 0,3 ± 0,1                                  | 53                             |
| MK-A-S  | 470 ± 13                      | 63 ± 2               | 30 ± 2                     | 83 ± 2                                   | 2,0 ± 0,2                                   | 0,9 ± 0,1                                  | 41                             |

Ar “Avizo Fire 3D” attēla analīzes programmu tika veikta trīsdimensionāla poru struktūras rekonstrukcija AAM paraugiem MK-A, MK-A-G un MK-A-S, kā arī tika noteikta kopējā porainība (4.2., 4.3. tabula) un poru izmēru sadalījums paraugos (8.5. att.).



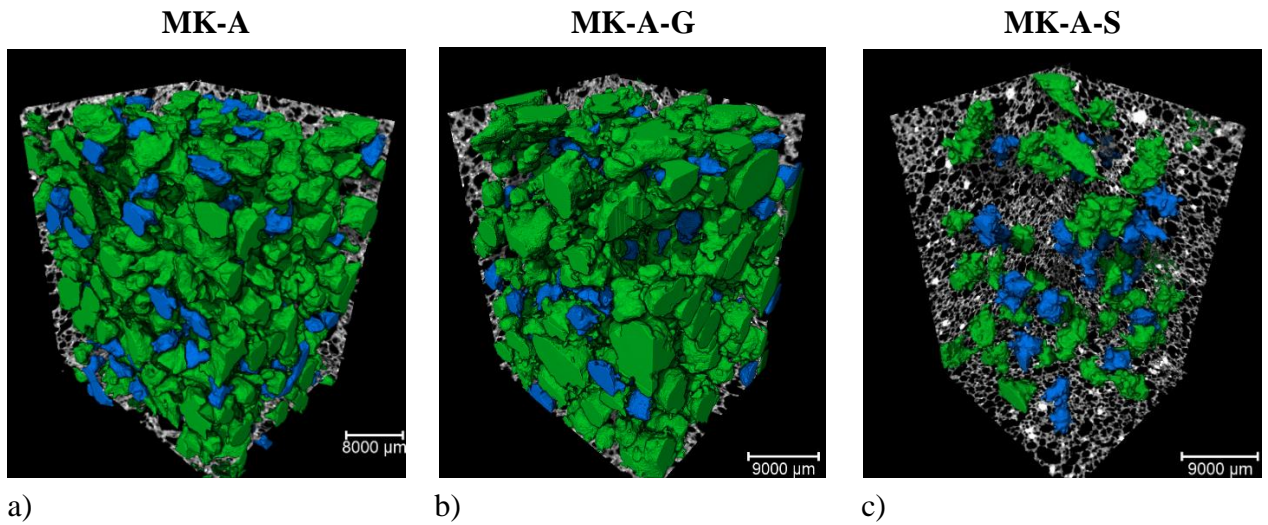
4.5. att. Micro-XCT 3D skati MK-A, MK-A-G un MK-A-S paraugiem.

Vissīkporainākā un homogēnākā poru struktūra ir paraugiem MK-A-S, kas izgatavoti ar GGBS piedevu.

4.3. tabula

Poru tilpums MK-A, MK-A-G un MK-A-S paraugiem (noteikts ar Micro-XCT,  $\mu\text{m}^3$ )

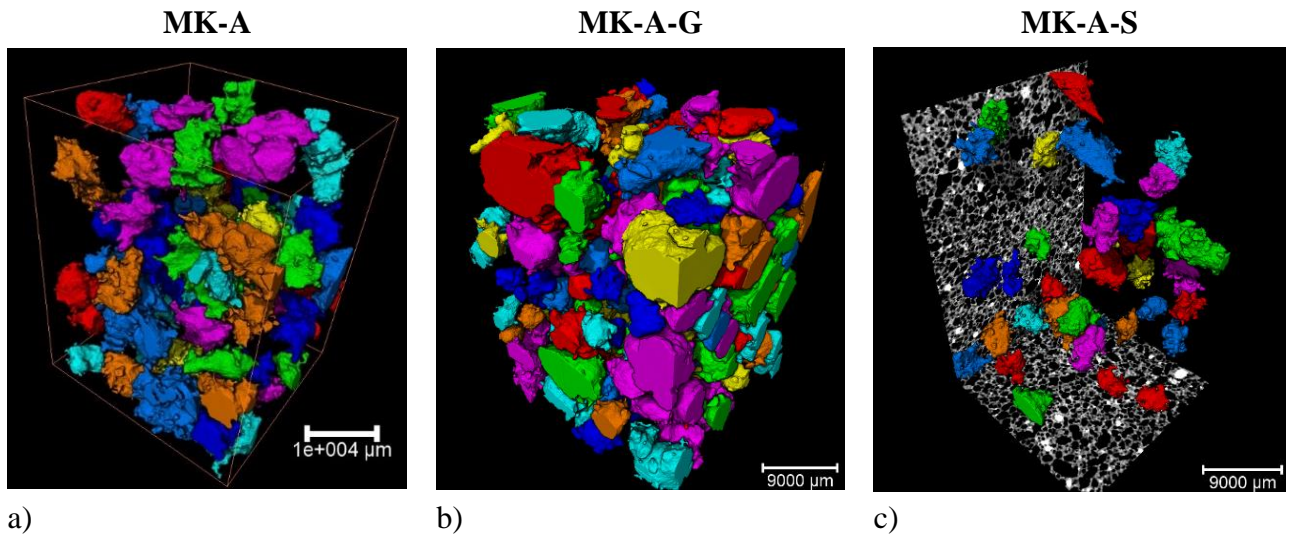
| Tilpums ( $\mu\text{m}^3$ )     | <b>MK-A</b>           |         | <b>MK-A-G</b>         |         | <b>MK-A-S</b>         |         |
|---------------------------------|-----------------------|---------|-----------------------|---------|-----------------------|---------|
| Pētītā parauga tilpums          | $2,51 \times 10^{13}$ | 100 %   | $2,45 \times 10^{13}$ | 100 %   | $2,56 \times 10^{13}$ | 100 %   |
| Poru kopējais tilpums materiālā | $1,31 \times 10^{13}$ | 52,22 % | $1,29 \times 10^{13}$ | 52,76 % | $1,05 \times 10^{13}$ | 41,16 % |
| Matricas tilpums                | $1,2 \times 10^{13}$  | 47,78 % | $1,16 \times 10^{13}$ | 47,24 % | $1,51 \times 10^{13}$ | 58,84 % |



4.7. att. Makrostruktūra un 3D modeļi AAM paraugiem MK-A, MK-A-G un MK-A-S.

4.7. attēlā ir iekrāsotas poras divās krāsās - poras ar poru tilpumu robežās no  $7 \times 10^9$  līdz  $9 \times 10^9 \mu\text{m}^3$  ir iekrāsotas zilā krāsā, bet zaļā krāsā – poras ar poru tilpumu robežās no  $9 \times 10^9 \mu\text{m}^3$  līdz: MK-A paraugiem šo lielo poru kopējais tilpums sastāda  $1,2 \times 10^{11} \mu\text{m}^3$ , paraugiem MK-A-G –  $1 \times 10^{11} \mu\text{m}^3$ , bet savukārt, paraugiem, MK-A-S līdz  $3 \times 10^{10} \mu\text{m}^3$ .

Izmantojot “Avizo Fire 3D” programmu ir iespējams izdalīt (iekrāsot) poras ar iepriekš definētiem izmēriem un atspoguļot to atrašanās vietu paraugā (4.6., 4.7. att.).



4.6. att. Makrostruktūra un 3D modeļi AAM paraugiem a) MK-A, b) MK-A-G un c) MK-A-S.

4.6. attēlā ir redzamas poras, kuras ir lielākas par  $\geq 5000 \mu\text{m}$ : paraugiem MK-A (4.6.a att.) poras, kuras ir lielākas par  $5000 \mu\text{m}$  sastāda 24,6 %, savukārt, paraugiem MK-A-G – 22,5 % (4.6.b att.), bet MK-A-S tikai 1,8 % (4.6.c att.).

4.4. tabula

Poru izmēru sadalījums AAM paraugiem MK-A, MK-A-G un MK-A-S, noteikts ar rentgenstaru mikro-datortomogrāfu (Micro-XCT, %)

| Sastāvs | $\leq 100 \mu\text{m}$ | 100–250 $\mu\text{m}$ | 250–500 $\mu\text{m}$ | 500–1000 $\mu\text{m}$ | 1000–5000 $\mu\text{m}$ | $\geq 5000 \mu\text{m}$ |
|---------|------------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|
| MK-A    | 0                      | 0,4                   | 1,1                   | 1,6                    | 72,3                    | 24,6                    |
| MK-A-G  | 0                      | 0,3                   | 0,8                   | 1,8                    | 74,6                    | 22,5                    |
| MK-A-S  | 0                      | 0,9                   | 2,7                   | 5,4                    | 89,1                    | 1,8                     |

Tika konstatēts, ka iegūtajiem sārmu aktivizētajiem materiālu paraugiem, dominējošais poru lielums ir robežās no 1000 – 5000  $\mu\text{m}$  (4.4. tabula). Poras ar izmēriem robežās no 1000 – 5000  $\mu\text{m}$ : paraugiem MK-A ir ~72 %, paraugiem MK-A-G - ~75 %, un paraugiem MK-A-S - ~89 %.

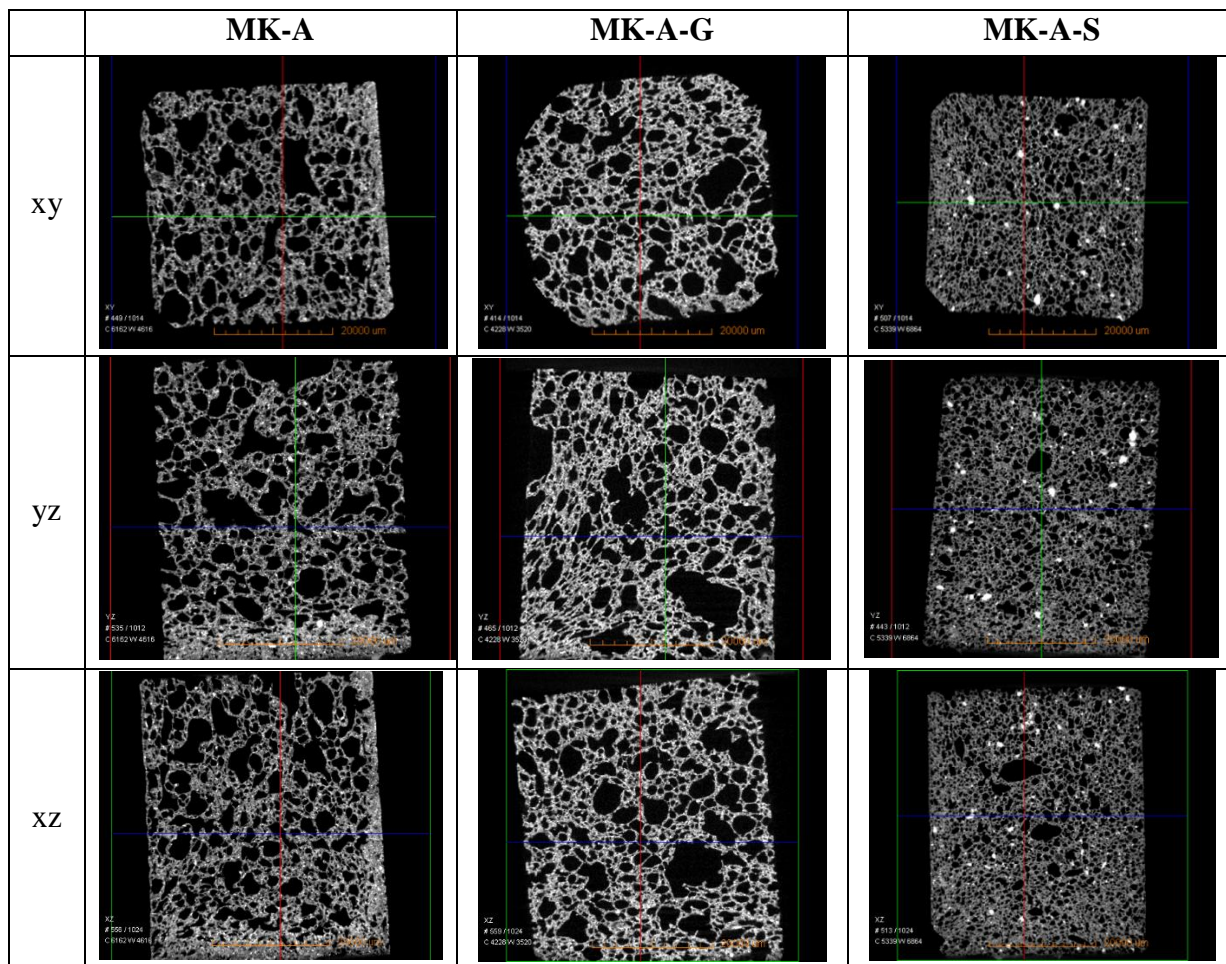
Ar “*Avizo Fire 3D*” programmu noteikts matricas tilpums, kopējais poru tilpums un procentuālais daudzums, iegūtie rezultāti ir doti 4.3. un 4.4. tabulā. Pēc iegūtajiem datiem vislielākā porainība ir paraugiem MK-A un MK-A-G, kopumā ~53 % (4.5. tabula). Mazākā kopējā porainība ir paraugiem MK-A-S – aptuveni 41 %. GGBS piedevas ietekmē, paraugos MK-A-S poras ir vienmērīgi veidotas un homogēni izkārtotas materiālā.

4.5. tabula

Sārmu aktivizētu materiālu MK-A, MK-A-G un MK-A-S porainība aprēķināta pēc Micro-XCT un ASTM C188, %

|                                     | MK-A | MK-A-G | MK-A-S |
|-------------------------------------|------|--------|--------|
| Kopējā porainība (pēc Micro-XCT), % | 53   | 53     | 41     |
| Kopējā porainība (ASTM C188), %     | 86   | 84     | 83     |



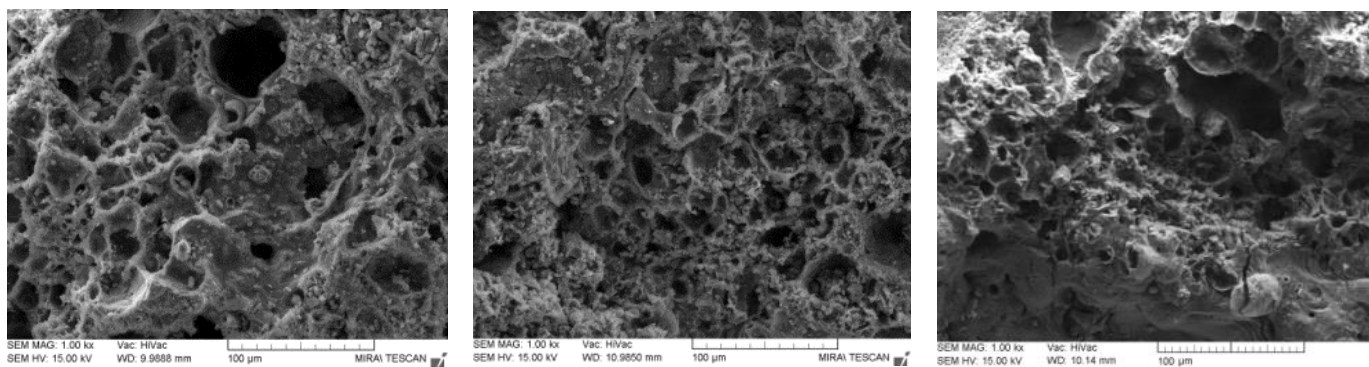


4.8. att. Makrostruktūra un 3D modeļi AAM paraugiem MK-A, MK-A-G un MK-A-S.

Kā redzams 4.4. tabulā un 4.8. att., no “Avizo Fire 3D” programmas iegūtajos datos, paraugiem MK-A un MK-A-G ir procentuāli daudz poru ar izmēru, kas atbilst  $\geq 5000 \mu\text{m}$  (MK-A - ~25 %, un MK-A-G - ~23 %). Visos paraugos poras, kas mazākas par  $250 \mu\text{m}$ , nepārsniedz 1 %. Poru struktūra paraugiem MK-A un MK-A-G nav homogēna un ir novērojamas mazāko poru apvienošanās lielākās porās. Tomēr arī šīs lielās poras ir samērā vienmērīgi izkārtotās materiāla tilpumā. Paraugu MK-A-S struktūra ir salīdzinoši viendabīga un homogēna (4.8. att.).

“Avizo Fire 3D” programmas izšķirtspēja ir samērā ierobežota un tādēļ ir izskaidrojama rezultātu (porainības) atšķirība, izmantojot divas metodes: ASTM C188 un rentgenstaru mikrodatorotomogrāfiju (Micro-XCT) (4.4. tabula).

Ar SEM uzņemtajās mikrofotogrāfijās (4.9., 4.10. att.) var redzēt mikroporas, kas ir mazākas par dažiem mikrometriem. Pēc SEM analīzes var konstatēt, ka materiāls satur maza izmēra poras ( $< 48 \mu\text{m}$ ), tas izskaidro to, ka mikro – datorotomogrāfijas (Micro-XCT) pētījumos iegūtie dati par parauga porainību neatbilst datiem, kas iegūti pēc ASTM C188. Tādēļ “Avizo Fire 3D” programmas iegūtie rezultāti var tikt pielietoti makroporu identifikācijai paraugos, savukārt, uzrādītā starpība starp kopējo porainību aprēķinātu pēc ASTM C188 un porainību noteiktu ar “Avizo Fire 3D” programmu var tikt attiecināta uz mikroporām un kapilārajam porām.



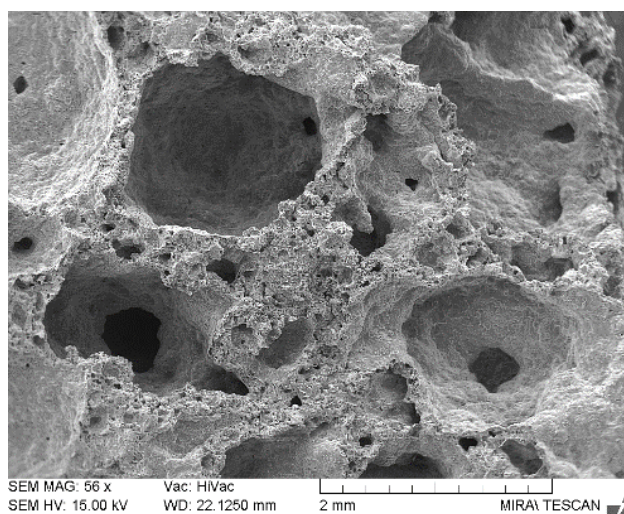
a)

b)

c)

4.9. att. SEM mikrofotogrāfijas sārnu aktivizētajiem materiāliem: (a) MK-A; (b) MK-A-G; (c) MK-A-S, palielinājums 1000 ×.

Mehāniskās īpašības, materiāla blīvumu un poru struktūras raksturlielumus pētītajiem materiāliem ietekmē sastāva kompozīcija un pievienotās piedevas veids. Piedevas ietekmē poru struktūras veidošanās procesu un sacietējuša materiāla porainību. Savukārt būtiska ietekme uz materiāla mehāniskajām īpašībām ir poru izmēru viendabībai (4.9. att.) un dominējošo poru izmēram (4.10. att.).



4.10. att. SEM mikrofotogrāfija ar poru struktūru paraugam MK-A-S, palielinājums 56 ×.

Paraugi tika termiski apstrādāti 800 °C temperatūrā ar karsēšanas ātrumu 5 °C/min un izturēti 3 stundas maksimālā temperatūrā, un tad brīvā režīmā atdzesēti. Pēc termiskās apstrādes visiem paraugiem tika novērotas destrukcijas pazīmes un mikroplaisu veidošanās. Fizikālās īpašības (blīvums, porainība un ūdensuzsūce) paraugiem būtiski nemainās, Savukārt mikroplaisu rezultātā ievērojami samazinājās mehāniskās īpašības (apm. par 50 %), piem., spiedes stiprība paraugiem MK-A-S samazinājās no 2,0 MPa līdz 0,9 MPa, bet lieces stiprība no 0,9 MPa līdz 0,3 MPa (4.6. tabula). Līdzīga tendence tika novērota arī MK-A un MK-A-G paraugiem.

Fizikālās un mehāniskās īpašības sārnu aktivizētajiem materiāliem (paraugi termiski apstrādāti 800°C temperatūrā).

| Sastāvs | Blīvums,<br>kg/m <sup>3</sup> | Ūdensuzsūce,<br>Wm.% | Atvērtā<br>porainība,<br>% | Kopējā<br>porainība<br>(ASTM<br>C188), % | Spiedes<br>stiprība<br>f <sub>c</sub> , MPa | Lieces<br>stiprība<br>f <sub>m</sub> , MPa |
|---------|-------------------------------|----------------------|----------------------------|--|---|--|
| MK-A    | 370 ± 11                      | 85 ± 6               | 41 ± 3                     | 92 ± 2                                   | 0,56 ± 0,1                                  | 0,1 ± 0                                    |
| MK-A-G  | 406 ± 10                      | 74 ± 4               | 33 ± 2                     | 89 ± 3                                   | 0,72 ± 0,1                                  | 0,1 ± 0                                    |
| MK-A-S  | 453 ± 12                      | 66 ± 2               | 36 ± 2                     | 84 ± 2                                   | 0,9 ± 0,1                                   | 0,3 ± 0,1                                  |

### Secinājumi

Pētījuma rezultātā iegūti poraini sārnu aktivizēti materiāli (AAM) uz metakaolīna bāzes. Ķīmisko reakciju starp sārnu aktivizācijas šķīdumu un ASRW, kas satur alumīnija nitrīdu (AlN) raksturo eksotermiska reakcija, kuras procesā rodas amonjaks, kas veido sārnu aktivizēto materiālu poraino struktūru.

Pievienotās granulēto sārņu (GGBS) un stikla (LSG) piedevas būtiski ietekmē AAM poru struktūras veidošanās procesu un porainību, kā arī mehāniskās un fizikālās īpašības. Kopējā porainība AAM paraugiem ir robežās no 83–86 % (pēc ASTM C188) un pēc Micro-XCT robežās no 41–53 %. Tika konstatēts, ka AAM poru struktūras pētījumos iegūtie rezultāti var būtiski atšķirties atkarībā no izvēlētas pētīšanas metodes. Atšķirīgie kopējās porainības rezultāti pētītajiem paraugiem, kas noteikti pēc ASTM C188 un pēc rentgenstaru mikrodatorotomogrāfijas metodes, ir izskaidrojami ar to, ka izmantotās rentgenstaru mikrodatorotomogrāfijas metodes izšķirtspēja ir mazāka par 48 μm, bet materiāla struktūrā, atbilstoši SEM pētījumiem, var konstatēt ievērojamu poru daudzumu, kuru izmēri ir mazāki par 48 μm. Tādēļ iegūtos porainības rezultātus ar “Avizo Fire 3D” programmu var attiecināt uz porām ar izmēriem > 48 μm, savukārt, starpību starp kopējo porainību aprēķinātu ar Le Šateljē kolbu un porainību noteiktu ar “Avizo Fire 3D” var uzskatīt par porainību, kuru veido mikro un kapilārās poras.

Atbilstoši veiktajiem pētījumiem var secināt, ka materiāla mehāniskās īpašības var nedaudz paaugstināt, ja sārnu aktivizētiem materiāliem pievieno stikla piedevu (paraugi MK-A-G) – lieces pretestību paaugstina par 1,5 reizēm, spiedes pretestību – 1,2 reizēm. Savukārt granulēto sārņu piedeva būtiski paaugstina sārnu aktivizēto materiālu mehāniskās īpašības (lieces pretestību 4,5 reizes, spiedes pretestību – 2 reizes).

Pēc paraugu termiskās apstrādes 800 °C temperatūrā visiem paraugiem tika novērotas destruktijas pazīmes un mikroplaisu veidošanās, kā rezultātā ievērojami samazinājās paraugu mehāniskās īpašības (apm. par 50 %), piem., spiedes stiprība paraugiem MK-A-S samazinājās no 2,0 MPa līdz 0,9 MPa, bet lieces stiprība no 0,9 MPa līdz 0,3 MPa (4.6. tabula). Līdzīga tendence tika novērota arī MK-A un MK-A-G paraugiem

## 4.2. Poraini sārnu aktivizēti materiāli un alumosilikātu kompozītmateriāli, kas iegūti uz metakaolīna bāzes: stikla piedevas un kvarca pildvielas ietekme uz karstumturības īpašībām

**Pētījuma mērķis:** Noskaidrot sārnu aktivizēto materiālu, kas izgatavoti uz metakaolīna bāzes un ar stikla atkritummateriālu (LSG) piedevu, noturību dažādās temperatūrās. Papildināt kompozīciju ar kvarca pildvielu un noskaidrot sārnu aktivizēto kompozītmateriālu noturību dažādās temperatūrās.

Atbilstoši iepriekš veiktajiem pētījumiem konstatēts, ka granulēto sārņu piedeva būtiski paaugstina sārnu aktivizēto materiālu mehāniskās īpašības (lieces pretestību 4,5 reizes, spiedes pretestību – 2 reizes), bet stikla piedeva – lieces pretestību paaugstina 1,5 reizes, spiedes pretestību – 1,2 reizes. Tomēr GGBS turpmākiem pētījumiem netika izmantots, jo sārnu aktivizācijas procesa laikā izdalījās savienojumi, kas var nelabvēlīgi ietekmēt cilvēka veselību. Līdz ar to turpmākiem pētījumiem tika izmantota stikla piedeva, kura nedaudz paaugstina sārnu aktivizēto materiālu mehāniskās īpašības, bet nav zināma tās ietekme uz sārnu aktivizēto materiālu karstumturības īpašībām.

Pētījums iedalīts divās daļās: pirmā daļa saistīta ar sārnu aktivizēto materiālu karstumturības pētījumiem atkarībā no LSG daudzuma kompozīcijā (paraugu sērija apzīmēta (AAM)), otrajā daļā novērtēta kvarca pildvielas daudzuma ietekme uz sārnu aktivizēto kompozītmateriālu (ASC) karstumturību.

Lai gan kvarca pildvielu īsti nevar uzskatīt par karstumturīgu pildvielu, zinātniskajā literatūrā ir aprakstīti pētījumi, kas pierāda to, ka kvarca pildviela var paaugstināt sārnu aktivizēto materiālu noturību paaugstinātas temperatūras apstākļos, piem., zinātnieka *Kamesu* pētnieciskais darbs par kvarca pildvielu pozitīvo ietekmi uz sārnu aktivizētu materiālu karstumturību. *Kamesu et al.* izgatavoja sārnu aktivizētus kompozītmateriālus uz metakaolīna bāzes aktivizējot tos ar KOH šķīdumu un kā pildvielu izmantojot smalkās kvarca smiltis (no 100  $\mu\text{m}$  līdz 1 mm) vai  $\alpha$ -alumīnija oksīdu (0,1–100  $\mu\text{m}$ ) un izvērtēja šo iegūto kompozītmateriālu karstumturības īpašības<sup>262</sup>. References sastāvs, kura izgatavošanā tika izmantots ar KOH aktivizēts metakaolīns, 1000 °C grādu temperatūrā sasniedza 17 % rukumu, savukārt, references sastāvam pievienojot alumīnija oksīdu – rukums samazinājās līdz 12 %, taču, pievienojot kvarca pildvielu – līdz 13 %. Pievienojot iepriekš minētās pildvielas, materiāla maksimāla saķepšanas temperatūra tika paaugstināta no 1000 °C (references sastāvam) līdz 1150 °C un 1200 °C (attiecīgi ar  $\alpha$ -kvarca un alumīnija oksīda pildvielām).

Šī iemesla dēļ disertācijas darba pētījumā tika izgatavota otra paraugu sērija - sārnu aktivizētie alumosilikātu kompozītmateriāli (ASC), lai pārbaudītu kvarca pildvielas ietekmi uz karstumturības īpašībām un potenciāli samazinātu materiāla rukumu augsttemperatūras apstākļos.

### Paraugu izgatavošana

Sārnu aktivizēto materiālu izgatavošanai izmantoti metakaolīnu saturoši ražošanas atkritumi (MKw) un stikla atkritummateriāli (LSG). Sārnu aktivizēto materiālu porainās

struktūras iegūšanai izmantoti alumīnija metāllūžņu pārstrādes atkritumi (ASRW). Kā pildviela sārmu aktivizēto alumosilikātu kompozītmateriālu (ASC) iegūšanai izmantotas kvarca pildvielas (Q). Par aktivizācijas šķīdumu sārmu aktivizēto materiālu iegūšanai izmantots komerciāli izgatavots nātrija silīcija šķīdums ar silikāta moduli  $M_s = 3,22$ , kas modificēts ar NaOH (tīrības pakāpe 99 %). Rezultātā iegūts aktivizācijas šķīdums ar silikāta moduli  $M_s = 1,67$ .

Izmantoto izejmateriālu apraksts ir dots Eksperimentālās daļas 3. nodaļā “Pētījumos izmantoto izejmateriālu apraksts”.

Tika izgatavotas divas paraugu sērijas: sastāvi bez kvarca pildvielas – AAM un sastāvi ar kvarca pildvielu – ASC (4.7. tabula). Pēc izejvielu sajaukšanas, izgatavotā svaigā pasta formēta veidņos ar izmēriem 40 mm × 40 mm × 160 mm un cietināta 80 °C temperatūrā 24 stundas. Pēc 24 stundu cietināšanas 80 °C temperatūrā paraugi tika atveidnoti un uzglabāti istabas temperatūrā līdz turpmākām pārbaudēm.

Lai pārbaudītu AAM un ASC mehāniskās īpašības pēc termiskās apstrādes, paraugi tika karsēti 800, 900, 1000 un 1100 °C temperatūrās ar karsēšanas ātrumu 5 °C/min un izturēti 3 stundas maksimālā temperatūrā, un tad brīvā režīmā atdzesēti.

4.7. tabula

AAM un ASC sastāvi, masas attiecības (w%)

| Sastāvi      | MKw | ASRW | LSG | Q | Cietvielu sastāvdaļu un nātrija silikāta šķīduma attiecība |
|--------------|-----|------|-----|---|--|
| A10-A1-G0    | 1   | 1    | 0   | 0 | 0,7  |
| A10-A1-G0.5  | 1   | 1    | 0,5 | 0 | 0,7  |
| A10-A1-G1    | 1   | 1    | 1   | 0 | 0,7  |
| A10-A1-G0-Q3 | 1   | 1    | 0   | 3 | 0,7  |
| A10-A1-G0-Q5 | 1   | 1    | 0   | 5 | 0,7  |
| A10-A1-G1-Q3 | 1   | 1    | 1   | 3 | 0,7  |
| A10-A1-G1-Q5 | 1   | 1    | 1   | 5 | 0,7  |

#### Iegūto datu analīze (paraugi bez pildvielām, AAM)

Izgatavoto AAM paraugu blīvuma izmaiņas pēc termiskās apstrādes dažādās temperatūrās ir dotas 4.8. tabulā.

Paraugu A10-A1-G0 (bez stikla piedevas) blīvums ir 340 kg/m<sup>3</sup>. Pēc paraugu termiskās apstrādes 800 °C temperatūrā, ir novērojami masas zudumi, kas sastāda 14,8 % (4.8. tabula), bet paraugu blīvums samazinās līdz 330 kg/m<sup>3</sup>. Paaugstinot termiskās apstrādes temperatūru līdz 900 °C, masas zudumi ir 14,4 %, bet blīvums ir nemainīgs – 330 kg/m<sup>3</sup>. Pēc termiskās apstrādes 1000 °C un 1100 °C temperatūrās masas zudumi sastāda attiecīgi 13,6 % un 12,8 %, taču paraugu blīvums ir ievērojami samazinājies – no 340 līdz 320 kg/m<sup>3</sup>.

Paraugu A10-A1-G0,5 (ar stikla piedevu) pārbaužu rezultāti pēc to termiskās apstrādes 800 °C un 900 °C temperatūrās, praktiski ir analogi – masas izmaiņas sastāda 14,4 % un 14,8 %, bet blīvuma izmaiņas ir mērījumu kļūdu robežās. Masas zudumi palielinās līdz 15,3 %, ja paraugi termiski tiek apstrādāti 1000 °C temperatūrā, bet blīvums pēc apstrādes samazinās no 323 kg/m<sup>3</sup> līdz 304 kg/m<sup>3</sup>. Paaugstinot termiskās apstrādes temperatūru līdz 1100 °C, masas samazinājums ir 14,9 %, bet blīvums mainās no 323 un 311 kg/m<sup>3</sup>.

