

RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE
Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte
Silikātu materiālu institūts

Sergejs ČERTOKS
Silikātu materiālu institūta doktora programmas doktorants

**FIZIKĀLIE UN ĶĪMISKIE PROCESI
UN TO VADĪŠANAS IESPĒJAS
KVALITATĪVAS BŪVKERAMIKAS IEGŪŠANAI**

Promocijas darba kopsavilkums

Zinātniskais vadītājs
Dr.hab.ing.
V.ŠVINKA
Dr.Sc.ing.
R.ŠVINKA

Rīga 2008

UDK 338.24 (075.8)
E1 710

Čertoks S. Fizikālie un ķīmiskie procesi un to vadīšanas iespējas kvalitatīvas būvkeramikas iegūšanai Promocijas darba kopsavilkums. –R.: RTU, 2008. - 29lpp.

Iespiests saskaņā ar SMI
2008. gada 28.aprīļa lēmumu,
protokols Nr.3.

„Šis darbs izstrādāts ar Eiropas Sociālā fonda daļēju atbalstu Nacionālās programmas „Atbalsts doktorantūras programmu īstenošanai un pēcdoktorantūras pētījumiem” projekta „Atbalsts RTU doktorantūras attīstībai” ietvaros “.

„This work has been partly supported by the European Social Fund within the National Programme „Support for the carrying out doctoral study programm’s and post-doctoral researches” project „Support for the development of doctoral studies at Riga Technical University”.

„Эта работа выполнена при содействии Европейского социального фонда в рамках проекта «Поддержка развития докторантуры РТУ» Национальной программы «Содействие осуществлению программ докторантуры и исследований после нее».

ISBN

**PROMOCIJAS DARBS
IZVIRZĪTS RĪGAS TEHNISKAJĀ UNIVERSITĀTĒ INŽENIERZINĀTŅU
(ķīmijas) DOKTORA GRĀDA IEGŪŠANAI**

Promocijas darbs inženierzinātņu (ķīmijas) doktora grāda iegūšanai tiek publiski aizstāvēts 2008.g. 15.oktobrī 15⁰⁰, Rīgas Tehniskās universitātes Materiālzinātnes un lietišķas ķīmijas fakultātē, Āzenes iela 14/24, sēžu zālē (272 auditorijā).

OFICIĀLIE OPONENTI

Ķīm.zin.hab.dr. U.Sedmalis

Dr.sc.ing. T.Millers

Dr. H.Mortel

APSTIPRINĀJUMS

Es apstiprinu, ka esmu izstrādājis doto promocijas darbu, kas iesniegts izskatīšanai Rīgas Tehniskajā universitātē inženierzinātņu doktora grāda iegūšanai. Promocijas darbs nav iesniegts nevienā citā universitātē zinātniskā grāda iegūšanai.

Sergejs Čertoks

Datums:

Promocijas darbs ir uzrakstīts latviešu valodā, satur 4 nodaļas, anotāciju, ievadu, secinājumus, literatūras sarakstu, publikāciju sarakstu, 65 attēlus, 22 tabulas, kopā 120 lappuses. Literatūras sarakstā ir 49 nosaukumi.

PATEICĪBAS

Izsāku lielu pateicību:

Promocijas darba vadītājiem Rutai un Visvaldim Švinkām par palīdzību un atbalstu promocijas darba izstrādes laikā; Manai sievai par sapratni un atbalstu, dēlam par papildus motivāciju; Marijas Kuri programmai par iespēju izmantot cieta stāvokļa Kodola Magnētisko rezonansi mālu pārvērtību pētījumos; Mr. Markam Šmitam un kolēģiem no Varvikas universitātes par palīdzību un atbalstu veicot KMR pētījumus.

S. Čertoks

Tēmas aktualitāte

Keramikas materiālu izmantošana būvniecībā mūsdienās atrodas vadošās pozīcijās. Galvenokārt tas ir pateicoties tam, ka keramikas materiāli apvieno sevī tādas īpašības kā stiprību, ilgmūžību un izturību pret vides un mikroorganismu iedarbību. Tos ir ērti izmantot būvniecībā. Keramikas materiāli spējīgi regulēt gaisa mitrumu ēkās, līdz ar to telpās izveidojas veselīgs mikroklimats. Pēdējos gados ļoti aktuāla ir kļuvusi enerģijas un energoresursu taupīšanas problēma, līdz ar to arī paaugstinājušās prasības ēku siltumtehnikajām īpašībām. Kā zināms, tradicionālam keramikas ķieģelim ir samērā augsta siltuma vadāmība un tāpēc, lai veiksmīgi konkurētu būvmateriālu tirgū, kā arī lai dotu patērētājam iespēju būvēt ekoloģiskas mājas, keramikas materiālu ražotāji ir sākuši intensīvi ražot keramikas materiālus ar samazinātu siltuma vadāmību. Tādiem materiāliem ir savas priekšrocības un trūkumi, salīdzinot ar tradicionālajiem ķieģeļiem. Galvenās priekšrocības ir pazemināta siltuma vadāmība, lielāks formāts, kurš dod iespēju ātri būvēt sienas.

Keramikas būvmateriālu siltuma vadāmību samazina, palielinot tukšumu daudzumu izstrādājumā, kā arī palielinot materiāla drumstalas porainību.

Ir zināms, ka materiāla porainības palielināšanai izmanto organiskas izdegošas piedevas un neorganiskās (kaļķakmens, dolomīts) piedevas, kas sadalās apdedzināšanas laikā.

Tradicionāli kā neorganisko piedevu izmantoja malto kaļķakmeni, jo uzskatīja, ka, sadaloties dolomītam, var izveidoties pārdedzināts magnija oksīds, kas vēlāk lēni hidratējoties, var sagraut materiālu. Bet Latvijā dolomīts ir izplatītāks un lētāks materiāls nekā kaļķakmens un tā izmantošana keramikas materiālu ražošanas būtu ekonomiski izdevīgāka. Tādēļ ir nepieciešams prognozēt, kā dolomīta pievienošana ietekmēs izejvielu izturēšanos tehnoloģiskā procesā, un kādas gatavā izstrādājuma īpašības ir sagaidāmas.

Darba mērķis

Pētīta dolomīta izmantošanas iespēja kombinācijā ar dažādiem Latvijas māliem, kā arī mineraloģiskās un ķīmiskās pārvērtības, kas norit malu apdedzināšanas laikā dolomīta klātbūtnē.

Disertācijas izstrādei ir izvirzīti sekojoši uzdevumi:

- Izpētīt apdedzinātu Liepas un Līvānu mālu fizikālās un ķīmiskās īpašības, pievēršot uzmanību iegūto materiālu siltumtehnikajām un tehnoloģiskajām īpašībām un faktoriem, kuri