Paraugiem A10-A1-G1 (ar paaugstinātu stikla piedevas daudzumu) masas izmaiņas pēc termiskās apstrādes temperatūras amplitūdā no 800–1000 °C ir no 13,7 % līdz 14,2 %, bet paraugu blīvums faktiski nemainās – attiecīgi 300 kg/m<sup>3</sup> un 310 kg/m<sup>3</sup>. Paraugiem pēc termiskās apstrādes 1000 °C temperatūrā blīvums palielinās no 330 uz 340 kg/m<sup>3</sup>. Savukārt, vislielākais blīvuma samazinājums konstatēts pēc paraugu termiskās apstrādes 1100 °C temperatūrā – no 328 kg/m<sup>3</sup> uz 300 kg/m<sup>3</sup>.

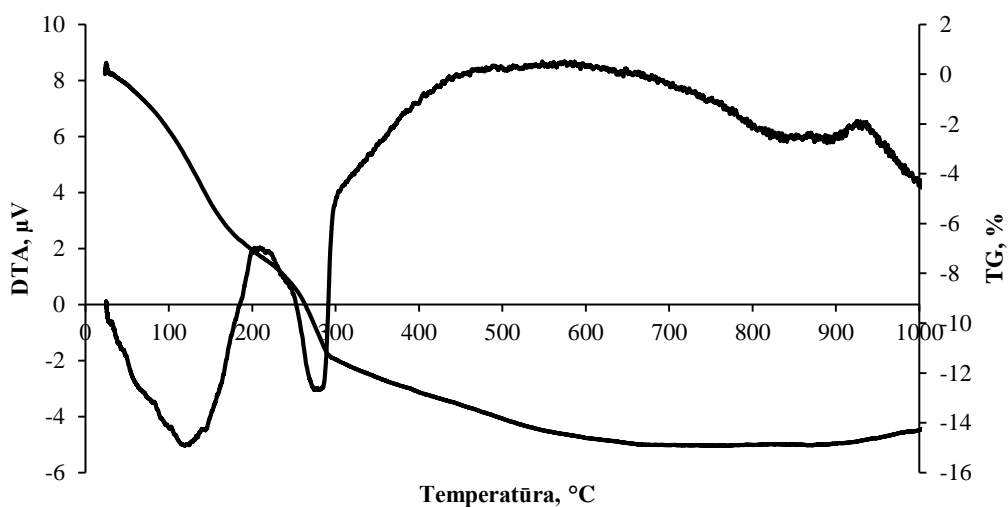
4.8. tabula

AAM sastāvi un to fizikālās īpašības pirms un pēc termiskās apstrādes

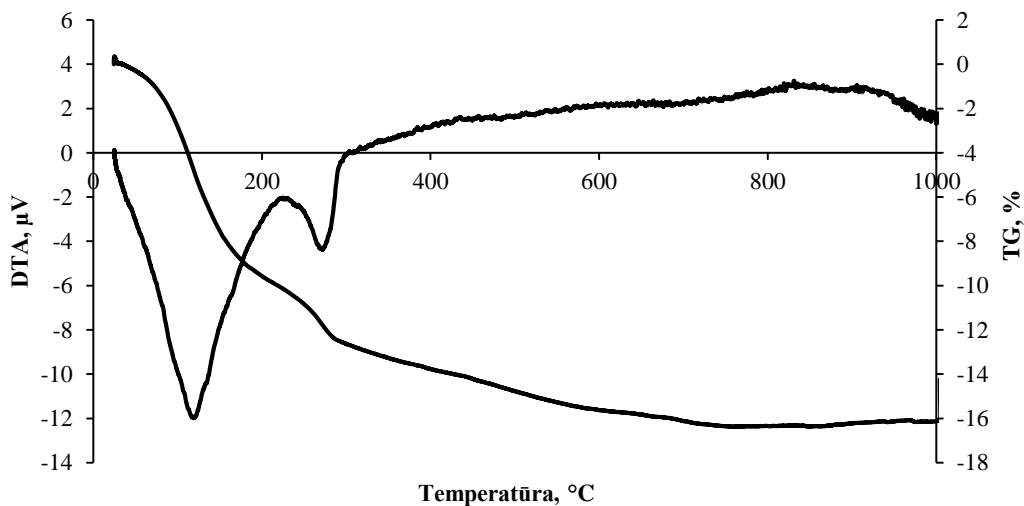
| Sastāvs     | Karsēšanas temperatūra, °C | Masas izmaiņas pēc karsēšanas, % | Blīvums pirms karsēšanas, kg/m <sup>3</sup> | Blīvums pēc karsēšanas, kg/m <sup>3</sup> |
|-------------|----------------------------|----------------------------------|---|---|
| A10-A1-G0   | 800                        | –14,8                            | 340 ± 11                                    | 330 ± 10                                  |
|             | 900                        | –14,4                            | 340 ± 12                                    | 330 ± 10                                  |
|             | 1000                       | –13,6                            | 340 ± 10                                    | 320 ± 9                                   |
|             | 1100                       | –12,8                            | 340 ± 11                                    | 340 ± 12                                  |
| A10-A1-G0,5 | 800                        | –14,5                            | 324 ± 9                                     | 320 ± 11                                  |
|             | 900                        | –14,3                            | 324 ± 10                                    | 320 ± 12                                  |
|             | 1000                       | –15,3                            | 323 ± 11                                    | 304 ± 9                                   |
|             | 1100                       | –14,9                            | 323 ± 10                                    | 311 ± 10                                  |
| A10-A1-G1   | 800                        | –14,0                            | 300 ± 11                                    | 300 ± 12                                  |
|             | 900                        | –14,2                            | 310 ± 11                                    | 310 ± 11                                  |
|             | 1000                       | –13,7                            | 330 ± 13                                    | 340 ± 13                                  |
|             | 1100                       | –13,9                            | 328 ± 12                                    | 300 ± 10                                  |



Paraugiem ar stikla piedevu (A10-A1-G1) un bez stikla piedevas (A10-A1-G0) tika veikti DTA un TG testi, lai izskaidrotu dimensiju izmaiņas karsēšanas procesā (4.11., 4.12. att.). Endotermisks efekts, kas tiek konstatēts karsēšanas sākotnējā posmā ar maksimumu 110 °C temperatūrā tiek izskaidrots ar mehāniski saistītā ūdens iztvaikošanu no materiāla struktūras un  $\text{Si}(\text{OH})_4$  gēla dehidratizēšanos. Temperatūras intervālā no 90 līdz 130 °C intensīvi izdalās ūdens no nātrija hidroksīda šķīduma, kas tika izmantots kā aktivizācijas šķīdums sārmu aktivizētu saistvielu iegūšanai, bet nepiedalījās polimerizācijas procesos. TG līkne apstiprina 4.8. tabulā atspoguļotos rezultātus – pētītajiem paraugiem masas samazinājums neatkarīgi no maksimālās termiskās apstrādes temperatūras nepārsniedz 15 %.



4.11. att. Paraugu A10-A1-G0 DTA un TG termogrammas.



4.12. att. Paraugu A10-A1-G1 DTA un TG termogrammas.

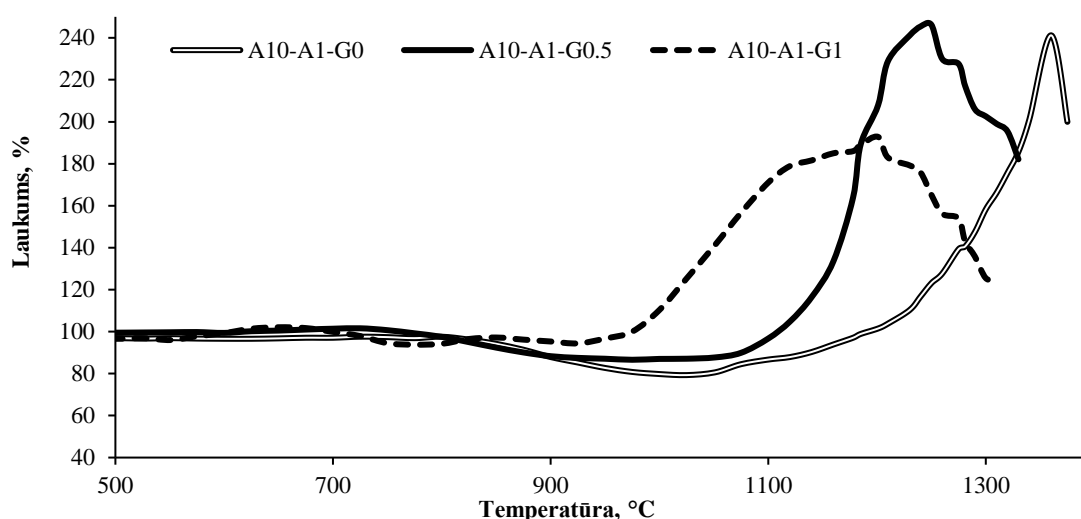
Saskaņā ar XRD difrakcijas ainu alumīnija metāllūžņu pārstrādes atkritumu sastāvā ir konstatēts gan alumīnija hidroksīds, gan alumīnija nitrīts, kas reaģējot ar ūdens tvaikiem temperatūras intervālā no 120 līdz 150 °C var veidot  $\text{Al}(\text{OH})_3$  un  $\text{NH}_3$ . Endotermisks efekts, kas

ir konstatēts temperatūras intervālā 220 °C līdz 280 °C tiek saistīts ar  $\text{Al}(\text{OH})_3$  sadalīšanos (4.11., 4.12. att.). Endotermiska efekta intensitāte ir proporcionāla ASRW proporcionālajam daudzumam katrā no pētītajām kompozīcijām.

Tā kā paraugā A10-A1-G0 proporcionāli vairāk ir MKw, tad arī 4.11. att. ir konstatējams proporcionāli izteiktāks eksotermisks efekts (temperatūras intervālā no 300–800 °C), kas saistīts ar  $\text{Si}(\text{OH})_4$  gēla pārstrukturizēšanos.  $\text{Si}(\text{OH})_4$  gēls veidojas sārnu aktivizācijas rezultātā, reaģējot aktivizācijas šķīdumam ar MKw sastāvā esošajiem amorfajiem savienojumiem.

Abi eksotermiskie efekti, kas ir konstatējami temperatūras intervālā 800–900 °C raksturo jaunu minerālu rašanos. Iespējams, ka 800 °C temperatūrā daļa no  $\text{Al}(\text{OH})_3$  un metāliskais Al reaģē ar NaOH un veido jaunus minerālus, piemēram,  $\text{NaAlOH}_4$ , bet 900 °C temperatūrā – albītu ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ). Nelielais endotermiskais efekts 573 °C temperatūrā tiek sasaistīts ar kvarca modifikācijas maiņu no  $\alpha$ - $\text{SiO}_2$  uz  $\beta$ - $\text{SiO}_2$ .

Saskaņā ar iegūtajiem augsttemperatūras mikroskopijas datiem (HTOM), pēc A10-A1-G0 termiskās apstrādes 600 °C temperatūrā ir konstatējums paraugu rukums ir 3,4 % apmērā, 700 °C temperatūrā – 2,9 % un 800 °C temperatūrā – 2,5 % (4.13. att. un 4.9. tabula).



4.13. att. Augsttemperatūras mikroskopijas līknes: relatīvā laukuma maiņa AAM karsēšanas laikā.

Būtiskas paraugu dimensiju izmaiņas (rukums) ir novērojams temperatūras intervālā no 800 °C līdz 1000 °C, kad paraugu virsmas laukums samazinās vidēji par 20 % no sākotnējā laukuma. Temperatūras intervālā no 950 °C līdz 1300 °C materiāls uzpūšas un pēc tam sāk kust (4.9. tabula).

Paraugiem A10-A1-G0,5 konstatētais rukums 600 °C temperatūrā ir 0,7 %, 700 °C temperatūrā paraugs nedaudz uzpūšas par 1,4 %, bet 800 °C temperatūrā atkal sarūk un rukums sastāda 2,5 % (4.13. att., 4.10. tabula). Temperatūras diapazonā no 900–1080 °C, materiāls neuzrāda nekādas vizuālas izmaiņas, un rukums saglabājas stabils (10 % no kopējā laukuma). Sasniedzot temperatūru virs 1080 °C grādiem, materiāls uzpūšas un vēlāk sāk kust.

Paragi A10-A1-G1 sasniedz 0,7 % rukumu 600 °C temperatūrā, 0,1 % rukumu – 700 °C un 5,8 % rukumu – 800 °C temperatūrā. Paaugstinot temperatūru no 800 °C līdz 860 °C ir



novērojams, ka materiāls uzpūšas par 20 %. Temperatūras intervālā no 860 °C līdz 950 °C grādiem, materiāla virsmas laukums samazinās aptuveni par 15 % no kopējā virsmas laukuma un paaugstinot termiskās apstrādes temperatūru līdz 950-1050 °C, materiāls uzpūšas un pēc tam izkūst.

Pētījumu rezultātā tika noskaidrots, ka stikla piedeva (LSG) ietekmē sārmu aktivizēto materiālu karstumturības īpašības. Paraugiem A10-A1-G0 tika konstatēts 5 % liels relatīvās virsmas samazinājums, ja temperatūra ir 840 °C, 7,5 % – 868 °C temperatūrā un 10 % – 887 °C temperatūrā, bet 20 % – 985 °C (4.9. tabula). Paaugstinot stikla daudzumu kompozīcijā, materiāla rukums palielinās – paraugi A10-A1-G1 5 % rukuma robežu sasniedz jau 770 °C grādu temperatūrā, bet turpinot paaugstināt temperatūru līdz 1000 °C – rukums nepārsniedz 5 %. Pēc 1000 °C temperatūras sasniegšanas ir novērojama A10-A1-G1 paraugu uzpūšanās. Salīdzinot paraugus ar un bez stikla piedevas, tika secināts, ka stikls veicina palielinātu materiāla rukumu jau salīdzinoši zemākās temperatūrās (4.9., 4.10. tabula).

4.9. tabula

Relatīvā laukuma izmaiņas AAM paraugiem dažādās temperatūrās (noteikts ar HTOM metodi)

| Sastāvs     | Deformācijas temperatūra, °C | Deformāciju amplitūda, °C | Sfēras T, °C | Rukums 5 % | Rukums 7,5 % | Rukums 10 % | Rukums 20 % |
|-------------|------------------------------|---------------------------|--------------|------------|--------------|-------------|-------------|
| A10-A1-G0   | 1196                         | nav definēta              | 1357         | 840        | 868          | 887         | 985         |
| A10-A1-G0,5 | 1169                         | 1169-1349                 | 1272         | 826        | 850          | 878         | –           |
| A10-A1-G1   | 974                          | 974-1286                  | 1174         | 770        | –            | –           | –           |

4.10. tabula

Relatīvā laukuma izmaiņas AAM paraugiem dažādās temperatūrās (noteiktas ar HTOM metodi)

| Sastāvs     | Rukums 600 °C | Rukums 700 °C | Rukums 800 °C | Rukums 900 °C | Rukums 1000 °C |
|-------------|---------------|---------------|---------------|---------------|----------------|
| A10-A1-G0   | 3,4           | 2,9           | 2,5           | 11,7          | 20,2           |
| A10-A1-G0,5 | 0,7           | + 1,4*        | 2,5           | 11,7          | 13             |
| A10-A1-G1   | 0,7           | 0,1           | 5,8           | 4,7           | + 10,3*        |

- “+” novērojama parauga uzpūšanās

Masu izmaiņas paraugiem pēc termiskās apstrādes (4.10. tabula) atbilst datiem, kas iegūti ar DTA/TG (4.11., 4.12. att.) un HTOM (4.13. att.).

### Iegūto datu analīze (paraugi ar pildvielām, ASC)

Tika izvēlētas divas AAM kompozīcijas (A10-A1-G0 un A10-A1-G1), kuras tika papildinātas ar kvarca pildvielām (Q) (4.7. tabula). Tā rezultātā iegūti sārnu aktivizēti alumosilikātu kompozītmateriāli (ASC) tālākiem pētījumiem. Tika izvērtēta kvarca pildvielas ietekme uz ASC fizikālajām un mehāniskajām kompozītmateriālu īpašībām.

4.11. tabula

#### Fizikālās un mehāniskās īpašības alumosilikātu kompozītmateriāliem (ASC)

| Sastāvs      | Blīvums,<br>kg/m <sup>3</sup> | Ūdensuzsūce,<br>Wm. % | Atvērtā<br>porainība,<br>% | Kopējā<br>porainība,<br>% | Spiedes<br>stiprība<br>$f_c$ , MPa | Lieces<br>stiprība<br>$f_m$ , MPa |
|--------------|-------------------------------|-----------------------|----------------------------|---------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|
| A10-A1-G0-Q3 | 550 ± 12                      | 52,5 ± 2,8            | 30,9 ± 2,2                 | 75,9 ± 0,6                | 1,6 ± 0,1                          | 0,7 ± 0,14                        |
| A10-A1-G0-Q5 | 550 ± 10                      | 56,3 ± 2,3            | 32,3 ± 1,9                 | 78,3 ± 0,8                | 1,4 ± 0,1                          | 0,5 ± 0,12                        |
| A10-A1-G1-Q3 | 560 ± 14                      | 48,5 ± 3,0            | 27,6 ± 2,0                 | 69,8 ± 0,4                | 1,8 ± 0,1                          | 0,9 ± 0,2                         |
| A10-A1-G1-Q5 | 540 ± 11                      | 50,9 ± 2,4            | 29,8 ± 2,1                 | 72,4 ± 0,5                | 1,7 ± 0,1                          | 0,7 ± 0,15                        |

4.12. tabula

#### Fizikālās un mehāniskās īpašības 800°C termiski apstrādātiem alumosilikātu kompozītmateriāliem (ASC)

| Sastāvs      | Blīvums,<br>kg/m <sup>3</sup> | Ūdensuzsūce,<br>Wm. % | Atvērtā<br>porainība,<br>% | Kopējā<br>porainība,<br>% | Spiedes<br>stiprība<br>$f_c$ , MPa | Lieces<br>stiprība<br>$f_m$ , MPa |
|--------------|-------------------------------|-----------------------|----------------------------|---------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|
| A10-A1-G0-Q3 | 530 ± 14                      | 89 ± 2,0              | 49 ± 2,2                   | 79 ± 1,0                  | 0,7 ± 0,1                          | 0,2 ± 0                           |
| A10-A1-G0-Q5 | 520 ± 9                       | 31 ± 1,9              | 35 ± 2,1                   | 68 ± 0,9                  | 1,8 ± 0,1                          | 1,5 ± 0,1                         |
| A10-A1-G1-Q3 | 540 ± 13                      | 19 ± 2,1              | 16 ± 2,2                   | 69 ± 0,9                  | 2,3 ± 0,1                          | 1,7 ± 0,2                         |
| A10-A1-G1-Q5 | 400 ± 11                      | 17 ± 2,0              | 13 ± 1,9                   | 71 ± 0,7                  | 1,95 ± 0,2                         | 1,2 ± 0,1                         |

Pirmā kompozītmateriālu grupa bija veidota bez stikla piedevas ar 3 (A10-A1-G0-Q3) un 5 (A10-A1-G0-Q5) daļām kvarca pildvielu.

Uz MKw bāzes veidotam kompozītmateriālam A10-A1-G0-Q3 un A10-A1-G0-Q5 blīvums ir 550 kg/m<sup>3</sup> (4.11. tabula). Savukārt, kompozītmateriālam ar LSG piedevu blīvums ir attiecīgi A10-A1-G1-Q3 – 560 kg/m<sup>3</sup> un A10-A1-G1-Q5 – 540 kg/m<sup>3</sup>. Visaugstākā kopējā porainība ir

paraugiem A10-A1-G0-Q5, kas sastāda 78,3 %, savukārt, paraugiem A10-A1-G0-Q3 kopējā porainība ir 75,9 %.

Paraugiem ar stikla piedevu kopējā porainība un attiecīgi arī materiāla ūdensuzsūce ir mazāka A10-A1-G1-Q3 – 69,8 % un A10-A1-G1-Q5 – 72,4 %. Šiem paraugiem ūdensuzsūce ir zemāka nekā paraugiem bez stikla piedevas un ar kvarca pildvielu attiecīgi A10-A1-G1-Q3 – 48,5 %, A10-A1-G1-Q5 – 50,9 %. Mehāniskās īpašības visiem ASC ir salīdzinoši vienādas (robežās no 1,4-1,8 MPa), savukārt, lieces stiprība - robežās no 0,5–0,9 MPa. Visaugstākā spiedes stiprība tika konstatēta paraugiem A10-A1-G1-Q3 – 1,8 MPa, kā arī šie paraugi uzrādīja visaugstāko lieces stiprību – 0,9 MPa. Vismazākā spiedes stiprība ir paraugiem A10-A1-G0-Q5 – 1,4 MPa, kā arī vismazākā lieces stiprība – 0,5 MPa. Tas ir likumsakarīgi, jo šiem paraugiem ir viszemākais blīvums – 550 kg/m<sup>3</sup> un vislielākā kopējā porainība – 78,3 %.

Visiem ASC paraugiem tika pārbaudīta karstumturība un noteiktas gan mehāniskās, gan fizikālās īpašības pēc termiskās apstrādes 800 °C temperatūrā (4.12. tabula).

Tika novērots, ka paraugiem ar lielu kvarca pildvielas un stikla piedevas īpatsvaru kompozīcijā paaugstinātas temperatūras (800 °C) apstākļos notiek saķepšana, kas ietekmē paraugu ūdensuzsūci (paraugiem A10-A1-G1-Q3 ūdensuzsūce samazinājās no 48,5 % uz 19 %, bet paraugiem A10-A1-G1-Q5 no 50,9 % uz 17 %) un atvērto porainību (A10-A1-G1-Q3 atvērtā porainība samazinājās no 27,6 % līdz 16 %, bet A10-A1-G1-Q5 - no 29,8 % līdz 13 %). Savukārt paraugu saķepšanas rezultātā to mehāniskās īpašības paaugstinājās: spiedes stiprība paraugiem A10-A1-G1-Q3 pieauga no 1,8 MPa līdz 2,3 MPa, lieces stiprība – no 0,9 MPa līdz 1,7 MPa, bet paraugiem A10-A1-G1-Q5 – no 1,7 MPa līdz 1,95 MPa, lieces stiprība no 0,7 MPa līdz 1,2 MPa.

Izmantojot HTOM metodi tika noteikts, ka sārmu aktivizētiem alumosilikāta kompozītmateriāliem (ASC) ar kvarca pildvielu blīvums pēc termiskās apstrādes 800 °C, 900 °C, 1000 °C un 1100 °C temperatūrās ir robežās no 540 kg/m<sup>3</sup> līdz 560 kg/m<sup>3</sup> (4.13. tabula).

Paraugiem A10-A1-G0-Q3 masas zudumi pēc termiskās apstrādes temperatūras diapazonā no 800–1100 °C būtiski nemainījās, sasniedzot 8,2–8,7 %. Paraugu blīvums pēc termiskās apstrādes 800 °C temperatūrā samazinājās no 550 kg/m<sup>3</sup> līdz 530 kg/m<sup>3</sup> (4.13. tabula), bet pēc termiskās apstrādes 900 °C un 1000 °C temperatūrā blīvums palika nemainīgs, salīdzinot ar nekarsētiem paraugiem (560 kg/m<sup>3</sup> un 540 kg/m<sup>3</sup>). Pēc termiskās apstrādes 1100 °C temperatūrā paraugiem A10-A1-G0-Q3 blīvums palielinājās no 520 kg/m<sup>3</sup> līdz 530 kg/m<sup>3</sup>.

Paraugiem A10-A1-G0-Q5 blīvums ir robežās no 550-590 kg/m<sup>3</sup>, masu izmaiņas pēc termiskās apstrādes 800 °C temperatūrā sastāda 12,1 %, bet pēc apstrādes temperatūras diapazonā no 900 līdz 1100 °C masas izmaiņas sastāda no 26,6-27,5 %. Blīvums pēc termiskās apstrādes strauji samazinās no 580-590 kg/m<sup>3</sup> līdz 440-470 kg/m<sup>3</sup> (4.13. tabula).

Paraugiem A10-A1-G1-Q3 blīvums ir robežās no 510-570 kg/m<sup>3</sup>, masas izmaiņas pēc to termiskās apstrādes 800 °C temperatūrā sastāda 18,7 %, bet pēc apstrādes 900, 1000 un 1100 °C temperatūrās masa samazinās par 26,1-27,0 %. Vislielākā blīvuma izmaiņa A10-A1-G1-Q3 paraugiem ir konstatēta pēc termiskās apstrādes 1100 °C temperatūrā, kad blīvums no 540 kg/m<sup>3</sup> samazinās līdz 420 kg/m<sup>3</sup>.

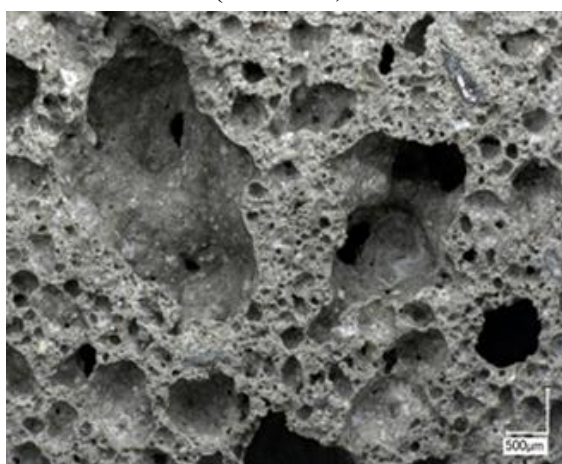
Paraugiem A10-A1-G1-Q5 pēc karsēšanas 800–1100 °C temperatūrā masas izmaiņas ir robežās no 27,1 % līdz 28,4 %. Paraugu blīvums pirms karsēšanas ir robežās no 540 līdz 590 kg/m<sup>3</sup>, pēc termiskās apstrādes blīvums strauji samazinās līdz 400–480 kg/m<sup>3</sup>.

4.13. tabula

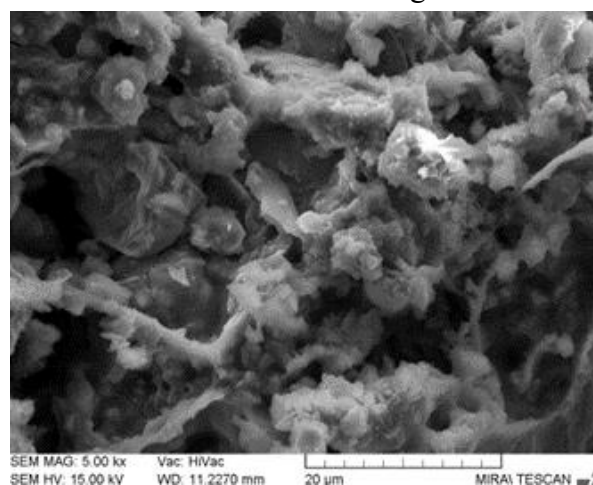
ASC sastāvi un to fizikālās īpašības pirms un pēc karsēšanas

| Sastāvs      | Karsēšanas temperatūra, °C | Masas izmaiņas, % | Blīvums, kg/m <sup>3</sup> |                |
|--------------|----------------------------|-------------------|----------------------------|----------------|
|              |                            |                   | Pirms karsēšanas           | Pēc karsēšanas |
| A10-A1-G0-Q3 | 800                        | –8,7              | 550 ± 9                    | 530 ± 10       |
|              | 900                        | –8,6              | 560 ± 12                   | 560 ± 11       |
|              | 1000                       | –8,2              | 540 ± 10                   | 540 ± 12       |
|              | 1100                       | –8,1              | 520 ± 11                   | 530 ± 11       |
| A10-A1-G0-Q5 | 800                        | –12,1             | 550 ± 11                   | 520 ± 13       |
|              | 900                        | –27,5             | 580 ± 13                   | 460 ± 10       |
|              | 1000                       | –27,4             | 580 ± 13                   | 440 ± 9        |
|              | 1100                       | –26,6             | 590 ± 12                   | 470 ± 11       |
| A10-A1-G1-Q3 | 800                        | –18,7             | 560 ± 11                   | 540 ± 13       |
|              | 900                        | –26,1             | 510 ± 9                    | 530 ± 10       |
|              | 1000                       | –26,6             | 570 ± 10                   | 540 ± 12       |
|              | 1100                       | –27,0             | 540 ± 11                   | 420 ± 11       |
| A10-A1-G1-Q5 | 800                        | –28,4             | 540 ± 10                   | 400 ± 11       |
|              | 900                        | –27,9             | 590 ± 10                   | 450 ± 13       |
|              | 1000                       | –27,1             | 590 ± 9                    | 470 ± 10       |
|              | 1100                       | –28,0             | 560 ± 11                   | 480 ± 13       |

Mikrostruktūra (4.14. att.) 1000 °C karsētam ASC izskatās amorfa un viendabīga.



a)

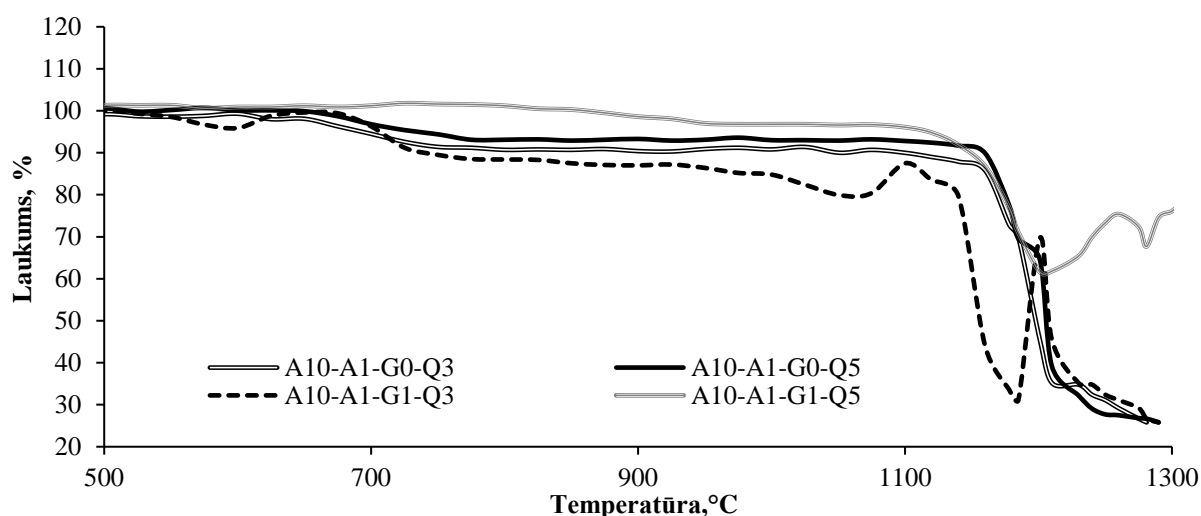


b)

4.14. att. ASC poru struktūra paraugam A10-A1-G0-Q5: a) optiskā mikroskopija, b) SEM (palielinājums 5000 ×).

Tā kā iepriekšējie pētījumi liecina, ka kvarca pildvielas (Q) ierobežo sārnu aktivizēto kompozītmateriālu tilpuma palielināšanos temperatūrā virs 1000 °C<sup>262</sup>, augsttemperatūras mikroskopijas pārbaudes tika veiktas paraugiem A10-A1-G0-Q3, A10-A1-G1-Q3, A10-A1-G0-Q5 un A10-A1-G1-Q5 (4.15. att.). Lai gan stikla piedeva, kā tas tika konstatēts iepriekšējā pētījumā par AAM, pazemina sārnu aktivizēto materiālu karstumturību, bet palielina mehāniskās īpašības, turpmākajos pētījumos tā tiek izmantota, lai novērtētu tās ietekmi uz sārnu aktivizēto alumosilikātu kompozītmateriālu (ASC) īpašībām.

Rezultāti parāda, ka ASC sastāvs ar lielāko stikla piedevas (LSG) īpatsvaru kompozīcijā un lielāko kvarca smilšu pildvielas (Q) daudzumu (A10-A1-G1-Q5) 600 °C temperatūrā uzpūšas par 0,9 %, 700 °C – uzpūšas par 1,2 %, 800 °C – uzpūšas par 1,2 %, 900 °C temperatūrā tiek konstatēts parauga sarukums – 1,4 %, bet 1000 °C temperatūrā rukums ir 3,2 % (4.15. att., 4.14. tabula).



4.15. att. Augsttemperatūras mikroskopijas līkne: relatīvā laukuma izmaiņas.

4.14. tabula

Relatīvā laukuma izmaiņas ASC paraugiem noteiktas dažādās temperatūrās (noteikts ar HTOM metodi)

| Sastāvs      | Deformācijas $T$ , °C | Deformāciju amplitūda, °C | Sfēras $T$ , °C | Rukums 5 % | Rukums 7,5 % | Rukums 10 % | Rukums 20 % |
|--------------|-----------------------|---------------------------|-----------------|------------|--------------|-------------|-------------|
| A10-A1-G0-Q3 | 1186                  | 1186–1199                 | 1199            | 660        | 680          | 1051        | 1150        |
| A10-A1-G0-Q5 | 1165                  | 1165–1200                 | 1200            | 730        | 1120         | 1160        | 1150        |
| A10-A1-G1-Q3 | 1066                  | 1066–1134                 | 1102            | 680        | 720          | 745         | 1051        |
| A10-A1-G1-Q5 | 1165                  | 1165–1234                 | Nav definēti    | 1119       | 1139         | 1149        | 1174        |

Relatīvā laukuma izmaiņas ASC paraugiem dažādās temperatūrās (noteiktas ar HTOM metodi)

| Sastāvs      | Rukums<br>600 °C | Rukums<br>700 °C | Rukums<br>800 °C | Rukums<br>900 °C | Rukums<br>1000 °C |
|--------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|
| A10-A1-G0-Q3 | 0,7              | 5,5              | 9,3              | 9,6              | 9,2               |
| A10-A1-G0-Q5 | + 0,1*           | 3,2              | 6,9              | 6,7              | 7                 |
| A10-A1-G1-Q3 | 4,1              | 3,7              | 11,6             | 13               | 15,2              |
| A10-A1-G1-Q5 | + 0,9*           | + 1,2*           | + 1,2*           | 1,4              | 3,2               |

\* “+” novērojama parauga uzpūšanās

Rezultāti parāda, ka ASC sastāvam A10-A1-G1-Q3 ir salīdzinoši vislielākais rukums – 600 °C temperatūrā – 4,1 %, 700 °C – 3,7 %, 800 °C – 11,6 %, 900 °C – 13 % un 1000 °C rukums sastāda 15,2 % (4.15. att., 4.15. tabula).

### Secinājumi

Pēc iepriekšējās nodaļās veiktajiem pētījumiem, tika secināts, ka stikla piedeva paaugstina sārnu aktivizēto materiālu (AAM) (veidotu uz metakaolīna bāzes) mehāniskās īpašības, taču negatīvi ietekmē AAM karstumturības īpašības, savukārt kvarca pildvielas pievienošana ASC sastāvā mazina stikla piedevas atstāto ietekmi uz karstumturības īpašībām.

Tika izgatavoti ASC sastāvi ar blīvumu robežās no 540–560 kg/m<sup>3</sup>, kopējā porainība robežās no 70–78 %. Paraugiem ar stikla piedevu un kvarca pildvielu mehāniskās īpašības ir augstākas, proti, paraugiem A10-A1-G1-Q3 spiedes stiprība – 1,8 MPa, lieces stiprība – 0,9 MPa, bet paraugiem A10-A1-G1-Q5 spiedes stiprība – 1,7 MPa un lieces stiprība – 0,7 MPa. Vissmagākos mehāniskos rādītājus uzrādīja paraugi A10-A1-G0-Q5 (bez stikla piedevas un ar vislielāko kvarca daudzumu) spiedes stiprība – 1,4 MPa un lieces stiprība – 0,5 MPa.

Analizējot HTOM rezultātus, salīdzinot sastāvus ar un bez stikla piedevas (AAM sastāvi), tika secināts, ka stikla piedeva veicina palielinātu materiāla rukumu jau salīdzinoši zemākās temperatūrās (virs 600 °C).

Pēc ASC paraugu termiskās apstrādes 800 °C temperatūrā tika konstatēts, ka paraugiem ar palielinātu kvarca smilšu pildvielas un stikla piedevas daudzumu šajā temperatūrā sākās saķepšanas procesi, kas veicina ūdensuzsūces un atvērtās porainības samazināšanos. Savukārt, paraugu mehāniskās īpašības saķepšanas rezultātā palielinās: spiedes stiprība A10-A1-G1-Q3 paraugam pieauga no 1,8 MPa uz 2,3 MPa, lieces stiprība – no 0,9 MPa līdz 1,7 MPa bet A10-A1-G1-Q5 paraugam – spiedes stiprība no 1,7 MPa līdz 1,95 MPa, lieces stiprība no 0,7 MPa līdz 1,2 MPa. Taču termiskās apstrādes laikā 800 °C temperatūrā paraugi deformējas un izmaina ģeometriskos parametrus.

## **Poraini alumosilikātu kompozītmateriāli, kas iegūti uz šamota bāzes**

### **4.3. Poraini alumosilikātu kompozītmateriāli, kas iegūti uz šamota bāzes: pildvielu ietekme uz karstumturības īpašībām**

**Pētījuma mērķis:** Noskaidrot pildvielu (olivīna, kvarca smilšu un krāsns oderējuma ugunsizturīgo ķieģeļu zāģēšanas atlikumu) ietekmi uz sārnu aktivizētu alumosilikātu kompozītmateriālu (izgatavoti uz šamota bāzes) veidošanās procesiem un īpašībām.

Pēc iepriekšējās nodaļās veiktajiem pētījumiem, tika secināts, ka stikla piedeva sastāvā paaugstina sārnu aktivizēto kompozītmateriālu (veidotu uz metakaolīna bāzes) mehāniskās īpašības, taču negatīvi ietekmē kompozītmateriāla karstumturības īpašības, savukārt kvarca smilšu pievienošana ASC sastāvā mazina stikla piedevas atstāto negatīvo ietekmi uz karstumturības īpašībām. Šī iemesla dēļ tika meklēti jauni risinājumi, lai paaugstinātu sārnu aktivizēto kompozītmateriālu karstumturības īpašības līdz 1000 °C. Atbilstoši iepriekš veiktajiem pētījumiem un literatūras analīzei, tika pieņemts lēmums sārnu aktivizēto kompozītmateriālu izgatavošanai izmantoto metakaolīnu aizstāt ar šamotu, jo tam ir augsts kristāliskā mullīta saturs, kas ir salīdzinoši stabils minerāls termiskās apstrādes laikā paaugstinātās temperatūras apstākļos. Mullīts reaģējot ar sārmiem veido albītu un anortītu, kas ir augstās temperatūrās stabili savienojumi, un tā rezultātā sārnu aktivizēto materiālu karstumturība var rikt paaugstināta<sup>263</sup>.

*Rovnanik* savos pētījumos ir pierādījis, ka viens no termiskā rukuma samazināšanas veidiem ir izmantot augstās temperatūrās stabilas pildvielas ar zemu izplešanās koeficientu (piemēram, šamotu, sasmalcinātu porcelānu vai korierītu). Šādas pildvielas var tikt pielietotas tādu izstrādājumu izgatavošanai, kuri ir pakļauti paaugstinātai temperatūrai līdz pat 1200 °C.<sup>205</sup>

Šajā disertācijas darba daļā veikti pētījumi par ugunsizturīgo ķieģeļu krāsns oderējuma zāģēšanas atlikumu (K26), olivīna smilšu (OL) un kvarca smilšu (Q) pildvielu ietekmi uz šamotu saturošu sārnu aktivizētu kompozītmateriālu struktūras veidošanās procesiem un īpašībām. Pētījumā tiek identificēta jauno minerālu veidošanās šamota bāzes sārnu aktivizētu kompozītmateriālu aktivizācijas procesa laikā, pētīta sacietējuša materiāla poru struktūra, kā arī noteiktas mehāniskās un fizikālās īpašības. Analizēta izmantoto pildvielu K26, OL un Q ietekme uz iepriekš minētajiem procesiem un īpašībām.

#### **Paraugu izgatavošana**

Sārnu aktivizēto karstumturīgo materiālu izgatavošanai izmantots šamots (Sh), bet kā inertās pildvielas izmantoti ugunsizturīgo ķieģeļu krāsns oderējuma zāģēšanas atlikumi (K26), olivīna smiltis (OL) vai kvarca smiltis (Q). Sārnu aktivizēto materiālu porainās struktūras iegūšanai izmantoti alumīnija metāllūžņu pārstrādes atkritumi (ASRW). Par aktivizācijas

šķīdumu izmantots 6M NaOH šķīdums, kas iegūts no komerciāli pieejamām NaOH pārslām (tīrības pakāpe 99 %).

Izmantoto izejmateriālu apraksts ir dots Eksperimentālās daļas 3. nodaļā “Pētījumos izmantoto izejmateriālu apraksts”. Izgatavoto paraugu sastāvi ir doti 4.16. tabulā.

Pirms sajaukšanas visas izejvielas tika atdzesētas līdz -21 °C temperatūrai. NaOH šķīdums tika pievienots sausam izejvielu maisījumam un javas tika maisītas 1 minūti.

Pēc izejvielu sajaukšanas, izgatavotā java papildīta formās ar izmēriem 40 mm ×40 mm ×160 mm, vibrēta uz vibrogalda 5 sek. un cietināta 80 °C temperatūrā 24 stundas. Pēc 24 stundu cietēšanas 80 °C temperatūrā paraugi tika atveidnoti un uzglabāti istabas temperatūrā līdz turpmākām pārbaudēm.

4.16. tabula

Sārnu aktivizēto alumosilikātu kompozītmateriālu sastāvi – sauso izejvielu attiecības (wt.%)

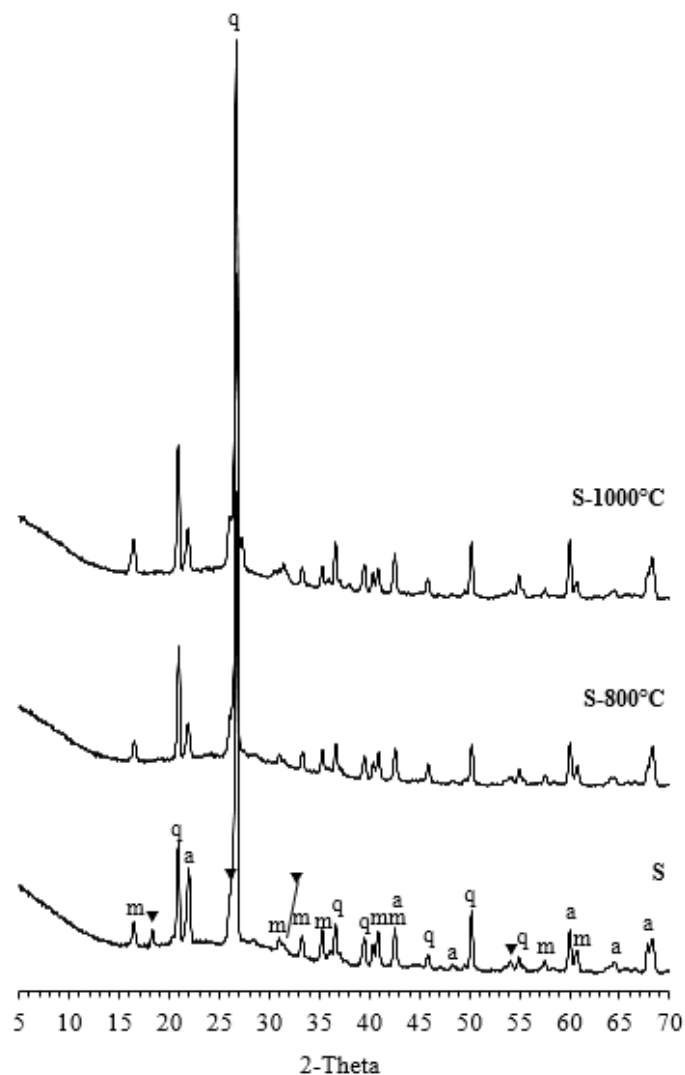
|         | S                                      | 0,3K | 0,5K | 0,3Q | 0,5Q | 0,3OL | 0,5OL |
|---------|--|------|------|------|------|-------|-------|
| ASRW    | 10                                     | 10   | 10   | 10   | 10   | 10    | 10    |
| Sh      | 100                                    | 70   | 50   | 70   | 50   | 70    | 50    |
| K26     | –                                      | 30   | 50   | –    | –    | –     | –     |
| Q       | –                                      | –    | –    | 30   | 50   | –     | –     |
| OL      | –                                      | –    | –    | –    | –    | 30    | 50    |
| 6M NaOH | 33 % no visu sauso izejvielu kopsummas |      |      |      |      |       |       |

Daļa no izgatavotajiem paraugiem, tika termiski apstrādāti 800 °C, 1000 °C un 1200 °C temperatūrās ar karsēšanas ātrumu 5 °C/min un izturēti 3 stundas maksimālā temperatūrā, un tad brīvā režīmā atdzesēti.

### Iegūto datu analīze

Izmantojot XRD metodi, tika pārbaudītas mineraloģiskā sastāva izmaiņas sārnu aktivizētiem references paraugiem S (izgatavoti uz šamota (Sh) bāzes, bez pildvielām) pēc to termiskās apstrādes 800 °C un 1000 °C temperatūrās (4.16. att.). XRD difrakcijas aina uzrāda, ka S paraugiem pēc cietināšanas 80 °C temperatūrā tiek identificētas tādas fāzes kā mullīts ( $\text{Al}_{4.56}\text{Si}_{1.44}\text{O}_{9.72}$ ), kvarcs ( $\text{SiO}_2$ ), korunds ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), analcīms ( $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) un kristobolīts ( $\text{SiO}_2$ ). Pēc paraugu termiskās apstrādes 800 °C un 1000 °C temperatūrā joprojām tika konstatēti sākotnēji 80 °C temperatūrā noteiktie minerāli. Iegūtie rezultāti apliecina to, ka paaugstinātas temperatūras apstākļos uz šamota bāzes izgatavotos sārnu aktivizētos materiālos veidojas augstās temperatūrās noturīgas kristāliskās fāzes, kuras būtiski uzlabo iegūtā materiāla karstumturību.





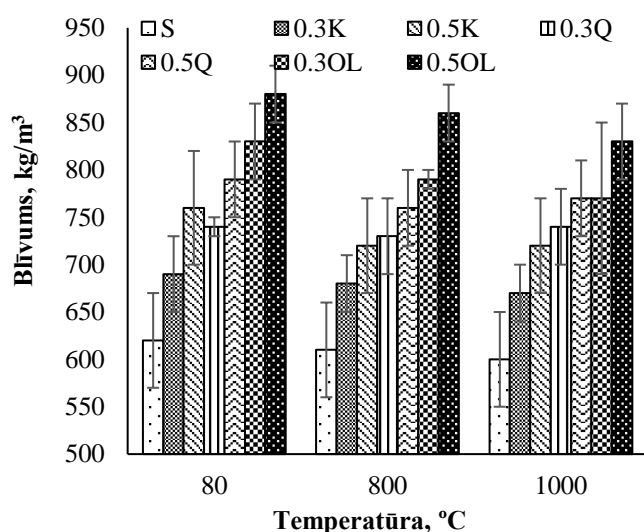
4.16. att. XRD difrakcijas ainas references paraugiem S pēc termiskās apstrādes dažādās temperatūrās: q- kvarcs, m- mullīts, a- korunds, c- kristobalīts, ▼ - analcīms.

Izmantoto pildvielu granulometriskais sastāvs ietekmē sārmu aktivizēto kompozītmateriālu (ASC) javas viskozitāti un konsistenci, kas, savukārt, ietekmē poru veidošanās procesus (vienāds aktivizatora un poru veidojošā reaģenta ASRW daudzums tika izmantots visu sastāvu izgatavošanai). Iegūtie šamotu saturošie sārmu aktivizētie kopozītmateriāli ir poraini un tiem raksturīgā mikrostrukturā attēlota SEM mikrofotogrāfijā (4.18. att.).

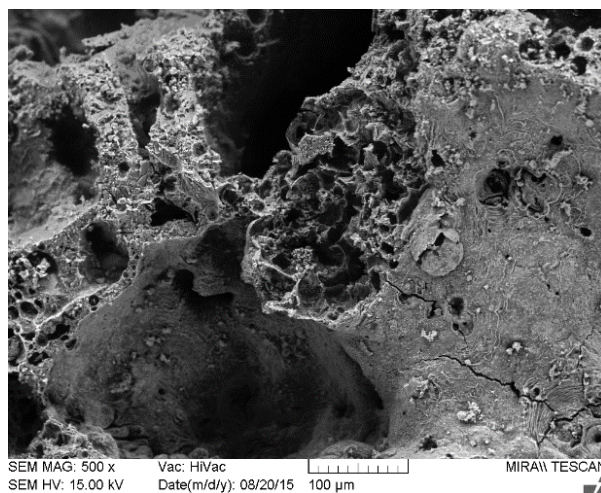
Pirms un pēc paraugu termiskās apstrādes 800 °C un 1000 °C temperatūrās tika noteikts materiāla blīvums. Iegūtie rezultāti ir attēloti 4.17. att. Iegūtie rezultāti liecina, ka ASC materiālu blīvumu galvenokārt ietekmē pildvielu blīvums un granulometriskais sastāvs (3.10. att.). Olivīna smiltis ir salīdzinoši rupjas ar salīdzinoši lielu dominējošo daļiņu izmēru ( $d_{90}$  – 0,35 mm). Līdz ar to pildvielas ietekmē veidojas poru sienīgas ar palielinātu biezumu. Tā rezultātā iegūtajiem paraugiem ir visaugstākais blīvums, kā arī blīvums palielinās, pieaugot olivīna pildvielas proporcionālajam īpatsvaram kompozīcijā (paraugiem S blīvums ir – 630 kg/m<sup>3</sup>, ar pildvielu 0,3OL – 830 kg/m<sup>3</sup>, 0,5OL – 870 kg/m<sup>3</sup>). Izmantojot pildvielas ar

mazākiem dominējošo daļiņu izmēriem (atbilstoši Q un K26  $d_{90}$  ir 0,29 mm un 0,03 mm), veidojas viendabīga pasta, kas nosaka atšķirīgu poru struktūras veidošanos, tādējādi ļaujot iegūt ASC ar zemāku blīvumu (0,3K – 690 kg/m<sup>3</sup>, 0,5K – 760 kg/m<sup>3</sup>, 0,3Q – 730 kg/m<sup>3</sup>, 0,5Q – 790 kg/m<sup>3</sup>).

Galvenā tendence pēc ASC termiskās apstrādes 800 °C un 1000 °C temperatūrā ir neliela blīvuma samazināšanās (par 8–12 %). Atbilstoši iepriekš veiktajiem pētījumiem var secināt, ka blīvuma izmaiņas ietekmē jaunu minerālu veidošanos termiskās apstrādes laikā (XRD difrakcijas ainas ir dotas 4.16. attēlā).



4.17. att. ASC materiāla blīvums.



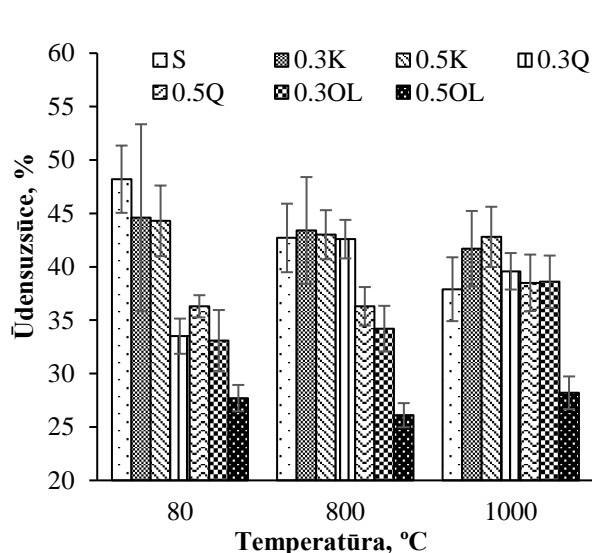
4.18. att. 0,3Q sastāvs - SEM mikrofotogrāfija.

ASC struktūras deformatīvo procesu norisi termiskās apstrādes laikā netieši raksturo fizikālās īpašības – ūdensuzsūce un atvērta porainība (4.19., 4.20. att.). Paraugi S ar viszemāko blīvumu (600–620 kg/m<sup>3</sup>) uzrāda visaugstāko ūdensuzsūci (48,2 %) un zemāko atvērto porainību 31 %. Pēc termiskās apstrādes 800 °C un 1000 °C temperatūrās ūdensuzsūce pakāpeniski samazinās līdz attiecīgi 38 % un atvērta porainība līdz 23 %. Tas izskaidrojams ar struktūras izmaiņām mikrolīmenī, kad pie paaugstinātām temperatūrām viegli kūstoši savienojumi aizpilda mikroporas un plaisas ASC, palielinot slēgto poru īpatsvaru.

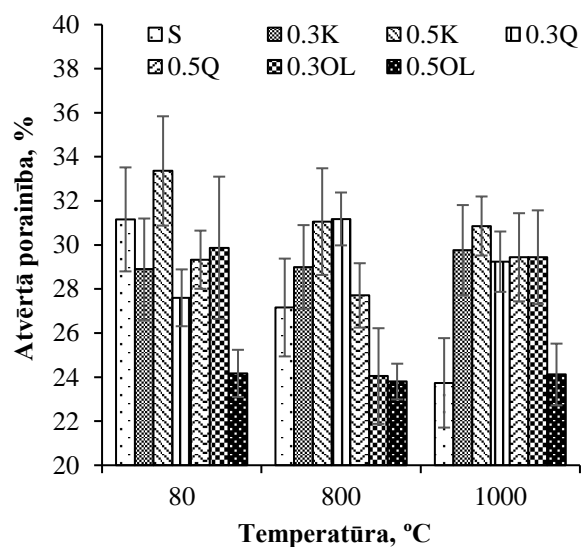
Pildvielu ietekme uz paraugu fizikālajām īpašībām pēc termiskās apstrādes ir atšķirīga. K26 piedeva ūdensuzsūci samazina (no 33,4 % līdz 30,9 % pēc termiskās apstrādes 1000 °C temperatūrā), bet Q piedeva ūdensuzsūci palielina (no 27,7 % līdz 29,4 % pēc apstrādes 1000 °C temperatūrā). Tas izskaidrojams ar kvarca kristāliskās struktūras izmaiņām termiskās apstrādes laikā (573 °C - 873 °C temperatūrā  $\alpha$ -kvarcs pārkristalizējas par  $\beta$ -kvarcu, bet 870–940 °C temperatūrā  $\beta$ -kvarcs pārkristalizējas par tridimītu, ko pavada tilpuma palielināšanās). Paraugiem, kuri izgatavoti ar OL pildvielu ir salīdzinoši vislielākais blīvums, bet ūdensuzsūce ir viszemākā – 26–33 %. Pēc termiskās apstrādes šīs īpašības būtiski nemainās.

Paraugu termiskā apstrāde paaugstinātā temperatūrā (800 °C un 1000 °C) ietekmē atvērto porainību, un tika novēroti divi pretēji procesi: 1) paraugu karsēšana augstās temperatūrās samazināja atvērto porainību (paraugiem S bez pildvielām – attiecīgi no 31,2 % līdz 27,2 % un 23,7 %; paraugiem 0,5K ar K26 pildvielām attiecīgi no 33,4 % līdz 31,3 % un 30,9 %) (4.20. att.), kas varētu būt saistīts ar faktu, ka vaļējās poras tika daļēji piepildītas ar produktiem, kuru

kušanas temperatūra ir zem 1000 °C (4.20. att.), bet materiāla iekšējā struktūrā notika poru sienīņu saķepšana un sablīvēšanās; 2) termiskā apstrāde palielināja atvērto porainību (paraugiem, kuru sastāvā ir Q, atvērtā porainība attiecīgi palielinājās no 27,7 % līdz 29,3 % un 29,4 %; paraugiem, kuru sastāvā ir OL – atvērtā porainība attiecīgi palielinājās no 24,1 līdz 29,9 % un 29,4 %) (4.20. att.), kas varētu tikt saistīts ar pildvielas polimorfo pāreju no vienas fāzes citā – fāzēm mainoties, palielinās tilpums un materiālā rodas mikroplaisas, kas rezultējas lielākā atvērtajā porainībā (4.20. att.). Tiek secināts, ka paraugu atvērtā porainība pēc termiskās apstrādes paaugstinātās temperatūrās (800 °C un 1000 °C) ir atkarīga no paraugu izejvielu ķīmiskā sastāva: paraugiem ar lielāku  $\text{Al}_2\text{O}_3$  saturu (S un 0,5K) termiskās apstrādes rezultātā atvērtā porainība samazinājās, jo materiāla iekšējā struktūrā notika poru sienīņu saķepšana un sablīvēšanās, kā arī vedojās jauni minerāli; savukārt, paraugiem ar lielāku  $\text{SiO}_2$  daudzumu sastāvā (0,5Q un 0,3OL) termiskās apstrādes laikā atvērtā porainība palielinājās, jo notika kvarca polimorfās pārejas no vienas kristāliskās fāzes citā.



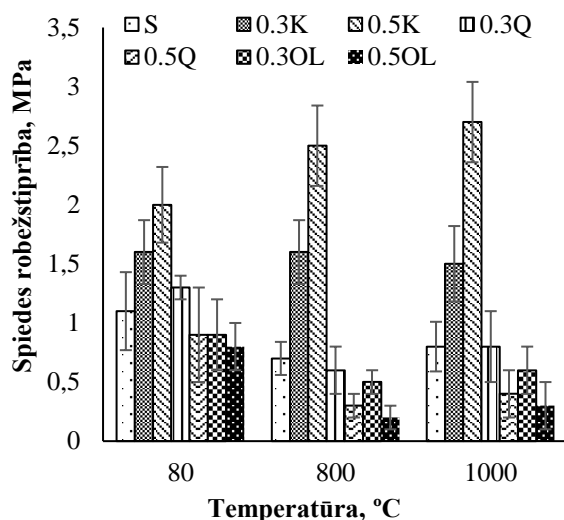
4.19. att. Īdensuzsūce pēc masas, %.



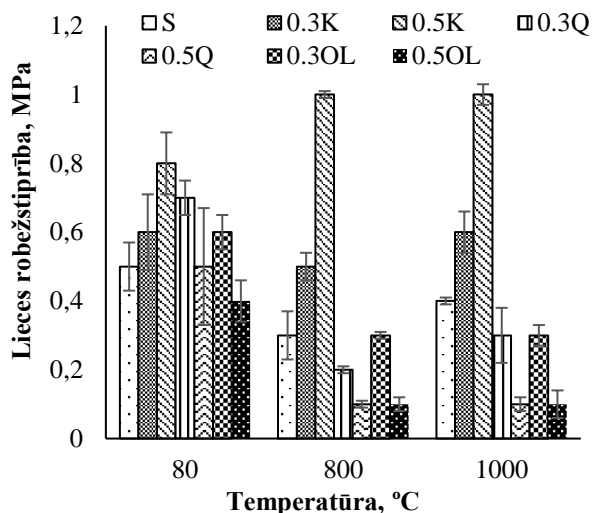
4.20. att. Atvērtā porainība, tilp.%.

ASC mehāniskās īpašības dotas 4.21. att. un 4.22. att. ASC stiprību ietekmē izmantoto pildvielu veids un daudzums. Spiedes un lieces stiprība ASC paraugiem bez pildvielām (S) ir attiecīgi 1,1 MPa un 0,5 MPa. K26 pildviela būtiski uzlabo paraugu spiedes un lieces stiprības rezultātus: paraugiem 0,3K spiedes stiprība ir 1,6 MPa un lieces stiprība 0,6 MPa, paraugiem 0,5K – attiecīgi 2,0 MPa un 0,8 MPa. Pateicoties tam, ka K26 pildvielas daļiņu izmēri ir vismazākie salīdzinot ar citām izmantotajām pildvielām, veidojas samērā blīvas materiāla poru sienīņas ar augstu mehānisko noturību. Papildus tam K26 pildviela satur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (58,0 %, 3.1. tabula), kas iespējams piedalās polimerizācijas procesā, kas notiek sārmainajā vidē paraugu izgatavošanas laikā. Šī pieņēmuma apstiprināšanai nav peejamas piemērotas pētīšanas metodes.

Pozitīva Q un OL pildvielu ietekme uz mehānisko īpašību izmaiņām ASC netika konstatēta, acīmredzot rupjo pildvielu graudi pārnēs spriegumus ar zemāku efektivitāti neskatoties uz to augsto blīvumu<sup>264</sup>.



4.21. att. Spiedes stiprības rezultāti.



4.22. att. Lieces stiprības rezultāti.

Lielākai daļai sārmu aktivizēto kompozītmateriālu termiskā apstrāde (800 un 1000 °C temperatūrā) ievērojami samazināja materiālu mehāniskās īpašības. Pēc karsēšanas daļai paraugu spiedes stiprība samazinājās: paraugiem S no 1,1 līdz 0,7 un 0,8 MPa, paraugiem 0,3Q no 1,3 līdz 0,6 MPa, paraugiem 0,5Q no 0,9 līdz 0,3 MPa, un paraugiem ar OL piedevu no 0,9 līdz 0,2 – 0,5 MPa. Stiprības samazinājumu var izskaidrot ar kristāliskajām fāžu maiņām (kvarca modifikācijām), kas norisinās pildvielās (Q un OL) paaugstinātas temperatūras apstākļos. Fāžu maiņas rezultātā notika polimorfās pārvērtības, izraisot pildvielu apjoma izmaiņas un tādējādi vājinot materiāla iekšējo struktūru (veidojās mikroplaisas). Šie secinājumi tiek pamatoti ar literatūras analīzes datiem un paraugu fizikālo īpašību rezultātiem (4.17., 4.19., 4.20. att.).

Paraugiem ar K26 pildvielu tika novērots spiedes stiprības pieaugums. K26 ir ugunsizturīgs materiāls; tāpēc tas palika nemainīgi stabils sārmu aktivizēto kompozītmateriālu struktūrā paaugstinātas temperatūras apstākļos. Paraugiem 0,5K spiedes stiprība palielinājās pēc to termiskās apstrādes 1000 °C temperatūrā no 1,9 līdz 2,7 MPa.

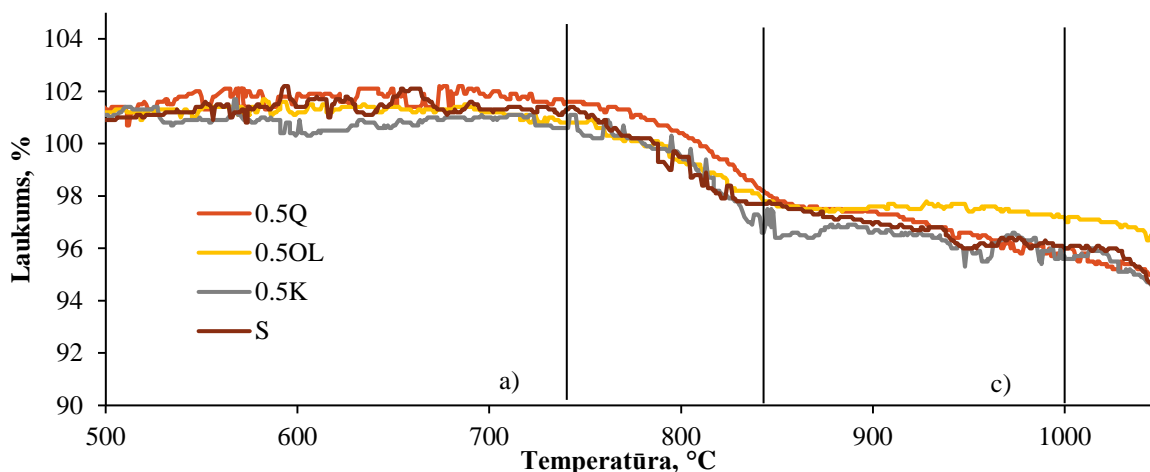
Līdzīgas tendences tika konstatētas arī lieces stiprības iegūtajos rezultātos (4.22. att.). Pēc augsttemperatūras apstrādes, sārmu aktivizēto kompozītmateriālu struktūrā, ja to izgatavošanai izmantotas pildvielas, kuras satur palielinātu kvarcu daudzumu, parādās mikroplaisas (4.18. att.), kas būtiski ietekmē lieces stiprību.

Paraugiem ar K26 pildvielu lieces stiprība pēc termiskās apstrādes pieauga no 0,8 līdz 1,0 MPa, pārējiem paraugiem lieces stiprība pēc termiskās apstrādes samazinājās līdz 0,1-0,4 MPa.

Viens no noteicošajiem faktoriem, kas var būtiski ietekmēt sārmu aktivizēto kompozītmateriālu mehāniskās īpašības, ir Al saturošu savienojumu saturs kompozīcijā. Sakarība ir sekojoša – jo augstāks ir  $\text{Al}_2\text{O}_3$  saturs kompozīcijā, jo augstākas ir paraugu mehāniskās īpašības.

ASC paraugu deformatīvās izmaiņas termiskās apstrādes procesa laikā tika raksturotas ar augsttemperatūras mikroskopiju un to rezultātus var relatīvi iedalīt trīs intervālos: (a) laukuma izmaiņas materiālam līdz 750 °C temperatūrai; (b) no 750 °C līdz 850 °C un (c) no 850 °C līdz

1000 °C (4.23. att.). Līdz 750 °C temperatūrai ASC dimensijas var uzskatīt par stabilām, novērotas tikai nelielas kompozītmateriālu virsmas laukuma izmaiņas, kas sākas 600 °C temperatūrā: 1,9 % – 0,5Q; 1,2 % – 0,5OL; 2,9 % – 0,5K un 1,4 % – S. Paraugu īpatnējās virsmas izmaiņas var ietekmēt ASC porainā struktūra, jo materiāla izplešanās var notikt poru iekšienē, un patiesā vērtība var būt vēl lielāka.



4.23. att. Augsttemperatūras mikroskopijas līknes: īpatnējās virsmas laukuma izmaiņas karsēšanas laikā.

Intervālā no 750–850 °C novēroti rukuma procesi. Paraugu rukums temperatūras intervālā no 750–850 °C var tikt attiecināts uz ceolītu kristālu kušanu un to transformācijas procesiem, veidojot citus minerālus. 760 °C temperatūrā ceolīts X kūst un maina savu fāzi no kristāliska savienojuma uz amorfu<sup>265</sup>, bet 800 °C tas pārkristalizējas un transformējas karnegītā.

750 °C temperatūrā paraugiem 0,5Q palielinās īpatnējās virsmas laukums un tas saniedz 101,5 % , salīdzinot ar paraugiem pirms karsēšanas; 0,5OL – 100,8 %; 0,5K – 100,3 % un S – 101,2 % (4.17. tabula).

Sasniedzot 850 °C temperatūru visiem sārnu aktivizētajiem kompozītmateriāliem novērojams rukums un īpatnējās virsmas samazināšanās – 0,5Q īpatnējā virsma samazinās līdz 97,8 %, 0,5OL – 97,6 %, 0,5K – 96,4 %, bet S – 97,7 %. Pēc paraugu apstrādes 1000 °C temperatūrā to īpatnējā virsma samazinās vidēji par 4 % neatkarīgi no ASC sastāva (4.17. tabula).

4.17. tabula

Sārnu aktivizēto kompozītmateriālu rukums pie dažādām temperatūrām

| Temperatūra | Virsmas laukums, % |       |       |       |
|-------------|--------------------|-------|-------|-------|
|             | 0,5Q               | 0,5OL | 0,5K  | S     |
| 750 °C      | 101,5              | 100,8 | 100,3 | 101,2 |
| 850 °C      | 97,8               | 97,6  | 96,4  | 97,7  |
| 1000 °C     | 96,0               | 97,2  | 95,7  | 96,0  |

Iegūtie rezultāti ir diezgan līdzīgi, un tika secināts, ka šajā pētījumā izmantotās pildvielas (kvarca, olivīna smiltis un K26) būtiski neietekmē materiāla rukumu līdz 1000 °C temperatūrai vai arī izmaiņas notiek mazajās iekšējās porās.

### Secinājumi

Nodaļā atspoguļoto pētījumu mērķis bija izpētīt olivīna (OL), kvarca smilšu (Q) un ugunsizturīgo ķieģeļu krāsns oderējuma zāģēšanas atlikumu (K26) ietekmi uz ASC veidošanās procesiem un īpašībām.

Pirmo reizi iegūti sārnu aktivizētie kompozītmateriāli uz šamota bāzes, kā arī noteikta pildvielu ietekme uz to mehāniskajām, fizikālajām un karstumturības īpašībām.

Analizējot pildvielu ietekmi uz fizikālajām īpašībām tika secināts, ka nozīmīga loma ir izmantoto pildvielu granulometriskajam sastāvam. Smalkākās frakcijas pildvielas nodrošina zemāku blīvumu un lielāku svaigas pastas viskozitāti (piemēram, sastāviem ar K26), savukārt, rupjākas pildvielas (piemēram, olivīna smiltis) nodrošina lielāku blīvumu un zemāku svaigas pastas viskozitāti.

Pēc termiskās apstrādes 800 °C un 1000 °C temperatūrā visu paraugu blīvumi samazinājās, tas ir skaidrojams ar XRD difrakcijas ainās atspoguļotajām materiālu kristālisko fāžu maiņām un jaunu savienojumu veidošanos.

Viens no noteicošajiem faktoriem sārnu aktivizētajiem kompozītmateriāliem mehānisko īpašību ziņā ir Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> saturam materiālu sastāvu kompozīcijās. Paaugstināts Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> saturs kompozīcijā (nodrošina K26 pildvielu), paaugstina paraugu mehāniskās īpašības. Sārnu aktivizētajiem kompozītmateriāliem ar K26 pildvielu spiedes stiprības rādītāji pēc termiskās apstrādes 1000 °C temperatūrā palielinājās līdz 2,7 MPa un lieces stiprības rādītāji līdz 1,0 MPa.

Pēc augsttemperatūras mikroskopa iegūtajiem datiem visu sastāvu kompozītmateriāliem ir novērojamas līdzīgas tendences – lielākais paraugu rukums tika novērots pēc paraugu termiskās apstrādes 1000 °C temperatūrā (vid. 4 %).

Turpmākiem pētījumiem tika izvēlēts ASC ar K26 pildvielu, jo tiem bija salīdzinoši zems blīvums, bet ievērojami augstākas mehāniskās īpašības – spiedes un lieces stiprība salīdzinot ar pārējiem paraugiem. Turpmākajos pētījumos tiks padziļināti pētīti sastāvi tikai ar K26 piedevu un tās ietekmi uz karstumturību un šādu kompozītmateriālu pielietojanu augsttemperatūras apstākļos.

#### **4.4. Poraini alumosilikātu kompozītmateriāli, kas izgatavoti uz šamota bāzes – K26 pildvielas ietekme uz karstumizturības īpašībām**

**Pētījuma mērķis:** Noskaidrot sārnu aktivizēto alumosilikātu kompozītmateriālu, kas izgatavoti uz šamota bāzes un ar ugunsizturīgo ķieģeļu krāsns oderējuma zāģēšanas atlikumu (K26) pildvielu, noturību dažādās temperatūrās.

Atbilstoši iepriekš veiktajiem pētījumiem konstatēts, ka ugunsizturīgo ķieģeļu krāsns oderējuma zāģēšanas atlikumu pildviela būtiski paaugstina sārnu aktivizēto materiālu mehāniskās īpašības, salīdzinot ar references sastāvu (tikai aktivizētu šamotu). Pēc termiskās apstrādes 1000 °C temperatūrā paraugu lieces pretestība paaugstinājās 2,5 reizes un spiedes pretestība – 3,4 reizes. Līdz ar to turpmākiem pētījumiem tika izvēlēta K26 pildviela, kura paaugstina sārnu aktivizēto alumosilikātu kompozītmateriālu mehāniskās īpašības augsttemperatūras apstākļos, salīdzinot ar citām iepriekšējā nodaļā pētītajām pildvielām (olivīna un kvarca smiltīm).

Ugunsizturīgo ķieģeļu krāsns oderējuma zāģēšanas atlikumu (K26) pildviela tiks pievienota 10 %, 30 % un 50 % apjomā no kompozītmateriālu izgatavošanai izmantotā šamota daudzuma. No iepriekšējā nodaļā iegūtajiem rezultātiem secinājām, ka paaugstinātais  $\text{Al}_2\text{O}_3$  daudzums K26 pildvielā pozitīvi ietekmē gan materiāla mehāniskās īpašības, gan pielietojumu augsttemperatūras apstākļos. Šajā nodaļā tiks analizētas materiālu fizikālās un mehāniskās īpašības, ar DTA/TG metodi tiks noteiktas paraugu dimensiju izmaiņas un masas zudumi, ar Micro-XCT tiks noteikta materiāla struktūra, ar XRD metodi tiks noteikts materiālu mineraloģiskais sastāvs un tā izmaiņas augsttemperatūras ietekmē, ar augsttemperatūras mikroskopu (HTOM) tika noteiktas kompozītmateriālu relatīvās laukuma izmaiņas.

#### **Paraugu izgatavošana**

Sārnu aktivizēto alumosilikātu kompozītmateriālu izgatavošanai izmantots šamots (Sh) un ugunsizturīgo ķieģeļu krāsns oderējuma zāģēšanas atlikumi (K26). Sārnu aktivizēto kompozītmateriālu porainās struktūras iegūšanai izmantoti alumīnija metāllūžņu pārstrādes atkritumi (ASRW). Par aktivizācijas šķīdumu izmantots 6M NaOH šķīdums, kas iegūts no komerciāli pieejamām NaOH pārslām (tīrības pakāpe 99 %).

Izmantoto izejmateriālu apraksts ir dots Eksperimentālās daļas 3. nodaļā “Pētījumos izmantoto izejmateriālu apraksts”.

Sārnu aktivizētie kompozītmateriāli tika izgatavoti uz šamota bāzes un aktivizēti ar NaOH šķīdumu, pievienojot klāt K26 pildvielu. Sastāvi ir doti 4.18. tabulā. Pirms iejaukšanas visas izejvielas tika atdzesētas līdz -21 °C.

NaOH šķīdums tika pievienots sausam izejvielu maisījumam un javas tika maisītas 1 minūti. Secīgi, sārnu aktivizēto maisījumu javas tika formētas veidņos ar izmēriem 40 mm × 40 mm × 160 mm un vibrētas uz vibrogalda 5 sekundes. Veidņi tika apklāti ar plēvē un paraugi (pēc ierobežotās pūšanās) tika cietināti 24 stundas 80 °C temperatūrā. Tad paraugi tika izturēti istabas temperatūrā pirms to karsēšanas 800 °C un 1000 °C grādos. Paraugi tika termiski

apstrādāti ar karsēšanas ātrumu 5 °C/min un izturēti 3 stundas maksimālā temperatūrā, un tad brīvā režīmā atdziestīti.

4.18. tabula

Alumosilikātu kompozītmateriālu sastāvs (masas %).

| Sastāvi                                     | S    | 0,1K | 0,3K | 0,5K |
|---|------|------|------|------|
| ASRW  | 10   | 10   | 10   | 10   |
| Sh  | 100  | 90   | 70   | 50   |
| K26   | 0    | 10   | 30   | 50   |
| Cietvielu maisījums pret 6M NaOH, attiecība | 0,36 | 0,34 | 0,33 | 0,32 |

### Iegūto datu analīze

Alumosilikātu kompozītmateriālu blīvums (ASC) variē no 621 līdz 756 kg/m<sup>3</sup>, atkarībā no pildvielas K26 daudzuma sastāvā (4.19. tabula). ASRW daudzums visos sastāvos bija vienāds, tas tika aprēķināts kā 10 % no kopējās sauso izejvielu masas (šamota un K26), tādēļ poru struktūra iegūtajiem materiāliem ir līdzīga un pēc vizuālās apskates nav iespējams noteikt vērā ņemamas atšķirības starp paraugu S, 0,1K, 0,3K un 0,5K struktūrām.

Pēc termiskās apstrādes 800 °C un 1000 °C temperatūrā konstatējamas nelielas blīvuma izmaiņas visiem paraugiem. Tas saistīts ar paraugu dimensionālajām izmaiņām temperatūras ietekmē.

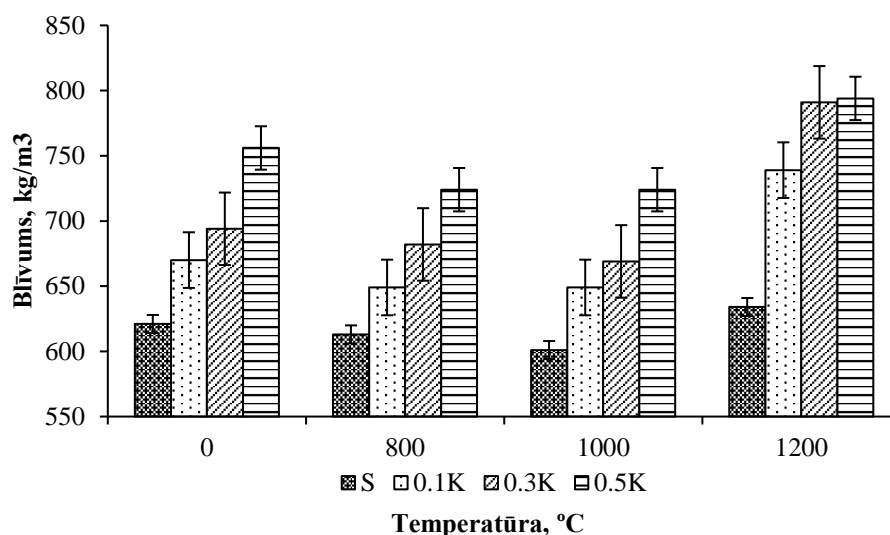
4.19. tabula

Alumosilikātu kompozītmateriālu blīvums pirms un pēc karsēšanas, kg/m<sup>3</sup>

| Paraugu apdedzināšanas T, °C | Materiālu blīvums, kg/m <sup>3</sup> |                     |         |                     |          |                     |         |                     |
|------------------------------|--------------------------------------|---------------------|---------|---------------------|----------|---------------------|---------|---------------------|
|                              | S                                    | Blīvuma izmaiņas, % | 0,1K    | Blīvuma izmaiņas, % | 0,3K     | Blīvuma izmaiņas, % | 0,5K    | Blīvuma izmaiņas, % |
| Nekarsēti                    | 621 ± 5                              | 0                   | 670 ± 4 | 0                   | 694 ± 14 | 0                   | 756 ± 6 | 0                   |
| 800 °C                       | 613 ± 5                              | −1,3                | 649 ± 4 | −3,1                | 682 ± 4  | −1,7                | 724 ± 5 | −4,2                |
| 1000 °C                      | 601 ± 5                              | −3,2                | 649 ± 2 | −3,1                | 669 ± 3  | −3,6                | 724 ± 5 | −4,2                |
| 1200 °C                      | 634 ± 5                              | +2,1                | 739 ± 2 | +10,3               | 791 ± 3  | +13,9               | 794 ± 5 | +5,03               |

- “+” novērojama parauga uzpūšanās, “−” novērojams paraugu rukums





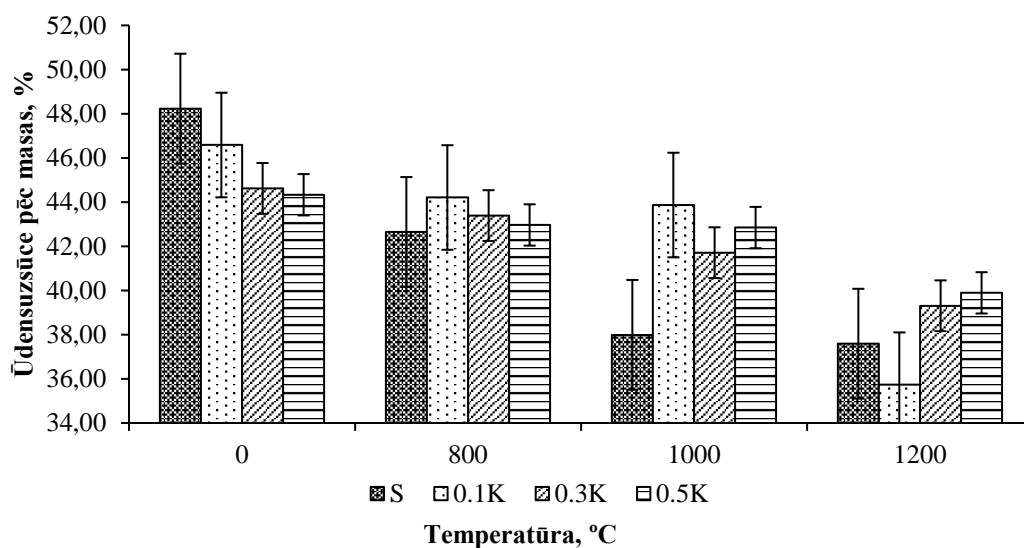
4.24. att. Alumosilikātu kompozītmateriālu blīvums atkarībā no materiāla sastāva.

Termiski neapstrādātiem paraugiem blīvums ir robežās no 621–756 kg/m<sup>3</sup> (4.24. att.). Viszemākais materiāla blīvums ir konstatēts paraugiem S – 621 kg/m<sup>3</sup>. Aizstājot 10 % šamota ar K26 tiek iegūta paraugu sērija 0,1K ar blīvumu 670 kg/m<sup>3</sup>, bet aizstājot 30 % šamota ar K26 tiek iegūta paraugu sērija 0,3K (694 kg/m<sup>3</sup>). Savukārt, aizstājot 50 % šamota ar K26 tiek iegūta paraugu sērija 0,5K ar blīvumu – 756 kg/m<sup>3</sup>. Palielinot K26 daudzumu sastāvā, palielinās paraugu blīvums (4.24. att.).

S paraugiem materiāla vidējais blīvums, pēc termiskās apstrādes 800 °C, ir samazinājies no 621 kg/m<sup>3</sup> līdz 613 kg/m<sup>3</sup>, tas ir par 1,3 %. Paraugam 0,1K arī ir novērojams blīvuma samazinājums no 670 kg/m<sup>3</sup> līdz 649 kg/m<sup>3</sup> (3,2 %). Paraugam 0,3K pēc termiskās apstrādes 800 °C temperatūrā blīvums ir samazinājies no 694 līdz 682 kg/m<sup>3</sup> (1,7 %), bet paraugiem 0,5 K – blīvums samazinājies no 756 kg/m<sup>3</sup> līdz 724 kg/m<sup>3</sup> (4,2 %).

Paaugstinot termiskās apstrādes temperatūru līdz 1000 °C temperatūrai ir novērojama blīvuma samazināšanās atkarībā no kompozīcijas (S un 0,3K), savukārt, paraugiem 0,1K un 0,5 K blīvuma izmaiņas nav novērojamas. Paraugiem 0,1K un 0,5K blīvums paliek nemainīgs pēc termiskās apstrādes gan 800 °C, gan 1000 °C temperatūrā.

Analizējot pētīto paraugu ūdensuzsūces rezultātus (4.25. att., 4.20. tabula) var secināt, ka, visiem paraugiem neatkarīgi no sastāva ir lielāka ūdensuzsūce, salīdzinot ar termiski apstrādātajiem paraugiem. No nekarsētiem paraugiem vislielākā ūdensuzsūce ir paraugiem S, kas sasniedza 48,2 %, paraugiem 0,1K – 46,6 %, paraugiem 0,3K – 44,6 %, bet viszemākā ūdensuzsūce no nekarsētiem paraugiem ir paraugu sērijai 0,5K – 44,3 %.



4.25. att. Alumosilikātu kompozītmateriālu ūdensuzsūce atkarībā no materiāla sastāva.

4.20. tabula

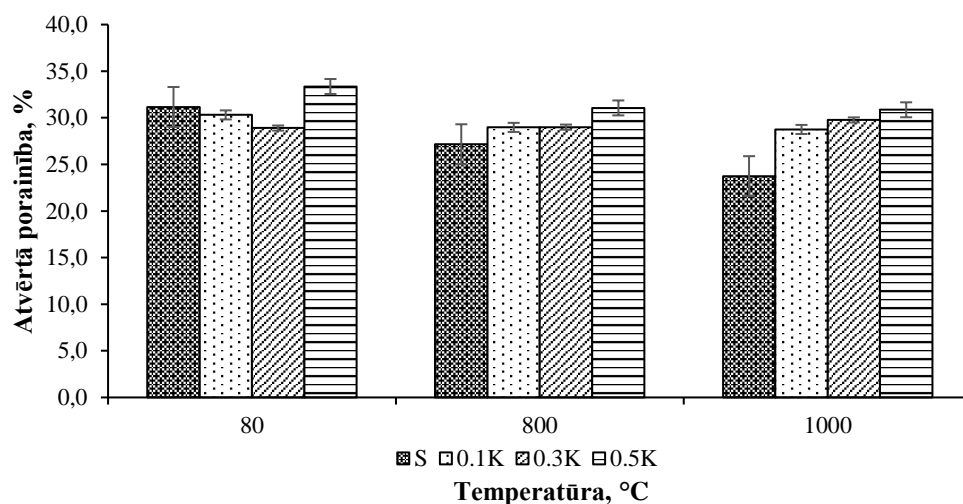
Alumosilikātu kompozītmateriālu ūdensuzsūce pēc masas visiem sastāviem, %

| Paraugu apdedzināšanas T, °C | S          | 0,1K       | 0,3K       | 0,5K       |
|------------------------------|------------|------------|------------|------------|
| Nekarsēti                    | 48,2 ± 3,2 | 46,6 ± 3,3 | 44,6 ± 0,1 | 44,3 ± 3,3 |
| 800 °C                       | 42,7 ± 3,2 | 44,2 ± 2,2 | 43,4 ± 2,4 | 43,0 ± 2,3 |
| 1000 °C                      | 38,0 ± 3,0 | 43,9 ± 2,5 | 41,7 ± 3,5 | 42,9 ± 2,8 |
| 1200 °C                      | 37,6 ± 3,4 | 35,7 ± 2,2 | 39,3 ± 2,4 | 39,9 ± 2,2 |

800 °C temperatūrā termiski apstrādātajiem paraugiem (S, 0,1K, 0,3K un 0,5K) ūdensuzsūce ir praktiski vienāda (4.20. tabula), kas ir robežās no 43–44 %.

Paaugstinot termiskās apstrādes temperatūru līdz 1000 °C, paraugiem mainās materiāla struktūra, materiāli sāk saķept (4.25. att., 4.19. tabula) un ūdensuzsūce samazinās S paraugu sērijai līdz 38 %, savukārt, paraugu sērijām 0,1K, 0,3K un 0,5K šī tendence ir mazāk izteikta – ūdensuzsūce praktiski nemainās salīdzinot ar iepriekš iegūtajiem datiem pēc termiskās apstrādes 800 °C, t.i., ūdensuzsūce ir robežās no 42 % līdz 44 %.

Tā kā visiem paraugiem neatkarīgi no sastāva, pēc to termiskās apstrādes 1200 °C temperatūrā ir novērojamas būtiskas blīvuma izmaiņas, kuras var saistīt ar materiāla klinkerēšanos un strukturālām izmaiņām, tie turpmākām pārbaudēm netika izmantoti.



4.26. att. Atvērtā porainība paraugu sērijām S, 0,1K, 0,3K un 0,5K.

4.21. tabula

Atvērtā porainība paraugu sērijām S, 0,1K, 0,3K un 0,5K pirms un pēc termiskās apstrādes 800 un 1000 °C temperatūrās

|             | S          | 0,1K       | 0,3K       | 0,5K       |
|-------------|------------|------------|------------|------------|
| Nekarsētiem | 31,2 ± 2,9 | 30,3 ± 1,2 | 28,9 ± 0,9 | 33,4 ± 1,5 |
| 800 °C      | 27,2 ± 2,7 | 29,0 ± 1,3 | 29,0 ± 0,9 | 31,1 ± 1,6 |
| 1000 °C     | 23,7 ± 2,8 | 28,8 ± 1,2 | 29,8 ± 1,0 | 30,9 ± 1,5 |

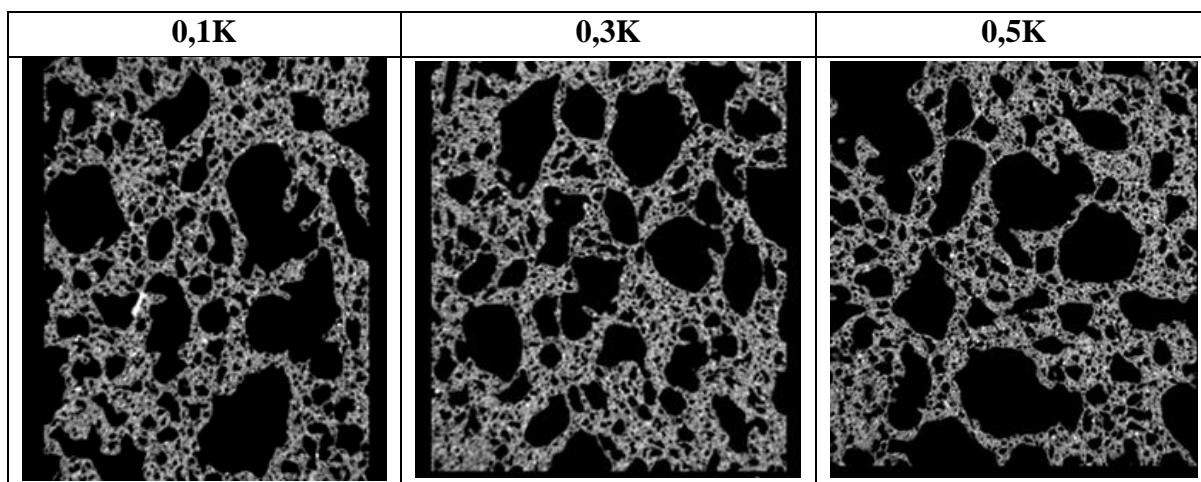
Atvērtā porainība iegūtajiem paraugiem ir robežās no 28,9-33,4 %. visaugstākā porainība ir termiski nepastrādātiem paraugiem 0,5K. Grafikā parādītā 4.26. attēlā var novērot sekojošu tendenci, pieaugot termiskās apstrādes temperatūrai paraugu S atvērtā porainība samazinās, likumsakarīgi, 800 °C – 27,2 % un 1000 °C – 23,7 %. Savukārt paraugiem ar K26 piedevu porainības izmaiņas pēc termiskās apstrādes 800 °C un 1000 °C temperatūrā ir maznozīmīgas un tās ir mērījumu kļūdu robežās.

Iegūto kompozītmateriālu ūdensuzsūces un atvērtās porainības rezultātus var pamatot ar uzņemtajiem Micro-XCT attēliem (4.22. tabula). Poru lielums ir diapazonā no 100 μm līdz 5000 μm. Augstā atvērtā porainība ir saistīta ar materiāla struktūras veidošanās īpatnībām: gāzu un brīvā ūdens iztvaikošanu materiāla saistīšanās laikā. Tas arī izskaidro to, ka iegūtajiem

sārnu aktivizētajiem alumosilikātu kompozītmateriāliem ūdensuzsūce ir salīdzinoši augsta (4.20. tabula).

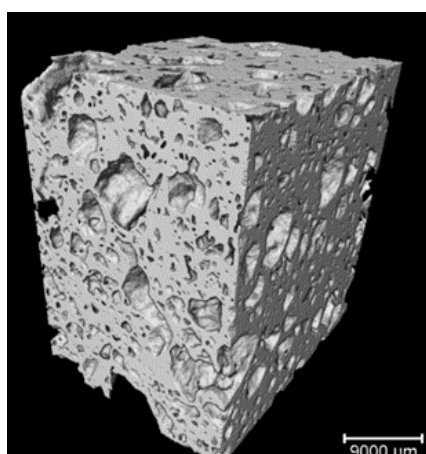
4.22. tabula

Uzņemtie attēli ar Micro-XCT visiem sēriju paraugiem

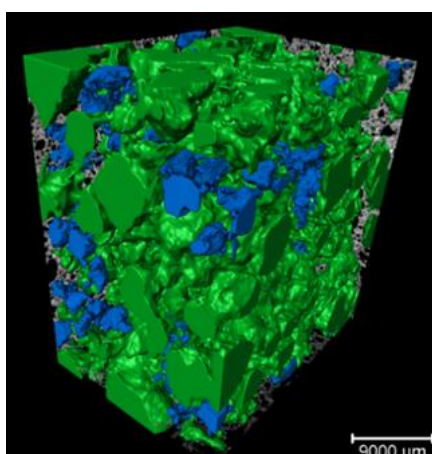


ASRW daudzums visos sastāvos bija vienāds, tas tika aprēķināts kā 10 % no kopējās sauso izejvielu masas (šamota un K26), tādēļ poru struktūra iegūtajiem materiāliem ir līdzīga un pēc vizuālās apskates nav iespējams noteikt vērā ņemamas atšķirības starp paraugu S, 0,1K, 0,3K un 0,5K struktūrām (4.22. tabula). Poru sienīņas ir ļoti porainas un sastāv no daudz mazām mikroporām (to pamato SEM mikrofotogrāfijas 4.30., 4.31. att.).

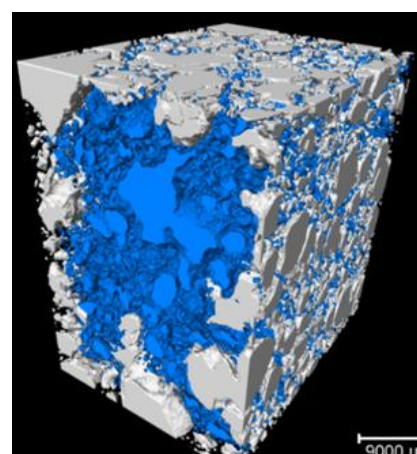
“Avizo Fire 3D” programmā ir iespējams iekrāsot un izdalīt noteikta izmēra poras, kā arī noteikt šo specifiski izvēlēto poru atrašanās vietu paraugā (4.27., 4.28., 4.29. att.).



4.27. att. 3D vizualizācija paraugam 0,5K.



4.28. att. Poru izmēru analīze (zaļās un zilās – lielizmēra poras) ( $7 \times 10^9$ ,  $9 \times 10^9$ ,  $1,2 \times 10^{11}$ ) 0,5K paraugam.



4.29. att. Slēgtās un atvērtās poras 0,5K paraugam.

4.23. tabula

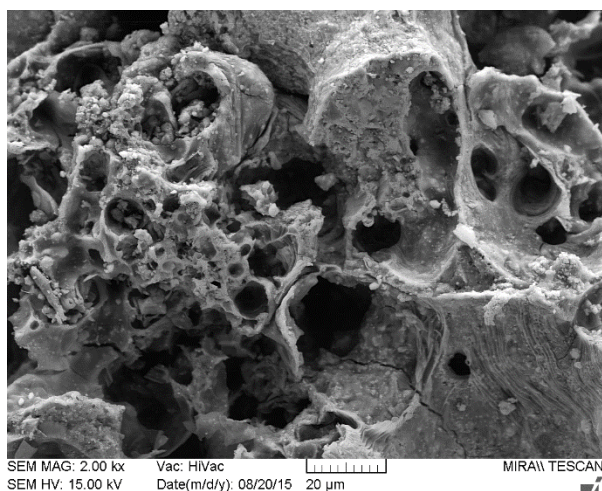
Poru izmēru sadalījums (tilp.%) paraugiem 0,1K, 0,3K un 0,5K, noteikti ar rentgenstaru mikro-datortomogrāfu (Micro-XCT)

| Sastāvs | $\leq 100 \mu\text{m}$ | 100-250<br>$\mu\text{m}$ | 250-500<br>$\mu\text{m}$ | 500-1000<br>$\mu\text{m}$ | 1000-5000<br>$\mu\text{m}$ | $\geq 5000$<br>$\mu\text{m}$ |
|---------|------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|----------------------------|------------------------------|
| 0,1K    | 0                      | 2,0                      | 2,4                      | 5,4                       | 87,3                       | 2,9                          |
| 0,3K    | 0                      | 0,9                      | 2,1                      | 4,9                       | 89,7                       | 2,4                          |
| 0,5K    | 0                      | 0,5                      | 1,9                      | 4,3                       | 90,2                       | 3,1                          |

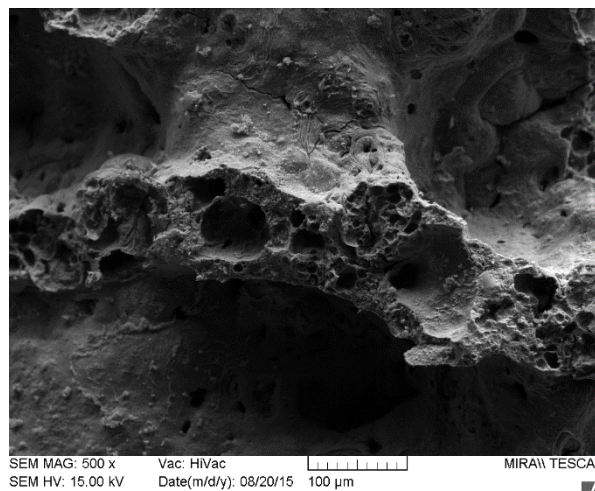
Tika konstatēts, ka iegūtajiem alumosilikātu kompozītmateriālu paraugiem, dominējošais poru lielums ir robežās no 1000-5000  $\mu\text{m}$  (4.23. tabula). Poras ar izmēriem robežās no 1000–5000  $\mu\text{m}$ : paraugam 0,1K ir ~87 %, paraugam 0,3K – ~90 %, un paraugam 0,5K – ~90 %.

Lai izskaidrotu iegūto rezultātu atšķirības starp divām metodēm (ASTM C188 un rentgenstaru mikro-datortomogrāfiju), tika uzņemtas SEM mikrofotogrāfijas.

Pēc Micro-XCT uzņemtajām bildēm nav iespējams konstatēt maza izmēra poras (< 48  $\mu\text{m}$ ), kuras ir redzamas SEM uzņemtajās mikrofotogrāfijās (4.30., 4.31., 4.32. att.).

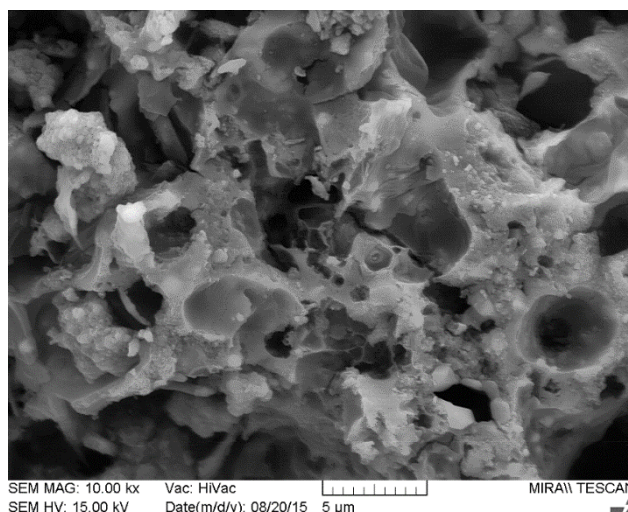


4.30. att. Parauga S mikrostruktūra, 2000 × liels palielinājums.



4.31. att. Parauga 0,5K mikrostruktūra, 500 × liels palielinājums.

Var redzēt, ka poru sienīšas sastāv no mazām mikroporām, kuras “Avizo Fire 3D” programmas izšķirtspēja nespēj uztvert un tādēļ ir izskaidrojama rezultātu (porainības) atšķirība, kura rodas izmantojot divas metodes: ASTM C188 un rentgenstaru mikro-datortomogrāfiju (4.24. tabula).



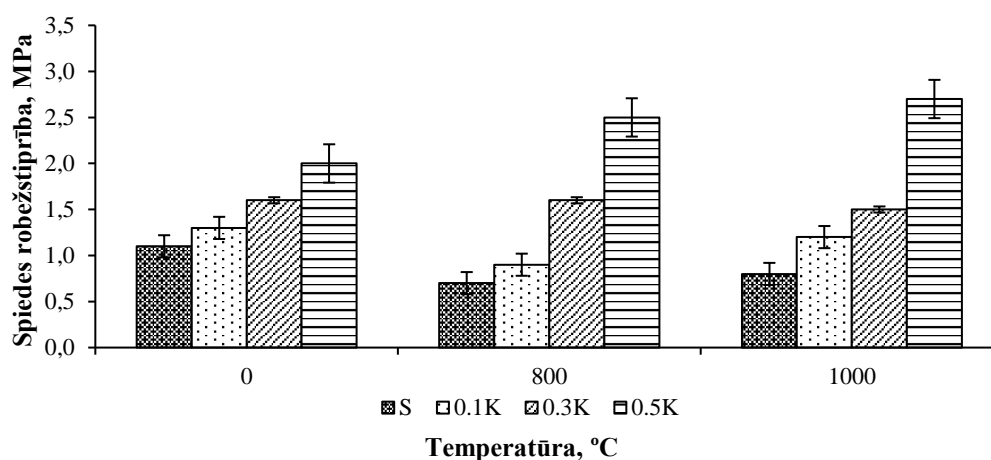
4.32. att. Parauga 0,3K mikrostruktūra, 10 000 × liels palielinājums.

4.24. tabula

Paraugu S, 0,1K, 0,3K un 0,5K porainība aprēķināta pēc Micro-XCT un ASTM C188, %

|                                     | 0,1K | 0,3K | 0,5K |
|-------------------------------------|------|------|------|
| Kopējā porainība (pēc Micro-XCT), % | 59   | 59   | 60   |
| Kopējā porainība (ASTM C188), %     | 83   | 84   | 84   |

Ar SEM uzņemtajās mikrofotogrāfijās (4.30., 4.31., 4.32. att.) var redzēt mikroporas, kas ir mazākas par dažiem mikrometriem. Pēc SEM analīzes var konstatēt, ka materiāls satur maza izmēra poras ( $< 48 \mu\text{m}$ ), tas izskaidro to, ka mikro – datortomogrāfijas (Micro-XCT) pētījumos iegūtie dati par parauga porainību neatbilst datiem, kas iegūti pēc ASTM C188 (4.24. tabula). Tādēļ “Avizo Fire 3D” programmas iegūtie rezultāti var tikt pielietoti makroporu identifikācijai paraugos, savukārt, uzrādītā starpība starp kopējo porainību aprēķinātu pēc ASTM C188 un porainību noteiktu ar “Avizo Fire 3D” programmu var tikt pielīdzināta mikro un kapilārajām porām.



4.33. att. Paraugu spiedes stiprība (MPa).



Alumosilikātu kompozītmateriālu spiedes stiprība (MPa)

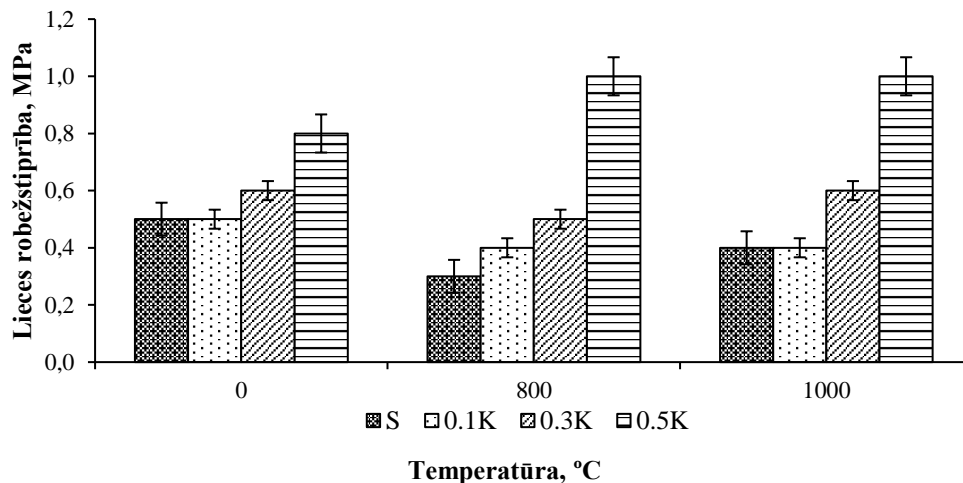
| Temperatūra | S         | 0,1K      | 0,3K      | 0,5K      |
|-------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 80 °C       | 1,1 ± 0,3 | 1,3 ± 0,2 | 1,6 ± 0,3 | 2,0 ± 0,3 |
| 800 °C      | 0,7 ± 0,1 | 0,9 ± 0,2 | 1,6 ± 0,3 | 2,5 ± 0,3 |
| 1000 °C     | 0,8 ± 0,2 | 1,2 ± 0,3 | 1,5 ± 0,3 | 2,7 ± 0,3 |

Palielinot K26 proporcionālo daudzumu alumosilikātu kompozītmateriālu sastāvā – paaugstinās materiāla spiedes stiprība.

Viszemākā spiedes stiprība tika konstatēta S paraugiem (4.33. att., 4.25. tabula). References sastāva (S) paraugu vidējā stiprība ir 1,1 MPa. Paraugiem ar 10 % K26 no šamota daudzuma (0,1K) spiedes stiprība sasniedz 1,3 MPa, paraugiem ar 30 % K26 (0,3K) – spiedes stiprība ir 1,6 MPa, bet paraugiem, kuriem 50 % šamota tika aizvietoti ar K26 (0,5K), spiedes stiprība palielinās divas reizes – sasniedzot 2,0 MPa (4.33. att., 4.25. tabula).

Pēc paraugu termiskās apstrādes 800 °C temperatūrā ir novērojama sekojoša tendence – paraugiem S un paraugiem 0,1K, kur 10 % šamota ir aizstāts ar K26, spiedes robežstiprība samazinās pēc paraugu termiskās apstrādes 800 °C temperatūrā: spiedes pretestība paraugiem no sērijas S ir 0,7 MPa, bet 0,1K sērijas paraugiem – 0,9 MPa. 0,3K spiedes stiprības rādītāji pēc termiskās apstrādes 800 °C temperatūrā nemainās, bet paraugiem 0,5K palielinās, sasniedzot 2,5 MPa, kas ir par ~24 % augstāks rādītājs salīdzinot ar termiski neapstrādātiem paraugiem.

Pēc paraugu termiskās apstrādes 1000 °C temperatūrā paraugiem no sērijām S un 0,1K spiedes stiprības rādītāji ir zemāki, salīdzinot ar nekarsētu paraugu spiedes pretestību, bet augstāki par 800 °C temperatūrā apstrādātu paraugu spiedes pretestību. Tas, iespējams, ir saistīts ar saķepšanas procesu sākšanos šajā temperatūrā. Savukārt, 0,3K sērijas paraugiem pēc 1000 °C termiskās apstrādes spiedes pretestība faktiski nemainās jeb mainās mērījumu kļūdas robežās. Savukārt, paraugiem, kur 50 % šamota ir aizstāts ar K26 (paraugu sērija 0,5K), spiedes robežstiprība pēc termiskās apstrādes 1000 °C temperatūrā sasniedz 2,7 MPa, kas ir par ~8 % augstāks rādītājs nekā 800 °C temperatūrā termiski apstrādātiem paraugiem un par ~34 % augstāks rādītājs, salīdzinot ar termiski neapstrādātiem šīs sērijas paraugiem.



4.34.att. Alumosilikātu kompozītmateriālu lieces robežstiprība.

4.26. tabula

Alumosilikātu kompozītmateriālu lieces robežstiprība (MPa)

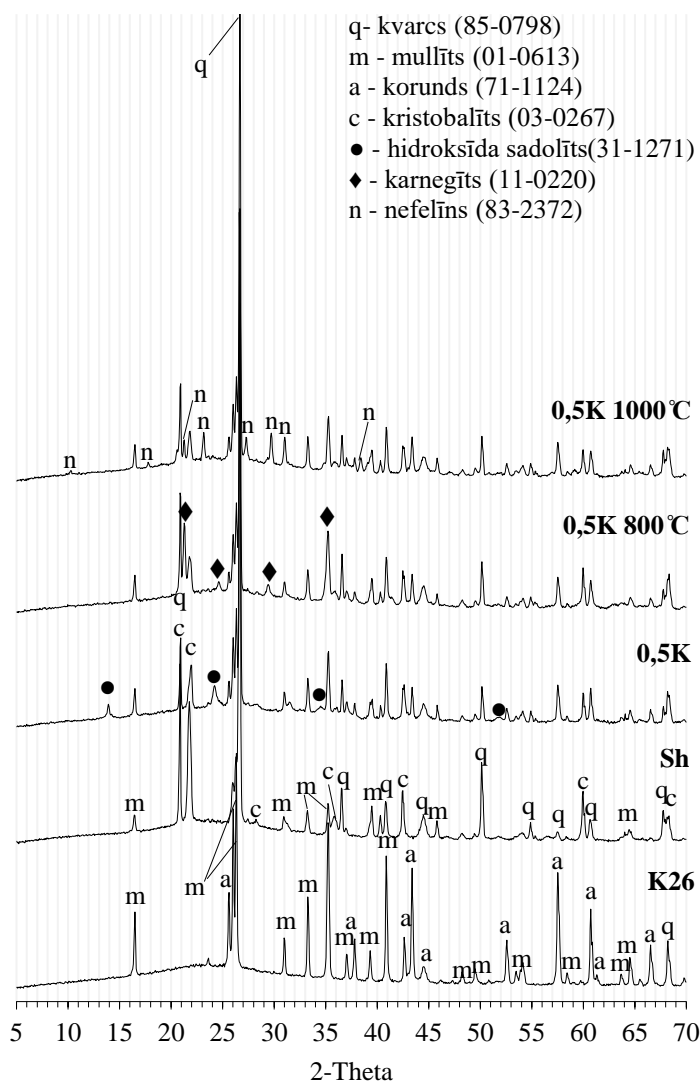
| Temperatūra | S         | 0,1K      | 0,3K      | 0,5K      |
|-------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 80 °C       | 0,5 ± 0,1 | 0,6 ± 0,1 | 0,6 ± 0,1 | 0,8 ± 0,1 |
| 800 °C      | 0,3 ± 0,1 | 0,4 ± 0,1 | 0,5 ± 0,1 | 1,0 ± 0,0 |
| 1000 °C     | 0,4 ± 0,0 | 0,4 ± 0,0 | 0,6 ± 0,1 | 1,0 ± 0,0 |

S, 0,1K un 0,3K sēriju paraugiem lieces robežstiprības rezultāti ir līdzīgi (0,5-0,6 MPa). Lieces pretestība 0,5K sērijas paraugiem ir 0,8 MPa (4.26. tabula). Aizvietojo 10 % un 30 % šamota ar K26 paraugu lieces stiprība pēc termiskās apstrādes 800 un 1000°C temperatūrās samazinās līdz 0,3–0,4 MPa. 0,3K sērijas paraugu lieces stiprība pēc termiskās apstrādes faktiski nemainās.

Viennozīmīgi, vislabākos lieces pretestības rezultātus uzrāda paraugi, kuriem 50 % šamots ir aizstāts ar K26. Nekarsētiem 0,5K sērijas paraugiem lieces stiprība sasniedz 0,8 MPa. Paaugstinot termiskās apstrādes temperatūru, 0,5K sērijas paraugiem palielinās spiedes pretestības rezultāti: ~1 MPa (pēc termiskās apstrādes gan 800 °C, gan 1000 °C temperatūrā) (4.34. att., 4.26. tabula). Savstarpēji salīdzinot S, 0,1K, 0,3K un 0,5K sēriju paraugus, var secināt, ka K26 pildviela būtiski paaugstina materiāla lieces stiprību.



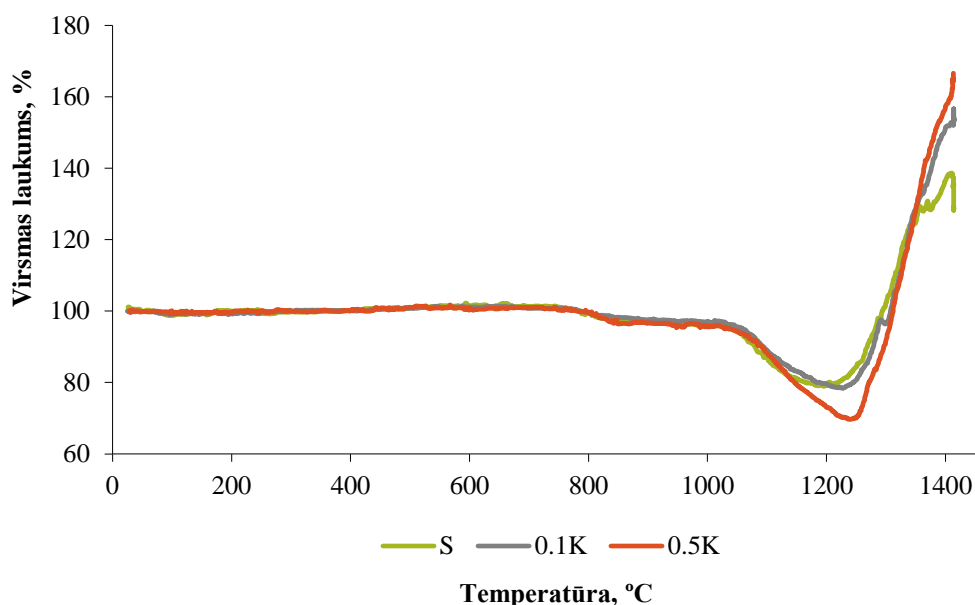
Iegūto alumosilikātu kompozītmateriālu (0,5K) mineralogiskais sastāvs un tā izmaiņas termiskās apstrādes laikā ir noteiktas ar rentgenstaru difrakcijas metodi (4.35. attēls). Pacēlums, kurš redzams 2-Theta = 10–30° atspoguļo amorfo fāzi ASC, kas savukārt raksturojas kā N-A-S-H gēls, kurš rodas sārmu aktivizācijas procesā<sup>266</sup>.



4.35. att. XRD difrakcijas ainas izejvielām (K26 un šamotam) un sārmu aktivizētā kompozītmateriāla 0,5K difrakcijas ainas pirms un pēc karsēšanas augsttemperatūrās apstākļos.

Iegūtajam sārmu aktivizētajam kompozītmateriālam 0,5K ir atrodamas tādas kristāliskās fāzes kā mullīts ( $\text{Al}_{4.56}\text{Si}_{1.44}\text{O}_{9.72}$ ), kvarcs ( $\text{SiO}_2$ ), korunds ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) un kristobalīts ( $\text{SiO}_2$ ), kuras veidojas no izejvielām – šamota un K26. Hidroksīda sadolīts ( $1.08\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.68\text{SiO}_2 \cdot 1.8\text{H}_2\text{O}$ ; sadolītu grupa – ceolīti) un N-A-S-H gēls, kas rodas šamota aktivizācijas laikā arī ir noteikts. Vērā ņemamas N-A-S-H gēla izmaiņas pēc paraugu termiskās apstrādes dažādās temperatūrās (800 °C un 1000°C) netika noteiktas ar difrakcijas metodi. Tajā pašā laikā pēc termiskās apstrādes 800 °C temperatūrā nav konstatēts hidroksīda sadolīts, bet jauna kristāliskā fāze karnegīts ( $\text{NaAlSiO}_4$ ) tika identificēta. Tas varētu tikt

izskaidrots ar to, ka hidroksīda sadolīts transformējās ceolītā X, kurš kūst 760 °C temperatūrā un kļūst amorfs, savukārt, 800 °C temperatūrā tas pārkristalizējas karnegītā<sup>265</sup>. Pēc paraugu termiskās apstrādes 1000 °C temperatūrā tādas fāzes kā kvarcs, mullīts, korunds un kristobalīts saglabājas un rodas jauna kristāliskā fāze – nefelīns ( $\text{Na}_{6.65}\text{Al}_{6.24}\text{Si}_{9.76}\text{O}_{32}$ ). Temperatūras diapazonā no 900–1000 °C nefelīns transformējas karnegītā.



4.36. att. Augsttemperatūras mikroskopijas līknes paraugiem S, 0,1K un 0,5K.

Lai noteiktu K26 pildvielas ietekmi uz ASC karstumturības īpašībām paaugstinātā temperatūrā, tika veikta augsttemperatūras mikroskopija paraugiem bez K26 piedevas (references sastāvam (S)), paraugiem ar vislielāko K26 saturu sastāvā (0,5K) un paraugiem, kurā 10 % šamota tika aizstāti ar K26 (0,1K). Pētījums veikts, lai noskaidrotu pildvielas spēju ierobežot materiālu dimensiju izmaiņas paaugstināts temperatūras apstākļos (4.27., 4.28. tabula).

Relatīvās laukumu izmaiņas alumosilikātu kompozītmateriāliem pie dažādām temperatūrām dotas 4.36. attēlā. Rezultāti parāda, ka līdz 1000 °C visu paraugu dimensiju izmaiņas ir praktiski vienādas. Atšķirības paraugu dimensiju maiņā konstatētas pēc 1000 °C temperatūras sasniegšanas. 5 % rukums S sērijas paraugiem sākas 1041 °C temperatūrā, 0,1K sērijas paraugiem 5 % tiek sasniegti 1059 °C temperatūrā, bet 0,5K sērijas paraugiem – 1036 °C temperatūrā.

S sērijas paraugiem 7,5 % rukums tiek sasniegts 1065 °C temperatūrā, 0,1K sērijas paraugiem – 1079 °C, bet 0,5K – 1069 °C. 10 % rukums S sērijas paraugiem tiek sasniegts 1080 °C temperatūrā, 0,1K – 1094 °C, bet 0,5K – 1091 °C. 20 % rukums S sērijas paraugiem konstatēts pie 1165 °C temperatūras, 0,1K pie – 1145 °C, bet 0,5K pie – 1146 °C. Pēc iegūtajām augsttemperatūras mikroskopijas līknēm (4.36. att., 4.27., 4.28. tabula), var secināt, ka dimensionālo izmaiņu tendence visiem sastāviem augstas temperatūras ietekmē ir praktiski vienāda un nav novērojamas būtiskas atšķirības starp S, 0,1K un 0,5K sēriju paraugiem. 4.28.

tabulā ir dotas attiecīgo sēriju paraugu (S, 0,1K, 0,3K un 0,5K) dimensiju izmaiņas pie dažādām termiskās apstrādes temperatūrām.

4.27. tabula

Relatīvā laukuma izmaiņas paraugiem, kas karsēti dažādās temperatūrās

| Sastāvs | Deformācijas temperatūra, °C | Rukums 5 % | Rukums 7,5 % | Rukums 10 % | Rukums 20 % |
|---------|------------------------------|------------|--------------|-------------|-------------|
| S       | 1267 °C                      | 1041 °C    | 1065 °C      | 1080 °C     | 1165 °C     |
| 0,1K    | 1189 °C                      | 1059 °C    | 1079 °C      | 1094 °C     | 1145 °C     |
| 0,5K    | 1336 °C                      | 1036 °C    | 1069 °C      | 1091 °C     | 1146 °C     |

4.28. tabula

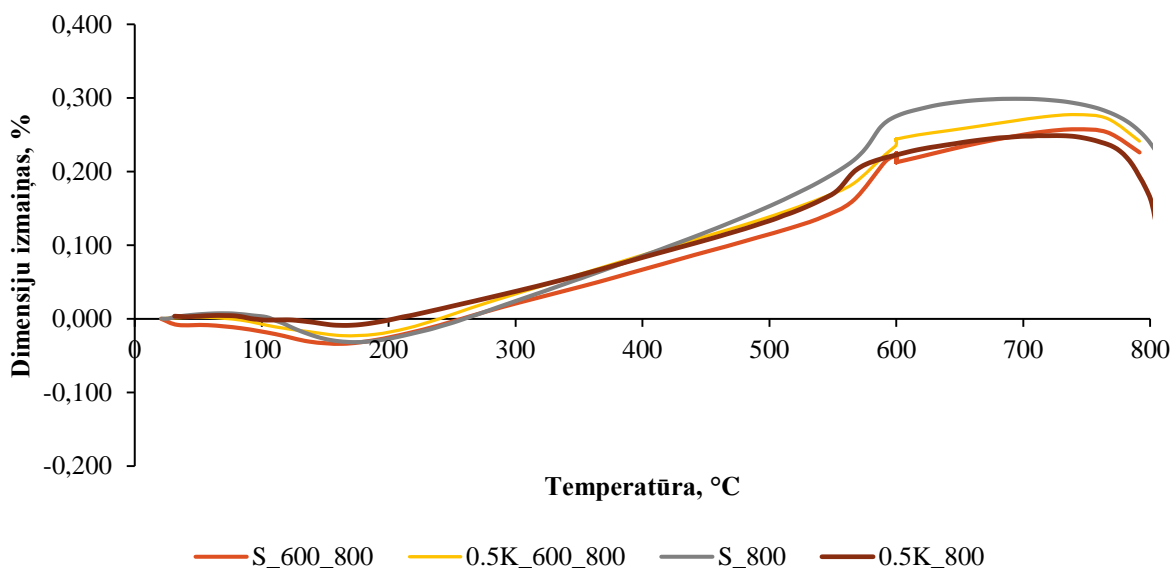
Sastāvu dimensiju izmaiņas pie dažādām temperatūrām, %

| Temperatūra | S rukums, % | 0,1K rukums, % | 0,5K rukums, % |
|-------------|-------------|----------------|----------------|
| 800 °C      | 0,5         | 0,3            | 0,5            |
| 900 °C      | 3,1         | 2,4            | 0,9            |
| 1000 °C     | 4,0         | 3,1            | 4,3            |
| 1100 °C     | 13,1        | 13,9           | 4,6            |

Paraugu sērijas 0,5K un S tika pārbaudītas augsttemperatūras dilatometra iekārtā, lai konstatētu materiāla dimensionālās izmaiņas temperatūras iedarbības rezultātā. Lai novērtētu temperatūras apstrādes ietekmi uz materiāla dimensionālajām izmaiņām tika pārbaudīti dažādi režīmi: 1) paraugi tika termiski apstrādāti līdz 800 °C ar ātrumu 5 K/min izturēti 3 stundas un tad atdzesēti brīvā režīmā, 2) paraugi tika termiski apstrādāti ar ātrumu 5 K/min līdz 600 °C, izturēti 20 stundas 600 °C temperatūrā, un pēc tam temperatūra tika kāpināta ar ātrumu 5 K/min līdz 800 °C grādiem, izturēti 3 stundas un atdzesēti brīvā režīmā.

No iegūtajiem rezultātiem var secināt, ka līdz 700 °C temperatūrai nav novērojamas dimensionālas izmaiņas (4.37. att.), kas atbilst rezultātiem iegūtiem ar augsttemperatūras mikroskopu (4.36. att.).

Ar augsttemperatūras mikroskopijas datiem tiek pamatoti dati, kas iegūti no augsttemperatūras dilatometrijas pārbaudēm (4.37. att.). Grafiku līknes liecina (4.37. att.), ka K26 pildviela minimāli ietekmē materiāla dimensiju izmaiņas. Dimensiju izmaiņa paraugiem (S un 0,5K) 700 °C temperatūrā ir aptuveni 0,5 %. Karsēšanas režīms būtiski neietekmē materiāla dimensionālās izmaiņas temperatūras intervālā no 25 °C līdz 900 °C. 4.37. attēlā ir redzams, ka S un 0,5K sēriju paraugi dimensijas palielinās par 0,25–0,3 %, ja termiskās apstrādes temperatūra sasniedz 600–800 °C.

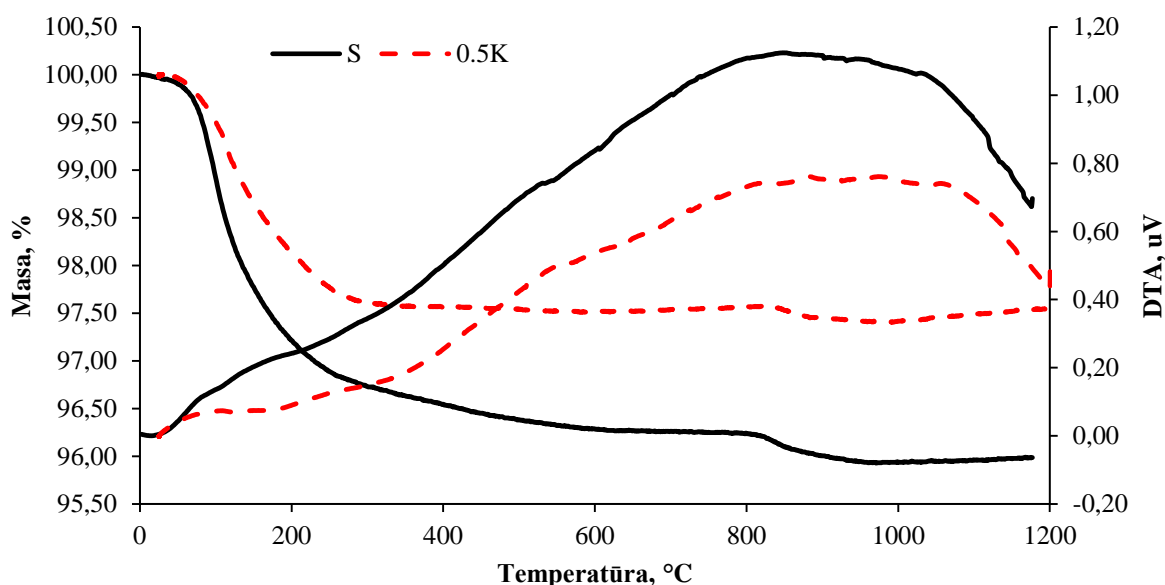


4.37. att. Dimensiju izmaiņas S un 0,5K sēriju paraugiem. Attēloti 2 režīmi: 1) Paraugu 0,5K un S izturēšana 600 °C grādos 20 stundas (S\_600\_800 un 0,5K\_600\_800), pēc tam temperatūra pacelta līdz 800 °C, 2) Paraugi termiski apstrādāti vienmērīgi līdz 800 °C (S\_800 un 0,5K\_800).

No 4.37. attēla var secināt, ka neatkarīgi no izvēlēta karsēšanas režīma un materiāla sastāva (S vai 0,5K), dimensiju izmaiņas abiem materiāliem ir praktiski līdzīgas un, paraugus karsējot temperatūrā, kas nepārsniedz 800 °C, dimensionālās izmaiņas nepārsniedz 0,3 %.

No iegūtajiem rezultātiem var secināt, ka pēc 800 °C abu sēriju paraugi (S un 0,5K) strauji sarūk. Tas atbilst ar augsttemperatūras mikroskopiju iegūtajiem rezultātiem (4.28. tabula, 4.36. att.).

S un 0,5K sēriju paraugiem uzņemtas DTA līknes, kas parādītas 4.38. attēlā. Aprakstot mineralogiskā sastāva izmaiņas līdz 1200 °C temperatūrai, tiek konstatēts, ka abiem sastāviem ir līdzīgs eksotermiska efekta raksturs. Paraugiem no sērijas S eksotermiska efekta maksimālā vērtība tiek sasniegta 815 °C temperatūrā, bet paraugiem no sērijas 0,5K tā tiek novirzīta uz 864 °C temperatūru. Šo eksotermisko efektu varētu izskaidrot ar jaunu minerālvielu veidošanos.



4.38. att. DTA /TG līknes paraugiem no sērijām S un 0,5K.

4.38. attēlā ir parādīti TG rezultāti S un 0,5K sēriju paraugiem (masas zudumi paraugus karsējot). Brīvā  dens iztvaikošana notiek no 100–200  C temperatūrai. Abām TG līknēm (paraugu sērijas S un 0,5K), tāpat kā DTA līknēm, ir savstarpēji līdzīgs raksturs temperatūras intervālā līdz 400  C. Temperatūras intervālā no 400  C līdz 800  C nelielas masas izmaiņas konstatējamas paraugu sērijai S, kas saistīta ar šamota palielināto īpatsvaru sastāvā. Pēc 800  C temperatūras sasniegšanas, abu paraugu masas nedaudz samazinās, tas ir saistīts eksotermisko efektu konstatētu DTA līknēs.

Paraugu rukums sākas ap 800  C un tas ir attiecināms uz kalcija aluminātu silikātu hidrātu (C-A-S-H) fāzes dehidrācijas beigām un jaunu fāzu kristalizācijas s kumu (4.38. att.). Karsēšanas procesā, pārbaudāmie paraugi iziet “trīs soļu” dehidrācijas procesu. Pirmkārt, fizikāli saistītais ūdens dehidr jas līdz 150  C. Otrkārt, ķīmiski saistītais ūdens dehidr jas starp 100  C un 300  C, un treškārt – dehidroksil cijas procesi ķīmiski sasaist t m OH grupām notiek virs 300  C temperatūras. Dehidrācijas process beidzas 400–600  C temperatūras intervālā, kā tas ir redzams pēc DTA līknēm (4.38. att.). Neliels endotermisks efekts, kas tiek konsat ts 573  C temperatūrā (4.38. att.) ir attiecināms uz strukturālo fāzu maiņu, kad  $\alpha$ -kvarcs  $\text{SiO}_2$  pāriet uz  $\beta$ -kvarcu. Šis secinājums ir arī pamatots ar dilatometrijas testa rezultātiem (4.37. att.).

Dilatometrijas testa rezultāti tika salīdzināti ar DTA/TG rezultātiem, un tie pamato un apstiprina fāzu maiņas materiālā. Var secināt, ka K26 pildviela minimāli ietekmē un ierobežo materiāla dimensiju izmaiņas, bet ietekmē masas izmaiņas (lielāks K26 apjoms materiāla kompozīcijā samazina paraugu masas izmaiņas temperatūras intervālā līdz 600  C) – masas zudumi S sērijas paraugiem kars tiem līdz 600  C temperatūrai sasniedz 3,7 %, bet 0,5K sērijas paraugiem – 2,5 %. Izteikt ki masas zudumi karsējot paraugus līdz 400  C temperatūrai, kas saistīti ar dehidr ciju, ir konsat ti paraugiem bez K26 pildvielas, bet paraugiem ar K26 pildvielā (0,5K sērija) vērā ņemami masas zudumi beidzas aptuveni 200  C temperatūrā.

## Secinājumi

Šajā disertācijas darba nodaļā tika noteikta K26 pildvielas ietekme uz karstumturības īpašībām un materiāla rukumu.

Pēc augsttemperatūras mikroskopa un dilatometra iegūtajiem rezultātiem tiek secināts, ka sastāvi (S, 0,1K, 0,3K un 0,5K) uzrāda minimālas dimensiju izmaiņas līdz 0,3–0,5 % tos termiski apstrādājot līdz 800 °C. Savukārt, pēc termiskās apstrādes 1000 °C temperatūrā, ASC rukums sasniedz 3,1–4,3 %.

Atvērtā porainība nekarsētiem ASC paraugiem ir diapazonā no 28,9 % līdz 33,4 %, pēc termiskās apstrādes 800 °C un 1000 °C temperatūrās ir novērojama atvērtās porainības un ūdensuzsūces samazināšanās iegūtajiem sārmu aktivizētajiem kompozītmateriāliem.

Pētītajos materiālos dominē poras ar izmēriem diapazonā no 100 μm līdz 5000 μm, sastādot kopējo porainību līdz 90 %. Iegūtajiem sārmu aktivizētajiem alumosilikātu kompozītmateriāliem ūdensuzsūce ir salīdzinoši zema (29–33 %), jo struktūrā dominē slēgtās poras.

Blīvums ir robežās no 621–756 kg/m<sup>3</sup> neapdedzinātiem paraugiem. Pieaugot K26 īpatsvaram materiāla kompozīcijā palielinās materiāla blīvums, bet pēc paraugu termiskās apstrādes 800 °C un 1000 °C temperatūrā blīvums visiem paraugiem ir samazinās.

K26 būtiski ietekmē ASC mehāniskās īpašības. Jo lielāks ir K26 īpatsvars sastāva kompozīcijā, jo augstāka ir lieces un spiedes pretestība. Pie tam pēc termiskās apstrādes 800 °C un 1000 °C temperatūrās tā pieaug paraugiem ar lielāko K26 daudzumu (0,5K).

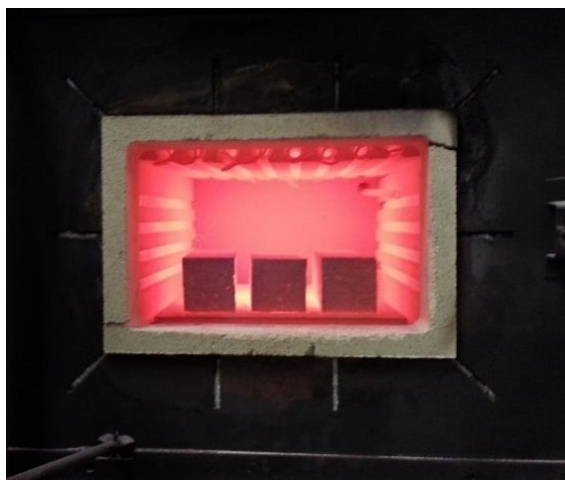
#### 4.5. ASC ar K26 pildvielu tiešās karstumturības pārbaudes

**Pētījuma mērķis:** Noskaidrot sārmu aktivizēto alumosilikātu kompozītmateriālu, kuri izgatavoti uz šamota bāzes un ar ugunsizturīgo ķieģeļu krāsns oderējuma zāģēšanas atlikumu (K26) pildvielu un aktivizēti ar NaOH aktivizācijas šķīdumu, reālo karstumnoturību, izmantojot tiešās pārbaudes metodi.

Atbilstoši iepriekšējā nodaļā veiktajiem pētījumiem secināts, ka ugunsizturīgo ķieģeļu krāsns oderējuma zāģēšanas atlikumu pildviela (K26) būtiski paaugstina sārmu aktivizēto materiālu mehāniskās īpašības salīdzinot ar references sastāvu (tikai aktivizētu šamotu) un paraugi ar K26 pildvielu ir pielietojami darba temperatūrā līdz 800 °C (rukums nepārsniedz 0,3–0,5 %), bet, ja darba temperatūra sasniedz 1000 °C paraugu maksimālais rukums sasniedz 4 %.

Iegūtie mehāniskās stiprības un fizikālo īpašību rezultāti ar NaOH aktivizācijas šķīdumu aktivizētajiem uz šamota bāzes izstrādātajiem kompozītmateriāliem pēc apstrādes 800 °C un 1000 °C ir daudzsološi tālākām materiāla termiskās noturības pārbaudēm, izmantojot karstumciklēšanu un termošoka pārbaudes. Potenciāli šie jauniegūtie materiāli tiks izmantoti kā termoizolācijas slānis industriālam pielietojumam, piemēram, industriālās krāsnīs, kur viens no materiāla darba režīmiem būs strauja uzsildīšana – temperatūras uzturēšana 800–1000 °C diapazonā, un strauja atdzišana.

Pētījumā tiks analizēta materiālu struktūra un iegūtas deformācijas pēc katra karsēšanas cikla 800 °C temperatūrā. Pēc katra termiskā cikla paraugam tiek mērīts ultraskaņas ātrums un noteikti struktūras bojājumi.



4.39. att. Paraugu termiskā apstrāde krāsnī 800 °C.



4.40. att. Paraugu strauja atdzišana ar gaisa ventilatoru.

## Paraugu izgatavošana

Paraugi izgatavoti atbilstoši iepriekšējā nodaļā aprakstītajiem “Paraugu izgatavošana”. Materiālu sastāvdaļu kompozīcija ir dota 4.29. tabulā. Izmantoto izejmateriālu apraksts ir dots Eksperimentālās daļas 3. nodaļā “Pētījumos izmantoto izejmateriālu apraksts”.

4.29. tabula

Alumosilikātu kompozītmateriālu sastāvs (masas %)

| Sastāvi  | S                       | 0,1K                    | 0,3K                     | 0,5K                     |
|--|-------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|
| ASRW   | 10                      | 10                      | 10                       | 10                       |
| Sh   | 100                     | 90                      | 70                       | 50                       |
| K26  | 0                       | 10                      | 30                       | 50                       |
| Cietvielu maisījums pret 6M NaOH šķīdumu, attiecība      | 0,36                    | 0,34                    | 0,33                     | 0,32                     |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /6M NaOH attiecība, (A/N) | 25,12 / 0,36<br>= 69,77 | 29,04 / 0,34<br>= 85,41 | 38,76 / 0,33<br>= 117,45 | 44,72 / 0,32<br>= 139,75 |

Tika pārbaudītas 4 dažādu sastāvu sērijas – S, 0,1K, 0,3K un 0,5K aktivizētas ar 6M NaOH sārmu aktivizācijas šķīdumu, kurās Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/6M NaOH (A/N), attiecība konsekventi pieaug no 69,77 līdz 139,75.

No katras paraugu sērijas tika termiski apstrādātas karstumturības ciklos paralēli 3 prizmas un iegūtas mērījumu vidējās vērtības. Katras sērijas paraugi tika iedalīti vēl divās grupās: 1) sastāvi, kuri netika iepriekš termiski apstrādāti, 2) paraugi, kuri pirms karstumturības pārbaudes tika termiski apstrādāti 800 °C temperatūrā ar karsēšanas ātrumu 5 °C /min un izturēti 3 stundas maksimālā temperatūrā, un tad brīvā režīmā atdzesēti. Sākotnējai termiskai apstrādei pakļautie paraugi 4.30. tabulā ir atzīmēti ar “\_800”.



a)



b)





c)



d)

4.41. att. Paraugi pēc ciklēšanas 800 °C: a) 0,1K paraugi iepriekš termiski apstrādāti 800 °C, b) S paraugi iepriekš termiski apstrādāti 800 °C, c) 0,1K sākotnēji nekarsētie paraugi, d) 0,3K sākotnēji nekarsētie paraugi.

4.41. attēlā var redzēt, ka atsevišķiem paraugiem pēc karstumturības ciklēšanas veidojas plaisas un mikroplaisas.

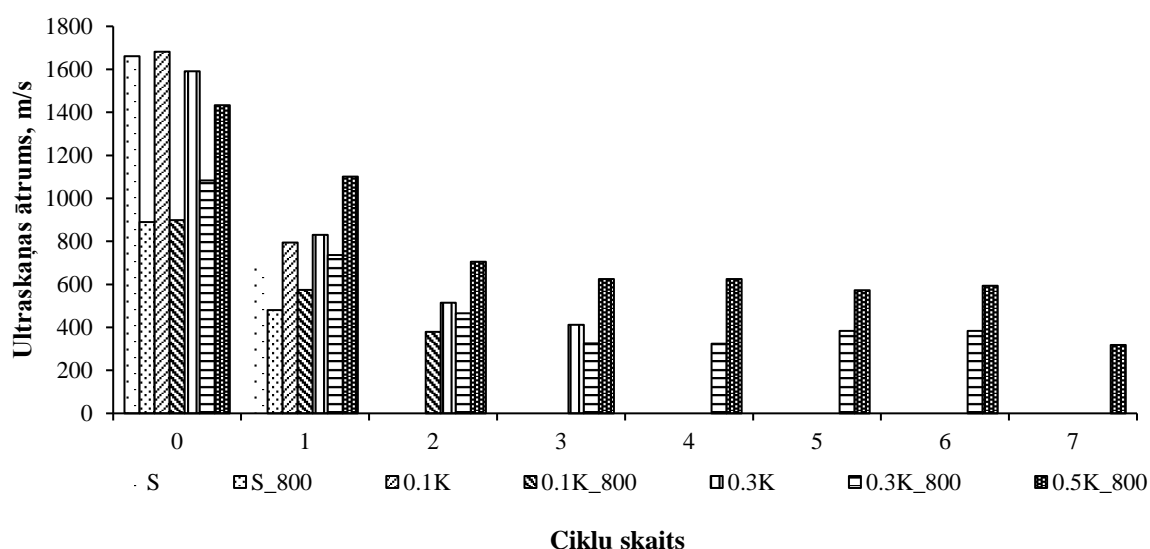
Pirms karstumturības ciklēšanas testa veikšanas, visiem paraugiem tika veikti ultraskaņas mērījumi, lai konstatētu strukturālos defektus. Termiski neapstrādātu paraugu (visām sērijām) ultraskaņas rādītāji ir aptuveni  $2 \times$  augstāki nekā atbilstošās sērijas termiski neapstrādātiem paraugiem.

4.30. tabulā ir attēloti iegūtie ultraskaņas rādītāji pēc katra karsēšanas/atdzesēšanas cikla. Lai varētu spriest par materiālu lietderīgu izmantošanu augsttemperatūras iekārtās un to karstumturību, tika noteikts, ka 300 m/s ultraskaņas izplatīšanās ātrums ir kritiskā robeža, kas raksturo materiāla destrukciju jeb sabrukšanu.

Gan termiski neapstrādāti, gan termiski apstrādāti S sērijas paraugi bez būtiskām strukturālām deformācijām spēj izturēt tikai 1 karsēšanas ciklu. K26 piedeva uzlabo sārmu aktivizēto kompozītmateriālu karstumturību un, palielinot tās īpatnējo daudzumu kompozīcijā, palielinās izturēto termiskās apstrādes ciklu skaits. Karstumturība paaugstinās paraugiem, kuri pirms ciklēšanas ir termiski apstrādāti 800 °C temperatūrā: 0,3K sērijas paraugi (0,3K\_800) iztur 6 karsēšanas un straujas atdzesēšanas ciklus. Vislabākos rezultātus uzrāda paraugi 0,5K\_800; tie spēj izturēt 7 karsēšanas un straujas atdzesēšanas ciklus, līdz tiek sasniegts iepriekš nodefinētais kritērijs (ultraskaņas ātrums 300 m/s), kas raksturo struktūras pilnīgu sagraušanu un nav sasniedzis iepriekš noteikto kritisko robežu (4.42. att.).

Ultraskaņas ātrums pēc karstumciklēšanas paraugiem no sērijām S, 0,1K, 0,3K un 0,5K aktivizētiem ar NaOH

| Ciklu skaits | Sastāvi; nekarsēti paraugi un iepriekš termiski apstrādāti paraugi 800 °C |            |           |               |           |               |               |
|--------------|---|------------|-----------|---------------|-----------|---------------|---------------|
|              | S, m/s  | S_800, m/s | 0,1K, m/s | 0,1K_800, m/s | 0,3K, m/s | 0,3K_800, m/s | 0,5K_800, m/s |
| sācumā       | 1661  | 889        | 1682      | 898           | 1590      | 1084          | 1433          |
| 1. cikls     | 681   | 480        | 794       | 574           | 831       | 737           | 1101          |
| 2. cikls     | 160   | 213        | 262       | 379           | 515       | 466           | 705           |
| 3. cikls     | 139   | 236        | 218       | 158           | 411       | 325           | 624           |
| 4. cikls     | —   | 139        | 144       | 161           | 266       | 325           | 625           |
| 5. cikls     | —   | —          | —         | —             | 178       | 384           | 572           |
| 6. cikls     | —   | —          | —         | —             | 171       | 384           | 593           |
| 7. cikls     | —   | —          | —         | —             | 153       | 175           | 317           |



4.42. att. Ultraskaņas ātrums S, 0,1K, 0,3K un 0,5K sēriju paraugiem aktivizētiem ar NaOH pirms un pēc karstumturības cikliem (ciklu skaits līdz materiāla sagrūšanai, ultraskaņas ātrums nav zemāks par 300 m/s).

4.42. attēlā ir novērojamas tendences, jo lielāks apjoms K26 piedevas ir pievienots alumosilikāta kompozītmateriāla sastāvā, jo lielāka ir materiāla izturība pret karstumciklēšanu.

Pētījuma ietvaros tika noteikta izgatavoto materiālu (S, 0,1K, 0,3K un 0,5K) plātņu siltumvadītspēja. Siltumvadītspēja ASC materiāliem ir robežās no 0,14–0,16 W/(m K).

## Secinājumi

Secināts, ka karstumciklēšanas pārbažu laikā pēc katra veiktā cikla ultraskaņas ātruma izplatība paraugos samazinās, kas liecina par struktūras izmaiņām – tajā rodas mikroplaisas, kas samazina parauga mehāniskās īpašības. Tiek secināts, ka paraugi, kuri tika iepriekš termiski apstrādāti (karsēšanas ātrums  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , izturēti 3 stundas maksimālā temperatūrā  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  un lēnām atdzesēti) iztur skaitliski vairāk karsēšanas – atdzesēšanas ciklus.

Vislabākais karstumciklēšanas rezultāts tiek uzrādīts 0,5K sastāvam, kuram K26 pildvielas īpatsvara palielināšana ASC sastāvā paaugstina materiāla noturību pret karstumciklēšanu.

Pētīto materiālu sēriju paraugi 0,5K ir pielietojami augsttemperatūras apstākļos, kur materiāls tiek pakļauts termiskiem triecieniem (proti, daudzkreizējai karstumciklēšanai).

Siltumvadītspēja ASC materiāliem ir robežās no  $0,14\text{--}0,16\text{ W}/(\text{m K})$ .

## 5. Rezultātu aprobācija

Pētīto inovatīvo augsttemperatūras materiālu izgatavošana saistās ar noteiktu procesu virkni, kā rezultātā tiek iegūts komerciāli izmantojams inovatīvs augsttemperatūras materiāls uz sārnu aktivizētu materiālu izgatavošanas tehnoloģijas bāzes. Sārnu aktivizācijas procesā nepieciešams ievērot stingri noteiktus izgatavošanas etapus, kas novērš iespējamās kļūdas materiāla izgatavošanā. Novirze no izgatavošanas procesa var novest pie defektu rašanās materiālā, izmaiņām mineraloģiskajās un fizikālajās īpašībās, kā rezultātā materiāls nebūs piemērots komerciālai izmantošanai. Disertācijas darba ietvaros izstrādātas vadlīnijas inovatīva augsttemperatūras materiāla izgatavošanai uz sārnu aktivizētu alumosilikātu kompozītmateriālu bāzes, kā rezultātā tiek iegūts materiāls, kura darba temperatūra var sasniegt 1000 °C.

### 5.1. Sastāva ietekme uz sārnu aktivizētā alumosilikātu kompozītmateriāla īpašībām

Inovatīvā augsttemperatūras materiāla īpašības nosaka izejvielu kompozīcija – kādi sākotnējie izejmateriāli tiek izmantoti sārnu aktivizācijas procesā. Sārnu aktivizēšanas procesam piemērots ir plašs alumo-silikātu materiālu klāsts, bet aktivizācijas procesā veidotā materiāla īpašības atšķirsies no izvēlēta izejmateriāla veida un īpašībām. 5.1. tabulā apkopotas iespējamās izejvielas sārnu aktivizācijas procesam un to ietekme uz sārnu aktivizētā alumosilikātu kompozītmateriāla (ASC) īpašībām.

5.1. tabula

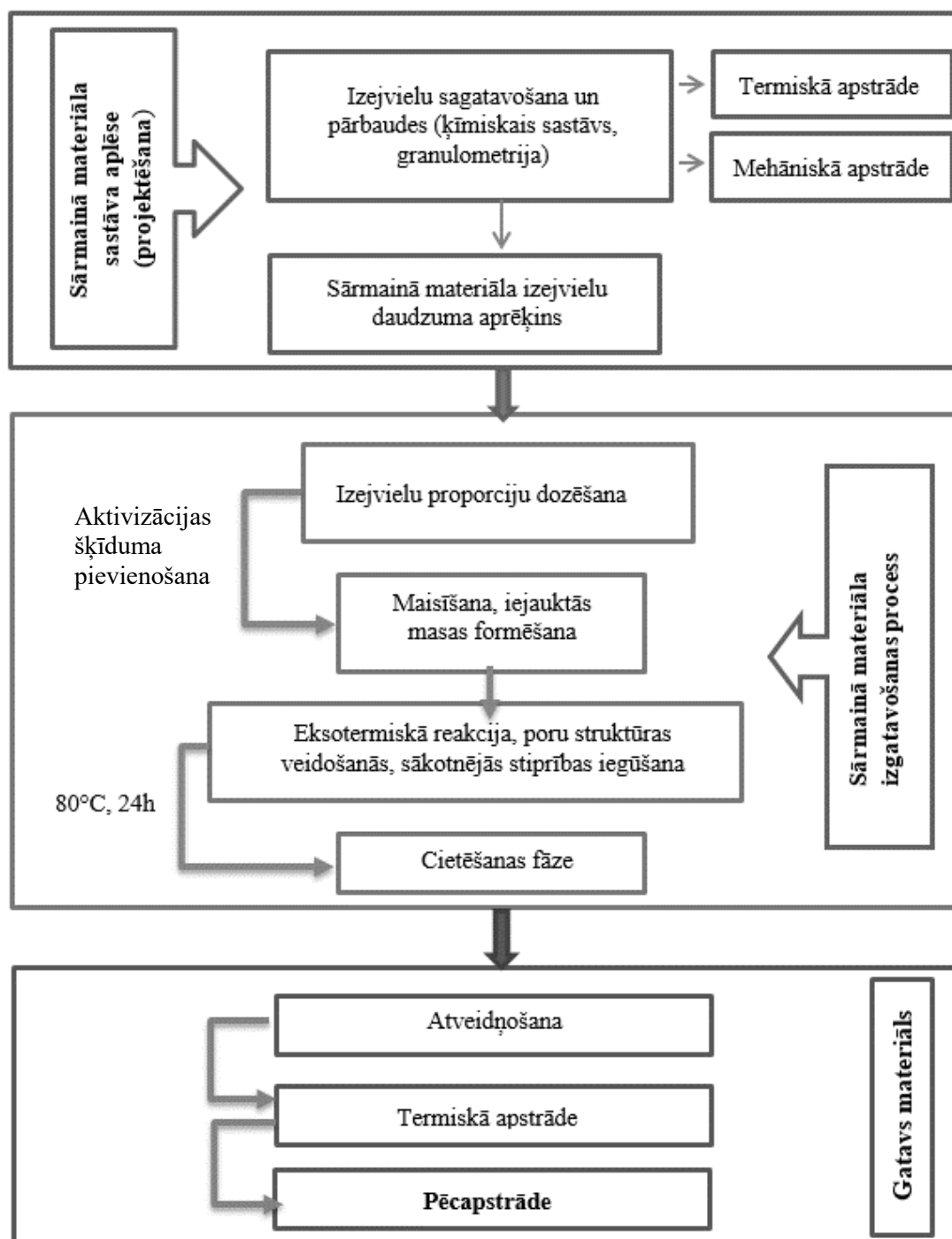
Iespējamās izejvielas sārnu aktivizācijas procesā un to ietekme uz ASC īpašībām

| Izejviela                             | Īpašības un nozīme   |
|---------------------------------------|--|
| Metakaolīns                           | Populārākais materiāls sārnu aktivizācijai. Komerciāli pieejams, augsts $\text{Al}_2\text{O}_3$ saturs. Sasniedzot 925 līdz 950 °C apstrādes temperatūru, notiek fāžu pāreja neaktīvā špinelī, kas sārnu aktivizācijā neiesaistās. |
| Kalcinēti illīta māli                 | Izejviela ar relatīvi zemu aktīvā $\text{Al}_2\text{O}_3$ saturu. Nav izplatīts sārnu aktivizēšanas procesā zemās reakciju intensitātes un iegūto ASC vājo īpašību dēļ.  |
| Metakaolīnu saturoši atkritumprodukti | Ražošanas blakusprodukts, satur stikla daļiņas, kas nodrošina $\text{SiO}_2$ sistēmā. Stikls pazemina kušanas temperatūru un materiāls potenciāli var strādāt līdz 800 °C stikla mīkstapšanas dēļ.                                 |
| Šamots                                | Augstās temperatūrās apdedzināti māli, kuru ugunsturība >1580 °C. $\text{Al}_2\text{O}_3$ saturs no 28–45 %. Potenciāli vispiemērotākie augsttemperatūras materiālu  |

|                                |  |
|--------------------------------|--|
|                                | izgatavošanai. Zems aktīvo oksīdu saturs, kas noteikts ASC īpašības.   |
| Stikls                         | SiO <sub>2</sub> avots sārmu aktivizēšanas procesā, zema mīksttapšanas temperatūra, pazemina materiāla kušanas temperatūru.  |
| Alumīnija pārstrādes atkritumi | Alumīnija pārstrādes gala atkritumprodukts. Augsts Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> saturs. Sārmainā vidē veido gāzes, kas nosaka poru veidošanos.   |
| Alumīnija hidroksīda pasta     | Komerčiāls materiāls. Sārmainā vidē izdala H <sub>2</sub> , kas veido poru struktūru un ir alternatīva alumīnija pārstrādes atkritumiem.   |
| Nātrija silikāta šķīdums       | SiO <sub>2</sub> avots un nodrošina augstu pH līmeni sārmu aktivizēšanas procesā, zema mīksttapšanas temperatūra, pazemina materiāla kušanas temperatūru.                                    |
| Nātrija hidroksīda šķīdums     | Nodrošina augstu pH līmeni sārmu aktivizēšanas procesā. Salīdzinoši zema kušanas temperatūra (317 °C), bet nelielā koncentrācijā materiālā nodrošina cietās fāzes saķepšanu un sablīvēšanos. |
| Inertas pildvielas             | Pildvielas sistēmā, kas samazina iespējamās deformācijas struktūrā, novērš viegli kustošo komponentu trūkumus, saglabājot struktūru noturīgu paaugstinātās temperatūrās.                     |
| KOH                            | Alternatīvs aktivācijas šķīdums Na bāzes aktivizātoriem. Augstāka kušanas temperatūra (406 °C).  |

## 5.2. ASC materiāla izgatavošanas vadlīnijas

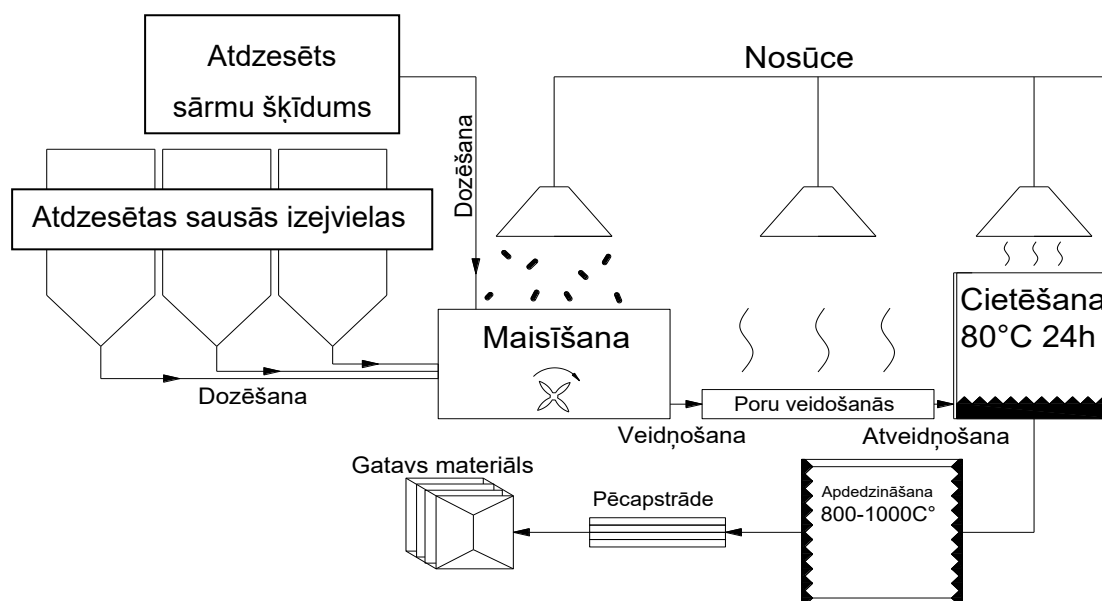
ASC sastāva aplēse no pieejamajām sekundārajām un primārajām izejvielām, izejvielu sagatavošana, sārmu aktivizācijas process un ASC izgatavošanas tehnoloģija, t.sk. pēcapstrāde ir galvenie etapi ASC izgatavošanā. Vadlīniju blokshēma dota 5.1. attēlā. Augsttemperatūras materiāla izstrādes metode ietver sevī 3 posmus: Materiāla sastāva izveide, izstrādājuma (plāksnes) izgatavošana un termiskā apstrāde. Pēc izejmateriālu kompozīcijas izvēles un izejmateriālu apstrādes notiek materiālu dozēšana un homogenizēšana, kam seko sārmu šķīduma pievienošana un samaisīšana. Pēc sārmu šķīduma iejaukšanas notiek poru struktūras veidošanās un eksotermiska reakcija, kā rezultātā materiāls iegūst sākotnējo stiprību, bet gala stiprību iegūst pēc cietēšanas 80 °C temperatūrā 24 stundas. Poru struktūras veidošanās procesā iespējams masu iepildīt dažādu konfigurāciju veidņos, piešķirot izstrādājumam vēlamu formu. Pēc cietēšanas materiālu atveidņo, var apstrādāt vai piešķirt vēlamu formu no liela izmēra materiāla mehāniski to apstrādājot un tam seko materiāla karsēšana temperatūrā, kādā tas paredzēts ekspluatācijas laikā. Pēc karsēšanas iegūts augsttemperatūras materiāls, ko iespējams izmantot krāsns izolēšanai.



5.1. att. Blokhēma augsttemperatūras izolācijas materiāla projektēšanai, izgatavošanai un apstrādei.

Tehnoloģiskās vadlīnijas dotas 5.2. attēlā. No uzglabāšanas tvertnes maisītājā tiek dozētas atdzesētas sausās izejvielas un homogenizētas. Homogenizēšanu iespējams veikt gan ar rokas mikseri mazos apjomos, gan piespiedu javas maisīšanas iekārtās ar maisīšanas lāpstiņām uz vārpstām. Maisīšanas procesā iespējama putekļu rašanās, tādēļ nepieciešama nosūce. Pēc sārmu šķīduma pievienošanas un homogenizēšanās notiek izejvielu aktivizācijas process un poru

struktūras veidošanās. Atkarībā no poru veidojošā reaģenta un sastāva, gāzu izdalīšanās un materiāla putošanās var sākties no 1–15 minūtes no sārmu šķīduma ievaukšanas brīža. Poru veidošanās un cietēšanas procesā, ja tiek izmantoti alumīnija pārstrādes atkritumi, rodas  $\text{NO}_x$  un  $\text{SO}_2$  gāzes un to savienojumi, kurām nepieciešama nosūce. Pēc poru izveides materiāls cietē 80 °C 24 stundas, pēc tam seko atveidošana un sākotnējā apdedzināšana 1000 °C. Pēc apdedzināšanas gatavo materiālu var apstrādāt, nolīdzinot virsmas, izveidojot nepieciešamos izmērus un rezultātā iegūts augsttemperatūras materiāls.



5.2. att. Tehnoloģiskās vadlīnijas augsttemperatūras izolācijas materiāla izgatavošanai.

Plātnes prototipa izmēri ir 45 cm × 45 cm × 5 cm, pielietojamas temperatūra līdz 1000 °C. Materiālam var piešķirt jebkuru formu un izmēru – materiāls ieņem veidņa formu un pūšanās rezultātā aizpilda to pilnībā. Tā kā materiāla blīvums ir salīdzinoši zems, to var viegli apstrādāt ar rokas instrumentiem – zāģi, vīli, frēzi.



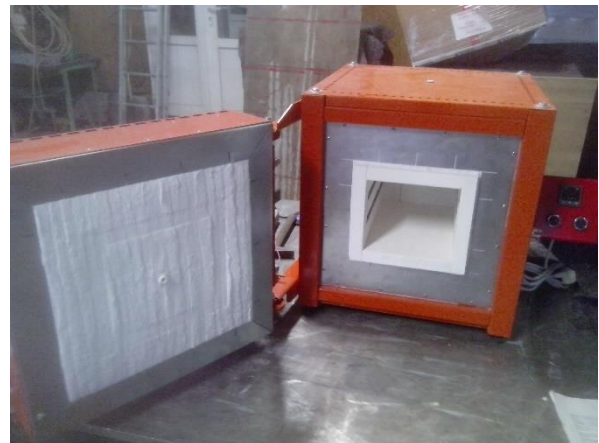
5.3. att. Plātnes ir viegli apstrādājamās ar rokas instrumentiem.



5.4. att. Plātnes prototipa materiāls tiek iestrādāts ārējā izolācijas slānī.



5.5. att. Temperatūras datu mērītāji pārbaudāmajā izolācijas materiālā.



5.6. att. Gala produkts – demonstrācijas krāsns.

Materiāls ir aprobēts sadarbībā ar uzņēmumu “*Keramserviss*”.



## 6. Secinājumi

- Pierādīts, ka poraini sārmu aktivizēti alumosilikātu kompozītmateriāli (ASC) ar noturību paaugstinātā temperatūrā var tikt iegūti, aktivizējot atkritumproduktu metakaolīnu un šamotu, un kā poru veidotāju izmantot alumīnija metāllūžņu pārstrādes atkritumus. Iegūti materiāli ar porainību no 65 tilp. % līdz 86 tilp. %, blīvumu no  $350 \text{ kg/m}^3$  līdz  $850 \text{ kg/m}^3$  un siltumvadītspēju no  $0,14 \text{ W/(m K)}$  līdz  $0,16 \text{ W/(m K)}$ .
- Pierādīts, ka stikla un kvarca smilšu pildvielas (paaugstināts  $\text{SiO}_2$  daudzums) palielina ASC mehāniskās īpašības, bet pazemina karstumturības īpašības – palielinot rukumu paaugstinātas temperatūras apstākļos. Stikla piedevas lieces pretestību paaugstina 1,5 reizes ( $0,3 \text{ MPa}$ ), spiedes pretestību – 1,2 reizes ( $1,4 \text{ MPa}$ ), salīdzinot ar references sastāvu, savukārt kvarca pildviela uzlabo spiedes stiprību līdz  $1,7 \text{ MPa}$  un lieces stiprību –  $0,7 \text{ MPa}$ .
- Pierādīts, ka domnu sārņu (palielināts  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  daudzums) ietekmē veidojas homogēna poru struktūra ar dominējošo poru izmēriem robežās no  $1000 \mu\text{m}$  līdz  $5000 \mu\text{m}$ , līdz ar to būtiski tiek paaugstinātas AAM mehāniskās īpašības – spiedes stiprība  $2 \text{ MPa}$  (uzlabo divas reizes, salīdzinot ar references sastāvu), lieces stiprība  $0,9 \text{ MPa}$  (uzlabo 4,5 reizes salīdzinoši ar references sastāvu).
- Pierādīts, ka, palielinot  $\text{Al}_2\text{O}_3$  komponentes īpatsvaru, sastāvā var iegūt ASC ar augstākām mehāniskajām īpašībām un termisko stabilitāti. Ja sistēmā alumīnāta komponente ir palielinātā daudzumā un  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  attiecība ir mazāka par 2, veidojas ugunsizturīgas fāzes, piemēram, karnegīts un nefelīns. Palielinot  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  attiecību ( $> 2$ ), sistēmā sāk veidoties savienojumi ar zemu kušanas temperatūru.
- Pierādīts, ka pildvielas ar paaugstinātu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  saturu (ugunsizturīgo ķieģeļu krāsns oderējuma zāģēšanas atlikumi) būtiski uzlabo ASC karstumturības īpašības un mehāniskās īpašības, spiedes stiprība –  $2,7 \text{ MPa}$ , lieces stiprība –  $1 \text{ MPa}$ .
- Pierādīts, ka kompozīcijas ķīmiskais sastāvs ietekmē ASC īpašības un nosaka materiāla lietošanu augsttemperatūras apstākļos.
- Pierādīts, ka ASC ir piemēroti industriālo iekārtu izolēšanai, kuru darba temperatūra ir diapazonā līdz  $1000^\circ\text{C}$ . Pēc augsttemperatūras mikroskopa un dilatometra iegūtajiem rezultātiem tiek secināts, ka sastāvi ar ugunsizturīgo ķieģeļu krāsns oderējuma zāģēšanas atlikumiem (K26) uz šamota bāzes darba temperatūrā līdz  $800^\circ\text{C}$  uzrāda no  $0,3\%$  līdz  $0,5\%$  rukumu, savukārt darba temperatūrā līdz  $1000^\circ\text{C}$  materiāla rukums sasniedz no  $3,1$  līdz  $4,3\%$ . Materiāls ir aprobēts sadarbībā ar uzņēmumu “Keramserviss”.

## 7. Literatūra

1. Eiropas komisija. Ceļvedis par resursu efektīvu izmantošanu Eiropā. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/LV/TXT/PDF/?uri=CELEX:52011DC0571&from=EN>.
2. Eurostat. Statistika par atkritumiem. 2017. [https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Waste\\_statistics/lv](https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Waste_statistics/lv). Accessed November 7, 2018.
3. Eiropas komisija. Sestā vides rīcības programma. [http://europa.eu/rapid/press-release\\_IP-11-996\\_lv.htm](http://europa.eu/rapid/press-release_IP-11-996_lv.htm).
4. Eiropas komisija. Eiropas Parlamenta un Padomes direktīva 2006/21/EK. <http://www.varam.gov.lv/files/text/32006L0021.pdf>. Accessed August 22, 2018.
5. Kuehl H. Slag cement and process of making the same. October 1908.
6. Glukhovskiy V.D. *Soil Silicates*. Kiev: Gosstroyizdat; 1959.
7. Davidovits J. Geopolymers. *J Therm Anal.* 1991;37(8):1633-1656. doi:10.1007/BF01912193.
8. Andini S, Cioffi R, Colangelo F, Grieco T, Montagnaro F, Santoro L. Coal fly ash as raw material for the manufacture of geopolymer-based products. *Waste Manag.* 2008;28(2):416-423. doi:10.1016/j.wasman.2007.02.001.
9. Pimraksa K, Chindapasirt P, Rungchet A, Sagoe-Crentsil K, Sato T. Lightweight geopolymer made of highly porous siliceous materials with various Na<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratios. *Mater Sci Eng A*. 2011. doi:10.1016/j.msea.2011.04.044.
10. Baščarević Z, Komljenović M, Miladinović Z, et al. Effects of the concentrated NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> solution on mechanical properties and structure of the fly ash based geopolymers. *Constr Build Mater.* 2013;41(3):570-579. doi:10.1016/j.conbuildmat.2012.12.067.
11. Deventer JSJ Van, Provis JL, Duxson P, Lukey GC. Reaction mechanisms in the geopolymeric conversion of inorganic waste to useful products. 2007;139:506-513. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.02.044.
12. Rattanasak U, Chindapasirt P. Influence of NaOH solution on the synthesis of fly ash geopolymer. *Miner Eng.* 2009;22(12):1073-1078. doi:10.1016/j.mineng.2009.03.022.
13. Nath SK, Kumar S. Influence of iron making slags on strength and microstructure of fly ash geopolymer. *Constr Build Mater.* 2013;38:924-930. doi:10.1016/j.conbuildmat.2012.09.070.
14. Sata V, Sathonsaowaphak A, Chindapasirt P. Resistance of lignite bottom ash geopolymer mortar to sulfate and sulfuric acid attack. *Cem Concr Compos.* 2012;34(5):700-708. doi:10.1016/j.cemconcomp.2012.01.010.

15. Juhnevicā I, Kucinska J, Sardiko A, Mezinskis G. Feasibility of metallurgical waste encapsulation in a clay formed matrix. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng*. 2011;25(1):012007. doi:10.1088/1757-899X/25/1/012007.
16. Deja J. alkali-activated slag binders. 2002;32:1971-1979.
17. Qian G, Sun DD, Tay JH. Immobilization of mercury and zinc in an alkali-activated slag matrix. *J Hazard Mater*. 2003;101(1):65-77. doi:10.1016/S0304-3894(03)00143-2.
18. Fire resistant concrete. [https://www.sika.com/content/corp/main/en/solutions\\_products/construction-markets/sika-concrete-technology/concrete-handbook-2013/concrete-types/fire-resistant-concrete.html](https://www.sika.com/content/corp/main/en/solutions_products/construction-markets/sika-concrete-technology/concrete-handbook-2013/concrete-types/fire-resistant-concrete.html).
19. Seiko. Heat resistant materials. [https://top-seiko.com/guide/heat\\_resisting/](https://top-seiko.com/guide/heat_resisting/).
20. Wu H-C, Sun P. New building materials from fly ash-based lightweight inorganic polymer. *Constr Build Mater*. 2007;21(1):211-217. doi:10.1016/j.conbuildmat.2005.06.052.
21. Okada K, Ooyama A, Isobe T, Kameshima Y, Nakajima A, MacKenzie KJD. Water retention properties of porous geopolymers for use in cooling applications. *J Eur Ceram Soc*. 2009;29(10):1917-1923. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2008.11.006.
22. Rigby G, Richardson H. The occurrence of artificial kalsilite and allied potassium aluminium silicates in blast-furnace linings. *Mineral Mag*. 1947;28:75-89.
23. Farris RE AJ. Aluminous refractories. Alkali reactions. *Iron Steel Eng*. 1973;50(2):67-74.
24. Vadász, Pavol ; Kamod'a, O. ; Imris, I. ; Strigác J. Influence of Alternative Fuels on the Corrosion of Basic Refractory Lining. *Interceram*. 2009;58(2-3):130-135.
25. Aneziris, CG; Fisher, U; Schlegel E. The use of secondary fuels (Waste) and the corrosion problems of refractories. *Keramische Zeitschrift*. 2008;60(5):347-351.
26. Sodje, J; Bartha P. Degradation of the refractories in cement rotary kilns fired with waste fuels. *InterCeram Int Ceram Rev*. 2001;5(Special Issue):62-71.
27. Duxson, P., Fernández-Jiménez, A., Provis JL et al. Geopolymer technology: the current state of the art. *J Mater Sci*. 2007;42:2917-2933.
28. Ridditirud C, Chindaprasirt P, Pimraksa K. Factors affecting the shrinkage of fly ash geopolymers. *Int J Miner Metall Mater*. 2011. doi:10.1007/s12613-011-0407-z.
29. Prud'homme E, Michaud P, Joussein E, et al. Silica fume as porogent agent in geo-materials at low temperature. *J Eur Ceram Soc*. 2010. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2010.01.014.
30. Ariffin MAM, Bhutta MAR, Hussin MW, Mohd Tahir M, Aziah N. Sulfuric acid resistance of blended ash geopolymer concrete. *Constr Build Mater*. 2013;43:80-86. doi:10.1016/j.conbuildmat.2013.01.018.

31. Thokchom S, Ghosh P, Ghosh S. RESISTANCE OF FLY ASH BASED GEOPOLYMER MORTARS IN SULFURIC ACID. 2009;4(1). [www.arpnjournals.com](http://www.arpnjournals.com). Accessed January 5, 2017.
32. Temuujin J, Rickard W, Lee M, Van Riessen A. Preparation and thermal properties of fire resistant metakaolin-based geopolymer-type coatings. *J Non Cryst Solids*. 2011. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2010.09.063.
33. Vaou V, Panias D. Thermal insulating foamy geopolymers from perlite. *Miner Eng*. 2010. doi:10.1016/j.mineng.2010.07.015.
34. Gartner E. Industrially interesting approaches to “low-CO<sub>2</sub>” cements. *Cem Concr Res*. 2004;34(9):1489-1498. doi:10.1016/j.cemconres.2004.01.021.
35. Dembovska L, Bajare D, Pundiene I, Bumanis G. Alkali-Activated Aluminium-Silicate Composites as Insulation Materials for Industrial Application. *Mater Sci Eng*. 96. <http://iopscience.iop.org/1757-899X/96/1/012003>.
36. Tailby J, MacKenzie KJD. Structure and mechanical properties of aluminosilicate geopolymer composites with Portland cement and its constituent minerals. *Cem Concr Res*. 2010;40(5):787-794. doi:10.1016/j.cemconres.2009.12.003.
37. Davidovits J. Geopolymers - Inorganic polymeric new materials. *J Therm Anal*. 1991. doi:10.1007/BF01912193.
38. Sean J. O'Connor; Kenneth J. D. MacKenzie. Synthesis, characterisation and thermal behaviour of lithium aluminosilicate inorganic polymers. *J Mater Sci*. 2010;45(14):3707-3713.
39. MacKenzie KJD, Rahner N, Smith ME, Wong A. Calcium-containing inorganic polymers as potential bioactive materials. *J Mater Sci*. 2010;45(4):999-1007. doi:10.1007/s10853-009-4031-5.
40. Barbosa VFF, MacKenzie KJD. Thermal behaviour of inorganic geopolymers and composites derived from sodium polysialate. *Mater Res Bull*. 2003;38(2):319-331. doi:10.1016/S0025-5408(02)01022-X.
41. Cement production globally and in the U.S. from 2010 to 2017 (in million metric tons). <https://www.statista.com/statistics/219343/cement-production-worldwide/>.
42. Aïtcin PC. Cements of yesterday and today - concrete of tomorrow. *Cem Concr Res*. 2000;30:1349-1359. doi:10.1016/S0008-8846(00)00365-3.
43. Scrivener KL, Kirkpatrick RJ. Innovation in use and research on cementitious material. *Cem Concr Res*. 2008;38:128-136. doi:10.1016/j.cemconres.2007.09.025.
44. Damtoft JS, Lukasik J, Herfort D, Sorrentino D, Gartner EM. Sustainable development and climate change initiatives. *Cem Concr Res*. 2008;38(2):115-127. doi:10.1016/j.cemconres.2007.09.008.

45. Juenger MCG, Winnefeld F, Provis JL, Ideker JH. Advances in alternative cementitious binders. *Cem Concr Res.* 2011;41(12):1232-1243. doi:10.1016/j.cemconres.2010.11.012.
46. Liobikiene Genovaite, Mindaugas B. The European Union possibilities to achieve targets of Europe 2020 and Paris agreement climate policy. *Renew Energy.* 2017;106:298-309. doi:10.1016/j.renene.2017.01.036.
47. Sinka M, Radina L, Sahmenko G, Korjamins A, Bajare D. ENHANCEMENT OF LIME-HEMP CONCRETE PROPERTIES USING DIFFERENT. *Proc 1st Int Conf Bio-based Build Mater.* 2015:301-308. doi:ISBN PRO 99: 978-2-35158-154-4.
48. Betts RA, Jones CD, Knight JR, Keeling RF, Kennedy JJ. El Nino and a record CO2 rise. *Nat Clim Chang.* 2016;6(9):806-810.
49. Weizsäcker EU von (Ernst U, Club of Rome., Natural Edge Project. *Factor Five : Transforming the Global Economy through 80% Improvements in Resource Productivity : A Report to the Club of Rome.* Earthscan/The Natural Edge Project; 2009.
50. Provis JL, Van Deventer JSJ. *Geopolymers : Structure, Processing, Properties and Industrial Applications.* Woodhead; 2009.
51. McLellan BC, Williams RP, Lay J, Van Riessen A, Corder GD. Costs and carbon emissions for geopolymer pastes in comparison to ordinary portland cement. *J Clean Prod.* 2011;19(9-10):1080-1090. doi:10.1016/j.jclepro.2011.02.010.
52. Habert G, D'Espinose De Lacaillerie JB, Roussel N. An environmental evaluation of geopolymer based concrete production: Reviewing current research trends. *J Clean Prod.* 2011;19(11):1229-1238. doi:10.1016/j.jclepro.2011.03.012.
53. Nugteren H W, Ogundiran M B, Witkamp G J KMT. Coal fly ash activated by waste sodium aluminate solutions as an immobiliser for toxic waste. *World Coal Ash Conf.* 2011:1-10.
54. Bernal S A, Rodriguez E D, Megia de Guitierrez R, Provis J L DS. Activation of metakaolin/slag belends using alkaline solutions based on chemically modified silica fume and rice husk ash. *Waste Biomass Valor.* 2012;3:99-108.
55. Manz OE. Worldwide production of coal ash and utilization in concrete and other products. *Fuel.* 1997;76(8):691-696. doi:10.1016/S0016-2361(96)00215-3.
56. Bignozzi MC, Manzi S, Natali ME, Rickard WDA, Van Riessen A. Room temperature alkali activation of fly ash: The effect of Na 2O/SiO2 ratio. *Constr Build Mater.* 2014. doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.07.062.
57. Talling B. KPV. Blast furnace slag - the ultimate binder. In: *Waste Materials Used in Concrete Manufacturing.* Vol Park Ridge: Noyes Publications; 1997:235-289.
58. Shi C., Roy D. KPV. *Alkali-Activated Cements and Concretes.* CRC Press; 2006.
59. Bijen J.M. *Blast Furnace Slag Cement.*; 1996.

60. Hardjito D, Rangan B V. DEVELOPMENT AND PROPERTIES OF LOW-CALCIUM FLY ASH-BASED GEOPOLYMER CONCRETE.
61. Kumar S, García-Triñanes P, Teixeira-Pinto A, Bao M. Development of alkali activated cement from mechanically activated silico-manganese (SiMn) slag. *Cem Concr Compos.* 2013. doi:10.1016/j.cemconcomp.2013.03.026.
62. Li C, Wan J, Sun H, Li L. Investigation on the activation of coal gangue by a new compound method. *J Hazard Mater.* 2010;179(1-3):515-520. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.03.033.
63. Mithun BM, Narasimhan MC. Performance of alkali activated slag concrete mixes incorporating copper slag as fine aggregate. *J Clean Prod.* 2016. doi:10.1016/j.jclepro.2015.06.026.
64. Hajjaji W, Andrejkovičová S, Zanelli C, et al. Composition and technological properties of geopolymers based on metakaolin and red mud. *Mater Des.* 2013. doi:10.1016/j.matdes.2013.05.058.
65. Ke X, Bernal SA, Ye N, Provis JL, Yang J. One-part geopolymers based on thermally treated red Mud/NaOH blends. *J Am Ceram Soc.* 2015. doi:10.1111/jace.13231.
66. Duxson P, Mallicoat SW, Lukey GC, Kriven WM, van Deventer JSJ. The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp.* 2007. doi:10.1016/j.colsurfa.2006.05.044.
67. Liew YM, Kamarudin H, Mustafa Al Bakri AM, et al. Optimization of solids-to-liquid and alkali activator ratios of calcined kaolin geopolymeric powder. *Constr Build Mater.* 2012. doi:10.1016/j.conbuildmat.2012.07.075.
68. Sele L, Bajare D, Bumanis G, Dembovska L. Alkali Activated Binders Based on Metakaolin. *Environ Technol Resour Proc Int Sci Pract Conf.* 2015;1:200. doi:10.17770/etr2015vol1.204.
69. Bajare D, BUMANIS G, Korjakins A. New Porous Material Made from Industrial and Municipal Waste for Building Application. *Mater Sci.* 2014;20(3):3-8. doi:10.5755/j01.ms.20.3.4330.
70. Tashima MM, Soriano L, Borrachero MV, Monzó J, Cheeseman CR, Payá J. Alkali activation of vitreous calcium aluminosilicate derived from glass fiber waste. *J Sustain Cem Mater.* 2012;1(3):83-93. doi:10.1080/21650373.2012.742610.
71. Pascual AB, Tognonvi MT, Tagnit-hamou A, Balaguer Pascual A, Tognonvi MT, Tagnit-hamou A. Waste glass powder-based alkali-activated mortar. In: *NTCC 2014: International Conference on Non-Traditional Cement and Concrete.* Vol ; 2014:1-5.
72. Zosin AP, Priimak TI, Avsaragov KB. Geopolymer materials based on magnesia-iron slags for normalization and storage of radioactive wastes. *At Energy.* 1998;85(1):510-514. doi:10.1007/BF02358790.

73. Komnitsas K, Zaharaki D, Perdikatsis V. Geopolymerisation of low calcium ferronickel slags. *J Mater Sci.* 2007;42(9):3073-3082. doi:10.1007/s10853-006-0529-2.
74. Pacheco-Torgal F, Castro-Gomes J, Jalali S. Investigations about the effect of aggregates on strength and microstructure of geopolymeric mine waste mud binders. *Cem Concr Res.* 2007;37(6):933-941. doi:10.1016/J.CEMCONRES.2007.02.006.
75. Gartner EM, Macphee DE. A physico-chemical basis for novel cementitious binders. *Cem Concr Res.* 2011;41(7):736-749. doi:10.1016/J.CEMCONRES.2011.03.006.
76. Shi C, Jiménez AF, Palomo A. New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement. *Cem Concr Res.* 2011. doi:10.1016/j.cemconres.2011.03.016.
77. Buchwald A, Hohmann M, Posern K, Brendler E. The suitability of thermally activated illite/smectite clay as raw material for geopolymer binders. *Appl Clay Sci.* 2009;46:300-304. doi:10.1016/j.clay.2009.08.026.
78. Lemougna P N, Mackenzie K J D CMUF. Synthesis and Thermal Properties of inorganic polymers (geopolymers) for structural and refractory applications from volcanic ash. *Ceram Int.* 2011;37:3011-3018.
79. Duxson P, Provis JL, Lukey GC, van Deventer JSJ. The role of inorganic polymer technology in the development of “green concrete.” *Cem Concr Res.* 2007;37(12):1590-1597. doi:10.1016/j.cemconres.2007.08.018.
80. Sumajouw DMJ, Rangan B V. Rangan, Low-calcium Fly Ash-based Geopolymer Concrete: Reinforced Beams and Columns. 2006.
81. Hooton RD. Bridging the gap between research and standards. *Cem Concr Res.* 2008;38:247-258. doi:10.1016/j.cemconres.2007.09.012.
82. Douglas E, Bilodeau A, Malhotra VM. Properties and durability of alkali-activated slag concrete. *ACI Mater J.* 1992;89:509-516. doi:10.1617/s11527-014-0289-4.
83. Duxson P, Lukey GC, van Deventer JSJ. Thermal evolution of metakaolin geopolymers: Part 1 – Physical evolution. *J Non Cryst Solids.* 2006;352(52-54):5541-5555. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2006.09.019.
84. Duxson P, Lukey GC, van Deventer JSJ. The thermal evolution of metakaolin geopolymers: Part 2 – Phase stability and structural development. *J Non Cryst Solids.* 2007;353(22-23):2186-2200. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2007.02.050.
85. Lee WKW, van Deventer JSJ. The effect of ionic contaminants on the early-age properties of alkali-activated fly ash-based cements. *Cem Concr Res.* 2002;32(4):577-584. doi:10.1016/S0008-8846(01)00724-4.
86. Elimbi a., Tchakoute HK, Njopwouo D. Effects of calcination temperature of kaolinite clays on the properties of geopolymer cements. *Constr Build Mater.* 2011;25(6):2805-2812. doi:10.1016/j.conbuildmat.2010.12.055.

87. Duxson P, Lukey GC, Van Deventer JSJ. Thermal conductivity of metakaolin geopolymers used as a first approximation for determining gel interconnectivity. *Ind Eng Chem Res.* 2006;45:7781-7788. doi:10.1021/ie060187o.
88. Wang H, Li H, Yan F. Reduction in wear of metakaolinite-based geopolymer composite through filling of PTFE. *Wear.* 2005;258:1562-1566. doi:10.1016/j.wear.2004.11.001.
89. Hardjito D, Wallah SE, Sumajouw DMJ, Rangan BV. On the Development of Fly Ash-Based Geopolymer Concrete. 2005;(101):467-472.
90. Pacheco-Torgal F, Abdollahnejad Z, Camões a. F, Jamshidi M, Ding Y. Durability of alkali-activated binders: A clear advantage over Portland cement or an unproven issue? *Constr Build Mater.* 2012;30:400-405. doi:10.1016/j.conbuildmat.2011.12.017.
91. Palomo A, Blanco-Varela MT, Granizo ML, Puertas F, Vazquez T, Grutzeck MW. Chemical stability of cementitious materials based on metakaolin. *Cem Concr Res.* 1999;29:997-1004. doi:10.1016/S0008-8846(99)00074-5.
92. García-Lodeiro I, Palomo A, Fernández-Jiménez A. Alkali-aggregate reaction in activated fly ash systems. *Cem Concr Res.* 2007;37:175-183. doi:10.1016/j.cemconres.2006.11.002.
93. Bell J, Gordon M, Kriven W. USE OF GEOPOLYMERIC CEMENTS AS A REFRACTORY ADHESIVE FOR METAL AND CERAMIC JOINS. *Ceram Eng Sci Proc.* 2005:407-413.
94. Temuujin J, Minjigmaa A, Rickard W, Lee M, Williams I, van Riessen A. Preparation of metakaolin based geopolymer coatings on metal substrates as thermal barriers. *Appl Clay Sci.* 2009;46(3):265-270. doi:10.1016/j.clay.2009.08.015.
95. Temuujin J, Minjigmaa A, Rickard W, Lee M, Williams I, van Riessen A. Fly ash based geopolymer thin coatings on metal substrates and its thermal evaluation. *J Hazard Mater.* 2010;180(1-3):748-752. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.04.121.
96. Lloyd RR, Provis JL, van Deventer JSJ. Pore solution composition and alkali diffusion in inorganic polymer cement. *Cem Concr Res.* 2010;40(9):1386-1392. doi:10.1016/j.cemconres.2010.04.008.
97. Miranda JM, Fernández-Jiménez A, González JA, Palomo A. Corrosion resistance in activated fly ash mortars. *Cem Concr Res.* 2005;35:1210-1217. doi:10.1016/j.cemconres.2004.07.030.
98. Vickers L, Rickard WDA, Van Riessen A. Strategies to control the high temperature shrinkage of fly ash based geopolymers. *Thermochim Acta.* 2014. doi:10.1016/j.tca.2014.01.020.
99. Arellano Aguilar R, Burciaga Díaz O, Escalante García JI. Lightweight concretes of activated metakaolin-fly ash binders, with blast furnace slag aggregates. *Constr Build Mater.* 2010;24(7):1166-1175. doi:10.1016/j.conbuildmat.2009.12.024.



100. Lyon RE, Balaguru PN, Foden A, Sorathia U, Davidovits J, Davidovics M. Fire-resistant Aluminosilicate Composites. *Fire Mater.* 1997;21(2):67-73. doi:10.1002/(SICI)1099-1018(199703)21:2<67::AID-FAM596>3.0.CO;2-N.
101. Zheng L, Wang C, Wang W, Shi Y, Gao X. Immobilization of MSWI fly ash through geopolymerization: effects of water-wash. *Waste Manag.* 2011;31(2):311-317. doi:10.1016/j.wasman.2010.05.015.
102. Giergiczny Z, Król A. Immobilization of heavy metals (Pb, Cu, Cr, Zn, Cd, Mn) in the mineral additions containing concrete composites. *J Hazard Mater.* 2008;160(2-3):247-255.
103. Hardjito D RB V. *Development and Properties of Low Calcium Fly Ash Based Geopolymer Concrete.*; 2005.
104. Skvara F, Svoboda P, Dolezal J, Kopecky L, Pawlasova S, Myskova L, Lucuk M, Dvoracek K, Beksa M SR. Concrete based on fly ash geopolymer. In: *10th East Asia-Pacific Conference on Structural Engineering and Construction*. Vol ; 2006:407-412.
105. Rostami H BW. Alkali ash material: A novel fly ash cement. *Environ Sci Technol.* 2003;37:3454-3457.
106. Palomo A F-JA. Alkali activation procedure for transforming fly ash into new materials. Part 1: Applications. In: *World of Coal Ash (WOCA) Conference*. Vol ; 2011:14.
107. Palomo A, Glasser FP. Chemically-bonded cementitious materials based on metakaolin. *Br Ceram Trans J.* 1992;91:107-112.
108. Gordon M, Bell JL, Kriven WM. Comparison of naturally and synthetically-derived, potassium-based geopolymers. *Adv Ceram Matrix Compos X.* 2005;165:95-106\182. doi:10.1002/9781118408353.
109. Provis JL, van Deventer JSJ. Geopolymerisation kinetics. 1. In situ energy-dispersive X-ray diffractometry. *Chem Eng Sci.* 2007;62(9):2309-2317. doi:10.1016/j.ces.2007.01.027.
110. Palomo A, Fuente JL dela. Alkali-activated cementitious materials: Alternative matrices for the immobilisation of hazardous wastes: Part I. Stabilisation of boron. *Cem Concr Res.* 2003;33:281-288.
111. Sindhunta. *The Mechanisms and Kinetics of Fly Ash Based Geopolymerisation*. 2006.
112. Allahverdi A, Skvara F. Sulfuric acid attack on hardened paste of geopolymer cements Part 1. mechanism of corrosion at relatively high concentrations. *Ceramics-Silikaty.* 2005;49:225-229.
113. Allahverdi A, Skvara F. Nitric acid attack on hardened paste of geopolymeric cements: Part 2. *Ceramics-Silikaty.* 2001;45:143-149.
114. Barbosa VFF, MacKenzie KJD. Synthesis and thermal behaviour of potassium sialate geopolymers. *Mater Lett.* 2003. doi:10.1016/S0167-577X(02)01009-1.

115. Blackford MG, Hanna J V., Pike KJ, Vance ER, Perera DS. Transmission Electron Microscopy and Nuclear Magnetic Resonance Studies of Geopolymers for Radioactive Waste Immobilization. *J Am Ceram Soc.* 2007;90(4):1193-1199. doi:10.1111/j.1551-2916.2007.01532.x.
116. Hanzlicek T, Steinerova-Vondrakova M. Immobilization of Toxic Metals in Solidified Systems of Siloxo-Sial Networks. *J Am Ceram Soc.* 2006;89(3):968-970. doi:10.1111/j.1551-2916.2005.00822.x.
117. Andersson K, Allard B, Bengtsson M, Magnusson B. Chemical composition of cement pore solutions. *Cem Concr Res.* 1989;19(3):327-332. doi:10.1016/0008-8846(89)90022-7.
118. Sadik C, Amrani I-E El, Albizane A. Recent advances in silica-alumina refractory: A review. *Integr Med Res.* 2014;2:83-96. doi:10.1016/j.jascer.2014.03.001.
119. Weng L, Sagoe-Crentsil K, Brown T, Song S. Effects of aluminates on the formation of geopolymers. *Mater Sci Eng B Solid-State Mater Adv Technol.* 2005;117:163-168. doi:10.1016/j.mseb.2004.11.008.
120. Palomo Á, Alonso S, Fernandez-Jiménez A, Sobrados I, Sanz J. Alkaline Activation of Fly Ashes: NMR Study of the Reaction Products. *J Am Ceram Soc.* 2004;87:1141-1145. doi:10.1111/j.1551-2916.2004.01141.x.
121. Fernández-Jiménez a., Palomo a., Sobrados I, Sanz J. The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes. *Microporous Mesoporous Mater.* 2006;91(1-3):111-119. doi:10.1016/j.micromeso.2005.11.015.
122. Lin K-L, Shiu H-S, Shie J-L, Cheng T-W, Hwang C-L. Effect of composition on characteristics of thin film transistor liquid crystal display (TFT-LCD) waste glass-metakaolin-based geopolymers. *Constr Build Mater.* 2012;36:501-507. doi:10.1016/j.conbuildmat.2012.05.018.
123. Van Jaarsveld JG., van Deventer JS., Lukey G. The effect of composition and temperature on the properties of fly ash- and kaolinite-based geopolymers. *Chem Eng J.* 2002;89(1-3):63-73. doi:10.1016/S1385-8947(02)00025-6.
124. Zhang Z, Wang H, Provis JL, Bullen F, Reid A, Zhu Y. Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 1. The activation of metakaolin with sodium hydroxide. *Thermochim Acta.* 2012;539:23-33. doi:10.1016/j.tca.2012.03.021.
125. Škvára F. ALKALI ACTIVATED MATERIALS OR GEOPOLYMERS ? *Ceram – Silikáty.* 2007;51(3):173-177.
126. Provis JL, van Deventer JSJ. *Geopolymers: Structures, Processing, Properties and Industrial Applications.* Woodhead Publishing; 2009.
127. Duxson P, Fernández-Jiménez a., Provis JL, Lukey GC, Palomo a., Deventer JSJ. Geopolymer technology: the current state of the art. *J Mater Sci.* 2006;42(9):2917-2933. doi:10.1007/s10853-006-0637-z.

128. Duxson P, Provis JL, Lukey GC, Separovic F, Van Deventer JSJ. <sup>29</sup>Si NMR study of structural ordering in aluminosilicate geopolymer gels. *Langmuir*. 2005;21:3028-3036. doi:10.1021/la047336x.
129. Provis JL, Lukey GC, van Deventer JSJ. Do Geopolymers Actually Contain Nanocrystalline Zeolites? A Reexamination of Existing Results. *Chem Mater*. 2005;17(12):3075-3085. doi:10.1021/cm050230i.
130. Komnitsas K, Zaharaki D, Bartzas G. Effect of sulphate and nitrate anions on heavy metal immobilisation in ferronickel slag geopolymers. *Appl Clay Sci*. 2013;73:103-109. doi:10.1016/j.clay.2012.09.018.
131. Phair JW, van Deventer JSJ, Smith JD. Effect of Al source and alkali activation on Pb and Cu immobilisation in fly-ash based “geopolymers.” *Appl Geochemistry*. 2004;19(3):423-434. doi:10.1016/S0883-2927(03)00151-3.
132. Rahier H, Simons W, Van Mele B, Biesemans M. Low-temperature synthesized aluminosilicate glasses Part III Influence of the composition of the silicate solution on production , structure and properties. *J Mater Sci*. 1997;32:2237-2247. doi:doi:10.1023/A:1018563914630.
133. Banfill PFG, Fernández-Jiménez A, Palomo A, Swift DS. Properties of alkali-activated fly ashes determined from rheological measurements. *Adv Cem Res*. 2005;17:143-151. doi:10.1680/adcr.2005.17.4.143.
134. Yao X, Zhang Z, Zhu H, Chen Y. Geopolymerization process of alkali–metakaolinite characterized by isothermal calorimetry. *Thermochim Acta*. 2009;493(1-2):49-54. doi:10.1016/j.tca.2009.04.002.
135. Zhao R, Sanjayan JG. Geopolymer and Portland cement concretes in simulated fire. *Mag Concr Res*. 2011;63(3):163-173. doi:10.1680/macrc.9.00110.
136. Comrie DC, Kriven WM. Composite Cold Ceramic Geopolymer in a Refractory Application. In: *Advances in Ceramic Matrix Composites IX*. Vol Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc.; 2012:211-225. doi:10.1002/9781118406892.ch14.
137. Medri V, Fabbri S, Ruffini A, Dedeczek J VA. SiC-based refractory paints prepared with alkali aluminosilicate binders. *J Eur Ceram Soc*. 2011;31:2155-2165.
138. Zhang Z Y X, Wang X, Yao X ZH. Potential application of geopolymers as protection coatings for marine concrete: 2. Microstructure and anticorrosion mechanism. *Appl Clay Sci*. 2010;49:7-12.
139. Reid M. Window or door frame. 2011:13.
140. Krivenko P. Development of alkaline cements supported by theory and practice. In: *Proceedings of the International Workshop on Geopolymers and Geopolymer Concrete*. Vol ; 2005.

141. Van Riessen A, Rickard W SJ. Thermal properties of Geopolymers. In J. L. Provis, J. A. S. van Derventer (Eds.). In: *Geopolymers: Structure, Processing, Properties and Industrial Applications*. Vol Woodhead Publishing Ltd.; 2009:315-342.
142. Kong DLY, Sanjayan JG, Sagoe-Crentsil K. Comparative performance of geopolymers made with metakaolin and fly ash after exposure to elevated temperatures. *Cem Concr Res*. 2007;37(12):1583-1589. doi:10.1016/j.cemconres.2007.08.021.
143. Bakharev T. Thermal behaviour of geopolymers prepared using class F fly ash and elevated temperature curing. *Cem Concr Res*. 2006;36(6):1134-1147.
144. Lyon R E, Balaguru P N, Foden M, Sorathia U, Davidovits J DD. Fire resistant aluminosilicate composites. *Fire Mater*. 1997;21:67-73.
145. Kriven W M, Bell J GM. Geopolymer refractories for the glass manufacturing industry. In: *64th Conference on Problems with Glass*. Vol ; 2008:8.
146. Nicholson C, Fletcher R, Miller N, Stirling C, Morris J, Hodges S, Mackenzie K SM. Building innovation through geopolymer technology. *Chem New Zeal*. 2005;September.
147. Kong D, Sanjayan J G SCK. damage due to elevated temperatures in metakaolinite based geopolymer pastes. In: *Geopolymer Cements and Concrete Conference*. Vol Perth; 2005:11.
148. Van Riessen A. Geopolymer highlights. In: *CSRP 2010 Geopolymer Conference*. Vol ; 2010:22.
149. Rickard WDA, Williams R, Temuujin J, van Riessen A. Assessing the suitability of three Australian fly ashes as an aluminosilicate source for geopolymers in high temperature applications. *Mater Sci Eng A*. 2011;528(9):3390-3397. doi:10.1016/J.MSEA.2011.01.005.
150. Bernal Susan A., Rodríguez Erich D., Mejía de Gutiérrez Ruby, Gordillo Marisol PJJL. Mechanical and thermal characterisation of geopolymers based on silicate-activated metakaolin/slag blends. *J Mater Sci*. 2011;46(16):5477-5486.
151. Provis JL, Yong CZ, Duxson P, van Deventer JSJ. Correlating mechanical and thermal properties of sodium silicate-fly ash geopolymers. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp*. 2009;336(1-3):57-63. doi:10.1016/J.COLSURFA.2008.11.019.
152. Provis JL, Harrex RM, Bernal SA, Duxson P, van Deventer JSJ. Dilatometry of geopolymers as a means of selecting desirable fly ash sources. *J Non Cryst Solids*. 2012;358(16):1930-1937. doi:10.1016/J.JNONCRY SOL.2012.06.001.
153. Kong DLY, Sanjayan JG. Damage behavior of geopolymer composites exposed to elevated temperatures. *Cem Concr Compos*. 2008;30(10):986-991. doi:10.1016/j.cemconcomp.2008.08.001.
154. Kong DLY, Sanjayan JG, Sagoe-Crentsil K. Factors affecting the performance of metakaolin geopolymers exposed to elevated temperatures. *J Mater Sci*. 2008;43(3):824-831. doi:10.1007/s10853-007-2205-6.

155. Dombrowski K, Buchwald A, Weil M. The influence of calcium content on the structure and thermal performance of fly ash based geopolymers. *J Mater Sci.* 2007;42(9):3033-3043. doi:10.1007/s10853-006-0532-7.
156. Duxon P, Lukey G C van DJSJ. Physical evolution of Na-geopolymer derived from metakaolin up to 1000C. *J Mater Sci.* 2007;42:3044-3054.
157. Barbosa V MK. Synthesis and thermal behaviour of potassium sialate geopolymers. *Mater Lett.* 2003;57:1477-1482.
158. Bell JL, Driemeyer PE, Kriven WM. Formation of ceramics from metakaolin-based geopolymers. Part II: K-based geopolymer. *J Am Ceram Soc.* 2009. doi:10.1111/j.1551-2916.2008.02922.x.
159. Dembovska L, Bumanis G, Vitola L, Bajare D. Influence of fillers on the alkali activated chamotte. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng.* 2017;251(1):012009. doi:10.1088/1757-899X/251/1/012009.
160. Zuda L, Drchalová J, Rovnaník P, Bayer P, Keršner Z, Černý R. Alkali-activated aluminosilicate composite with heat-resistant lightweight aggregates exposed to high temperatures: Mechanical and water transport properties. *Cem Concr Compos.* 2010;32(2):157-163. doi:10.1016/J.CEMCONCOMP.2009.11.009.
161. Zuda L, Černý R. Measurement of linear thermal expansion coefficient of alkali-activated aluminosilicate composites up to 1000 °C. *Cem Concr Compos.* 2009;31(4):263-267. doi:10.1016/J.CEMCONCOMP.2009.02.002.
162. Lin TS, Jia DC, He PG, Wang MR. Thermo-mechanical and Microstructural Characterization of Geopolymers with  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Particle Filler. *Int J Thermophys.* 2009;30(5):1568-1577. doi:10.1007/s10765-009-0636-9.
163. Davidovits J. 30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications. Market Trends and Potential Breakthroughs.
164. Pan Z, Sanjayan JG. Stress–strain behaviour and abrupt loss of stiffness of geopolymer at elevated temperatures. *Cem Concr Compos.* 2010;32(9):657-664. doi:10.1016/J.CEMCONCOMP.2010.07.010.
165. Fernández-Jiménez A, Pastor JY, Martín A, Palomo A. High-Temperature Resistance in Alkali-Activated Cement. *J Am Ceram Soc.* 2010;93(10):3411-3417. doi:10.1111/J.1551-2916.2010.03887.X.
166. Rickard WDA, Temuujin J, van Riessen A. Thermal analysis of geopolymer pastes synthesised from five fly ashes of variable composition. *J Non Cryst Solids.* 2012;358(15):1830-1839. doi:10.1016/J.JNONCRY SOL.2012.05.032.
167. Duxson Peter, Lukey Grant C. VDJSJ. Physical evolution of Na-geopolymer derived from metakaolin up to 1000 °C. *J Mater Sci.* 2007;42(9):3044-3054.

168. Rickard WDA, Van Riessen A, Walls P. Thermal character of geopolymers synthesized from class F Fly ash containing high concentrations of iron and ??-quartz. *Int J Appl Ceram Technol.* 2010;7(1):81-88. doi:10.1111/j.1744-7402.2008.02328.x.
169. Rahier H, Wastiels J, Biesemans M, Willem R, Van Assche G, Van Mele B. Reaction mechanism, kinetics and high temperature transformations of geopolymers. *J Mater Sci.* 2007;42(9):2982-2996. doi:10.1007/s10853-006-0568-8.
170. White CE, Provis JL, Proffen T, Van Deventer JSJ. The Effects of Temperature on the Local Structure of Metakaolin-Based Geopolymer Binder: A Neutron Pair Distribution Function Investigation. *J Am Ceram Soc.* 2010;93(10):3486-3492. doi:10.1111/j.1551-2916.2010.03906.x.
171. Duxson P, Lukey GC, van Deventer JSJ. Evolution of Gel Structure during Thermal Processing of Na-Geopolymer Gels. *Langmuir.* 2006;22(21):8750-8757. doi:10.1021/la0604026.
172. Palomo A, Krivenko P, Garcia-Lodeiro I, et al. A review on alkaline activation: new analytical perspectives. *Mater Construcción.* 2014;64(315):e022. doi:10.3989/mc.2014.00314.
173. Liefke E. Industrial Applications of foamed Inorganic polymers. In: *Conference Paper Geopolymere 99 Proceedings.* Vol ; 1999:189-199.
174. Tsaousi G-M, Douni I, Taxiarchou M, Panias D, Paspaliaris I. Development of foamed Inorganic Polymeric Materials based on Perlite. In: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.* Vol 123. ; 2016. doi:10.1088/1757-899X/123/1/012062.
175. Korat L, Ducman V, Legat A, Mirtič B. Characterisation of the pore-forming process in lightweight aggregate based on silica sludge by means of X-ray micro-tomography (micro-CT) and mercury intrusion porosimetry (MIP). *Ceram Int.* 2013. doi:10.1016/j.ceramint.2013.02.037.
176. Henon J, Alzina A, Absi J, Smith DS, Rossignol S. Porosity control of cold consolidated geomaterial foam: Temperature effect. *Ceram Int.* 2012. doi:10.1016/j.ceramint.2011.06.040.
177. Huiskes DMA, Keulen A, Yu QL, Brouwers HJH. Design and performance evaluation of ultra-lightweight geopolymer concrete. 2015. doi:10.1016/j.matdes.2015.09.167.
178. Posi P, Teerachanwit C, Tanutong C, et al. Lightweight geopolymer concrete containing aggregate from recycle lightweight block. *Mater Des.* 2013. doi:10.1016/j.matdes.2013.06.001.
179. Novais RM, Buruberri LH, Seabra MP, Bajare D, Labrincha JA. Novel porous fly ash-containing geopolymers for pH buffering applications. 2016. doi:10.1016/j.jclepro.2016.02.114.
180. Zhao Y, Ye J, Lu X, et al. Preparation of sintered foam materials by alkali-activated coal fly ash. *J Hazard Mater.* 2010. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.09.023.

181. Cheng TW, Chiu JP. Fire-resistant geopolymer produce by granulated blast furnace slag. *Miner Eng.* 2003. doi:10.1016/S0892-6875(03)00008-6.
182. Rickard WDA, Vickers L, van Riessen A. Performance of fibre reinforced, low density metakaolin geopolymers under simulated fire conditions. *Appl Clay Sci.* 2013. doi:10.1016/j.clay.2012.10.006.
183. Giancaspro J., Balaguru P.N. LRE. Use of inorganic polymer to improve the fire response of balsa sandwich structures. *J Mater Civ Eng.* 2006;18:390-397.
184. Lyon R.E., Balaguru P.N., Foden A., Sorathia U., Davidovits J. DM. Fire-resistant aluminosilicate composites. *Fire Mater.* 1997;4:67-73.
185. He P, Jia D, Lin T, Wang M, Zhou Y. Effects of high-temperature heat treatment on the mechanical properties of unidirectional carbon fiber reinforced geopolymer composites. *Ceram Int.* 2010. doi:10.1016/j.ceramint.2010.02.012.
186. Badogiannis E., Kakali G. TS. Metakaolin as supplementary cementitious material. *J Therm Anal Calorim.* 2005;81(2):457-462.
187. Kamseu E., Rizzuti A., Leonelli C. PD. Enhanced thermal stability in K<sub>2</sub>O-metakaolin-based geopolymer concretes by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub> fillers addition. *J Mater Sci.* 2010;45(7):1715-1724.
188. Kovalchuk G, Krienko PV. 12 – Producing fire- and heat-resistant geopolymers. In: *Geopolymers*. Vol ; 2009:227-266. doi:10.1533/9781845696382.2.227.
189. Van Riessen A, Rickard W, Sanjayan J. 15 – Thermal properties of geopolymers. In: *Geopolymers*. Vol ; 2009:315-342. doi:10.1533/9781845696382.2.315.
190. Sperinck S, Raiteri P, Marks N, Wright K. Dehydroxylation of kaolinite to metakaolin—a molecular dynamics study. *J Mater Chem.* 2011;21(7):2118-2125. doi:10.1039/C0JM01748E.
191. Granizo ML, Blanco-Varela MT, Palomo A. Influence of the starting kaolin on alkali-activated materials based on metakaolin. Study of the reaction parameters by isothermal conduction calorimetry. *J Mater Sci.* 2000;35(24):6309-6315. doi:10.1023/A:1026790924882.
192. Provis JL, Duxson P, van Deventer JSJ. The role of particle technology in developing sustainable construction materials. *Adv Powder Technol.* 2010;21(1):2-7. doi:10.1016/j.appt.2009.10.006.
193. Marín-López C, Reyes Araiza JL, Manzano-Ramírez A, et al. Synthesis and characterization of a concrete based on metakaolin geopolymer. *Inorg Mater.* 2009;45(12):1429-1432. doi:10.1134/S0020168509120231.
194. Živica V, Balkovic S, Drabik M. Properties of metakaolin geopolymer hardened paste prepared by high-pressure compaction. *Constr Build Mater.* 2011;25(5):2206-2213. doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2010.11.004.

195. Lee S, Kim YJ, Moon H-S. Energy-Filtering Transmission Electron Microscopy (EF-TEM) Study of a Modulated Structure in Metakaolinite, Represented by a 14 Å Modulation. *J Am Ceram Soc.* 2003;86(1):174-176. doi:10.1111/j.1151-2916.2003.tb03297.x.
196. Wang MR, Jia DC, He PG, Zhou Y. Influence of calcination temperature of kaolin on the structure and properties of final geopolymer. *Mater Lett.* 2010;64(22):2551-2554. doi:10.1016/j.matlet.2010.08.007.
197. White CE, Provis JL, Proffen T, Riley DP, van Deventer JSJ. Density Functional Modeling of the Local Structure of Kaolinite Subjected to Thermal Dehydroxylation. *J Phys Chem A.* 2010;114(14):4988-4996. doi:10.1021/jp911108d.
198. White CE, Provis JL, Gordon LE, Riley DP, Proffen T, van Deventer JSJ. Effect of Temperature on the Local Structure of Kaolinite Intercalated with Potassium Acetate. *Chem Mater.* 2011;23(2):188-199. doi:10.1021/cm102648n.
199. White CE, Provis JL, Proffen T, van Deventer JSJ. Molecular mechanisms responsible for the structural changes occurring during geopolymerization: Multiscale simulation. *AIChE J.* 2012;58(7):2241-2253. doi:10.1002/aic.12743.
200. White CE, Provis JL, Proffen T, Riley DP, van Deventer JSJ. Combining density functional theory (DFT) and pair distribution function (PDF) analysis to solve the structure of metastable materials: the case of metakaolin. *Phys Chem Chem Phys.* 2010;12(13):3239. doi:10.1039/b922993k.
201. Duxson P, Provis JL, Lukey GC, Mallicoate SW, Kriven WM, van Deventer JSJ. Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp.* 2005;269(1-3):47-58. doi:10.1016/j.colsurfa.2005.06.060.
202. Pacheco-Torgal F, Castro-Gomes J, Jalali S. Tungsten mine waste geopolymeric binder: Preliminary hydration products investigations. *Constr Build Mater.* 2009;23(1):200-209. doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2008.01.003.
203. Yang KH, Hwang HZ, Lee S. Effects of Water-Binder Ratio and Fine Aggregate-Total Aggregate Ratio on the Properties of Hwangtoh-Based Alkali-Activated Concrete. *J Mater Civ Eng.* 2010;22(9):887-896. doi:Doi 10.1061/(Asce)Mt.1943-5533.0000091.
204. Gomes KC, Torres SM, da Silva ZE, Perazzo Barbosa N, Lima Filho MRF. Alkaline Activation of Aluminum and Iron Rich Precursors. *Key Eng Mater.* 2014;600:329-337. doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.600.329.
205. Rovnaník P, Šafránková K. Thermal Behaviour of Metakaolin/Fly Ash Geopolymers with Chamotte Aggregate. *Materials (Basel).* 2016;9(7):535. doi:10.3390/ma9070535.
206. Zosin AP, Priimak TI, Avsaragov KB. Geopolymer materials based on magnesia-iron slags for normalization and storage of radioactive wastes. *At Energy.* 1998;85(1):510-514. doi:10.1007/BF02358790.



207. Komnitsas K, Zaharaki D, Perdikatsis V. Geopolymerisation of low calcium ferronickel slags. *J Mater Sci.* 2007;42(9):3073-3082. doi:10.1007/s10853-006-0529-2.
208. Komnitsas K, Zaharaki D, Perdikatsis V. Effect of synthesis parameters on the compressive strength of low-calcium ferronickel slag inorganic polymers. *J Hazard Mater.* 2009;161(2-3):760-768. doi:10.1016/J.JHAZMAT.2008.04.055.
209. Zaharaki D, Komnitsas K, Perdikatsis V. Use of analytical techniques for identification of inorganic polymer gel composition. *J Mater Sci.* 2010;45(10):2715-2724. doi:10.1007/s10853-010-4257-2.
210. Komnitsas K, Zaharaki D. Utilisation of low-calcium slags to improve the strength and durability of geopolymers. *Geopolymers.* January 2009:343-375. doi:10.1533/9781845696382.2.343.
211. Van Riessen A, Jamieson E, Kealley CS, Hart RD, Williams RP. Bayer-geopolymers: An exploration of synergy between the alumina and geopolymer industries. *Cem Concr Compos.* 2013;41:29-33. doi:10.1016/J.CEMCONCOMP.2013.04.010.
212. Phair JW, Van Deventer JSJ. Characterization of fly-ash-based geopolymeric binders activated with sodium aluminate. *Ind Eng Chem Res.* 2002;41(17):4242-4251. doi:10.1021/ie010937o.
213. Fernández-Jiménez A, Palomo A. Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator. *Cem Concr Res.* 2005;35(10):1984-1992. doi:10.1016/j.cemconres.2005.03.003.
214. Garcia-Lodeiro I, Palomo A, Fernández-Jiménez A. An overview of the chemistry of alkali-activated cement-based binders. In: *Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes.* Vol Elsevier; 2015:19-47. doi:10.1533/9781782422884.1.19.
215. Vickers L, van Riessen A, Rickard WDA. *Fire-Resistant Geopolymers.* Singapore: Springer Singapore; 2015. doi:10.1007/978-981-287-311-8.
216. Bortnovsky O, Dědeček J, Tvarůžková Z, Sobalík Z, Šubrt J. Metal Ions as Probes for Characterization of Geopolymer Materials. *J Am Ceram Soc.* 2008;91(9):3052-3057. doi:10.1111/j.1551-2916.2008.02577.x.
217. Demortier A, Gobeltz N, Lelieur JP, Duhayon C. Infrared evidence for the formation of an intermediate compound during the synthesis of zeolite Na-A from metakaolin. *Int J Inorg Mater.* 1999;1(2):129-134. doi:10.1016/S1466-6049(99)00020-3.
218. Criado M, Palomo a, Fernandezjimenez a. Alkali activation of fly ashes. Part 1: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products. *Fuel.* 2005;84(16):2048-2054. doi:10.1016/j.fuel.2005.03.030.
219. Fernández-Jiménez A, Palomo A. Mid-infrared spectroscopic studies of alkali-activated fly ash structure. *Microporous Mesoporous Mater.* 2005;86(1-3):207-214. doi:10.1016/J.MICROMESO.2005.05.057.

220. White CE, Provis JL, Llobet A, Proffen T, van Deventer JSJ. Evolution of Local Structure in Geopolymer Gels: An In Situ Neutron Pair Distribution Function Analysis. *J Am Ceram Soc.* 2011;94(10):3532-3539. doi:10.1111/j.1551-2916.2011.04515.x.
221. Catalfamo P, Di Pasquale S, Corigliano F, Mavilia L. Influence of the calcium content on the coal fly ash features in some innovative applications. In: *Studies in Environmental Science*. Vol 71. Elsevier; 1997:599-602. doi:10.1016/S0166-1116(97)80243-9.
222. Yang K-H, Song J-K. Workability Loss and Compressive Strength Development of Cementless Mortars Activated by Combination of Sodium Silicate and Sodium Hydroxide. *J Mater Civ Eng.* 2009;21(3):119-127. doi:10.1061/(ASCE)0899-1561(2009)21:3(119).
223. Yang K-H, Song J-K, Ashour AF, Lee E-T. Properties of cementless mortars activated by sodium silicate. *Constr Build Mater.* 2008;22(9):1981-1989. doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2007.07.003.
224. Ma Y, Hu J, Ye G. The effect of activating solution on the mechanical strength, reaction rate, mineralogy, and microstructure of alkali-activated fly ash. *J Mater Sci.* 2012;47(11):4568-4578. doi:10.1007/s10853-012-6316-3.
225. Trochez JJ, Mejía de Gutiérrez R, Rivera J, Bernal SA, Bernal SA. Synthesis of geopolymer from spent FCC: Effect of  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  molar ratios. *Mater Construcción.* 2015;65(317):e046. doi:10.3989/mc.2015.00814.
226. Phair JW, Van Deventer JSJ. Effect of the silicate activator pH on the microstructural characteristics of waste-based geopolymers. *Int J Miner Process.* 2002;66(1-4):121-143. doi:10.1016/S0301-7516(02)00013-3.
227. Ducman V, Korat L. Characterization of geopolymer fly-ash based foams obtained with the addition of Al powder or  $\text{H}_2\text{O}_2$  as foaming agents. *Mater Charact.* 2016;113:207-213. doi:10.1016/J.MATCHAR.2016.01.019.
228. Bell JL, Kriven WM. Preparation of Ceramic Foams from Metakaolin-Based Geopolymer Gels. In: Vol Wiley-Blackwell; :96-111. doi:10.1002/9780470456200.ch10.
229. Masi G, Rickard WDA, Vickers L, Bignozzi MC, Van Riessen A. A comparison between different foaming methods for the synthesis of light weight geopolymers. *Ceram Int.* 2014;40(9 PART A):13891-13902. doi:10.1016/j.ceramint.2014.05.108.
230. Abdullah MMAB, Hussin K, Bnhussain M, Ismail KN, Yahya Z, Abdul Razak R. Fly Ash-based Geopolymer Lightweight Concrete Using Foaming Agent. *Int J Mol Sci.* 2012;13(6):7186-7198. doi:10.3390/ijms13067186.
231. Medri V, Papa E, Dedeczek J, et al. Effect of metallic Si addition on polymerization degree of in situ foamed alkali-aluminosilicates. *Ceram Int.* 2013;39(7):7657-7668. doi:10.1016/J.CERAMINT.2013.02.104.

232. Zhang Z, Provis JL, Reid A, Wang H. Geopolymer foam concrete: An emerging material for sustainable construction. *Constr Build Mater.* 2014;56:113-127. doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.01.081.
233. Sanjayan JG, Nazari A, Chen L, Nguyen GH. Physical and mechanical properties of lightweight aerated geopolymer. *Constr Build Mater.* 2015;79:236-244. doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2015.01.043.
234. Cnudde V, Cwirzen A, Masschaele B, Jacobs PJS. Porosity and microstructure characterization of building stones and concretes. *Eng Geol.* 2009;103(3-4):76-83. doi:10.1016/J.ENGGEOL.2008.06.014.
235. Maire E, Colombo P, Adrien J, Babout L, Biasetto L. Characterization of the morphology of cellular ceramics by 3D image processing of X-ray tomography. *J Eur Ceram Soc.* 2007;27(4):1973-1981. doi:10.1016/J.JEURCERAMSOC.2006.05.097.
236. Adam AA, Horianto XXX. The Effect of Temperature and Duration of Curing on the Strength of Fly Ash Based Geopolymer Mortar. *Procedia Eng.* 2014;95:410-414. doi:10.1016/J.PROENG.2014.12.199.
237. Bakria AMM Al, Kamarudin H, BinHussain M, Nizar IK, Zarina Y, Rafiza AR. The Effect of Curing Temperature on Physical and Chemical Properties of Geopolymers. *Phys Procedia.* 2011;22:286-291. doi:10.1016/J.PHPRO.2011.11.045.
238. Bell JL, Sarin P, Driemeyer PE, Haggerty RP, Chupas PJ, Kriven WM. X-Ray pair distribution function analysis of a metakaolin-based,  $\text{KAlSi}_2\text{O}_6 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$  inorganic polymer (geopolymer). *J Mater Chem.* 2008;18(48):5974. doi:10.1039/b808157c.
239. Provis JL, Rose V, And SAB, Deventer JSJV. High-resolution Nanoprobe X-ray fluorescence characterization of heterogeneous calcium and heavy metal distributions in alkali-activated fly ash. *Langmuir.* 2009;25(19):11897-11904. doi:10.1021/la901560h.
240. Provis JL, Rose V, Winarski RP, Van Deventer JSJ. Hard X-ray nanotomography of amorphous aluminosilicate cements. *Scr Mater.* 2011;65:316-319. doi:10.1016/j.scriptamat.2011.04.036.
241. Hajimohammadi A, Provis JL, van Deventer JSJ. Effect of Alumina Release Rate on the Mechanism of Geopolymer Gel Formation. *Chem Mater.* 2010;22(18):5199-5208. doi:10.1021/cm101151n.
242. Hajimohammadi A, Provis JL, van Deventer JSJ. Time-resolved and spatially-resolved infrared spectroscopic observation of seeded nucleation controlling geopolymer gel formation. *J Colloid Interface Sci.* 2011;357(2):384-392. doi:10.1016/J.JCIS.2011.02.045.
243. Criado M, Fernández-Jiménez a., Palomo a. Alkali activation of fly ash: Effect of the  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ratio. *Microporous Mesoporous Mater.* 2007;106(1-3):180-191. doi:10.1016/j.micromeso.2007.02.055.

244. Brus J, Kobera L, Urbanová M, Koloušek D, Kotek J. Insights into the Structural Transformations of Aluminosilicate Inorganic Polymers: A Comprehensive Solid-State NMR Study. *J Phys Chem C*. 2012;116(27):14627-14637. doi:10.1021/jp300181q.
245. Rowles MR, Hanna J V., Pike KJ, Smith ME, O'Connor BH. <sup>29</sup>Si, <sup>27</sup>Al, <sup>1</sup>H and <sup>23</sup>Na MAS NMR Study of the Bonding Character in Aluminosilicate Inorganic Polymers. *Appl Magn Reson*. 2007;32(4):663-689. doi:10.1007/s00723-007-0043-y.
246. Duxson P, Provis JL, Lukey GC, Deventer JSJ Van. <sup>39</sup>K NMR of Free Potassium in Geopolymers. 2006:9208-9210.
247. Duxson P, Lukey GC, Separovic F, van Deventer JSJ. Effect of Alkali Cations on Aluminum Incorporation in Geopolymeric Gels. *Ind Eng Chem Res*. 2005;44(4):832-839. doi:10.1021/ie0494216.
248. Provis JL, Walls PA, van Deventer JSJ. Geopolymerisation kinetics. 3. Effects of Cs and Sr salts. *Chem Eng Sci*. 2008;63(18):4480-4489. doi:10.1016/J.CES.2008.06.008.
249. Provis JL, van Deventer JSJ. Geopolymerisation kinetics. 2. Reaction kinetic modelling. *Chem Eng Sci*. 2007;62(9):2318-2329. doi:10.1016/j.ces.2007.01.028.
250. Sullivan JP, Roberts J, Weed RW, Went MR, Newman DS, Buckman SJ. A trap-based positron beamline for the study of materials. *Meas Sci Technol*. 2010;21(8):085702. doi:10.1088/0957-0233/21/8/085702.
251. Liew YM, Kamarudin H, Mustafa Al Bakri a. M, et al. Processing and characterization of calcined kaolin cement powder. *Constr Build Mater*. 2012;30:794-802. doi:10.1016/j.conbuildmat.2011.12.079.
252. Biljana I, Aleksandra M, Ljiljana M. Thermal treatment of kaolin clay to obtain metakaolin. *Hem Ind*. 2010;64(4):351-356. doi:10.2298/HEMIND100322014I.
253. Dembovska L., Bajare D., Ducman V. BG. Thermal Stability of the Lightweight Alkali Activated Chamotte. *Key Eng Mater*. 2017;721:332-336.
254. Theil JA. Local bonding environments of Si–OH groups in SiO<sub>2</sub> deposited by remote plasma-enhanced chemical vapor deposition and incorporated by postdeposition exposure to water vapor. *J Vac Sci Technol A Vacuum, Surfaces, Film*. 1990;8(3):1374. doi:10.1116/1.576885.
255. Šontevska V, Jovanovski G, Makreski P, Raškovska A, Šoptrajanov B. Minerals from Macedonia. XXI. Vibrational spectroscopy as identificational tool for some phyllosilicate minerals. *Acta Chim Slov*. 2008;55:757-766.
256. Bajare D, BUMANIS G, Korjamins A. New Porous Material Made from Industrial and Municipal Waste for Building Application. 2014;20(3). doi:10.5755/j01.ms.20.3.4330.
257. Achternbosch M, Bräutigam K-R, Gleis M, N. Heavy metals in cement and concrete resulting from the co-incineration of wastes in cement kilns with regard to the legitimacy of waste utilisation. *Investig Karlsruhe, en la Asoc Helmholtz*. 2003;6923:1-200. [http://www.coprocem.com/documents/uba\\_karlsruhe.pdf](http://www.coprocem.com/documents/uba_karlsruhe.pdf).

258. Semerjian L, Ayoub GM. High-pH–magnesium coagulation–flocculation in wastewater treatment. *Adv Environ Res.* 2003;7(2):389-403. doi:10.1016/S1093-0191(02)00009-6.
259. Ilić BR, Mitrović AA, Miličić LR. THERMAL TREATMENT OF KAOLIN CLAY TO OBTAIN METAKAOLIN. doi:10.2298/HEMIND100322014I.
260. Frost RL, Bahfenne S, Graham J. Raman spectroscopic study of the magnesium-carbonate minerals-artinite and dypingite. *J Raman Spectrosc.* 2009;40(8):855-860. doi:10.1002/jrs.2152.
261. Barbosa VF., MacKenzie KJ., Thaumaturgo C. Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers. *Int J Inorg Mater.* 2000;2(4):309-317. doi:10.1016/S1466-6049(00)00041-6.
262. Kamseu E, Rizzuti A, Leonelli C PD. Enhanced thermal stability in K<sub>2</sub>O-metakaolin-based geopolymer concretes by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub> fillers addition. *J Mater Sci.* 2010;45:1715-1724.
263. Rovnaník P, Šafránková K. Thermal Behaviour of Metakaolin/Fly Ash Geopolymers with Chamotte Aggregate. *Materials (Basel).* 2016;9(7):535. doi:10.3390/ma9070535.
264. Hw DGH, Udqfh D, Benboudjema F, Guillon E, Torrenti J. Effect of interfacial transition zone and aggregates on the time- dependent behavior of mortar and concrete. 2002.
265. Jacobs PA. *Structure and Reactivity of Modified Zeolites: Proceedings of an International Conference, Prague, July 9-13, 1984.* Elsevier; 1984. <https://books.google.lv/books?id=lekhAQAAQBAJ&pg=PA171&dq=%22carnegeite%22+zeolite&hl=en&sa=X&ved=0ahUKEwiC0prjndPTAhXiDZoKHb8fCmUQ6AEIJzAB#v=onepage&q=%22carnegeite%22 zeolite&f=false>. Accessed May 9, 2017.
266. Z. Zhang, H. Wang, J.L. Provis, F. Bullen, A. Reid YZ. Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 1. The activation of metakaolin with sodium hydroxide. *Thermochim Acta.* 2012;539:23-33.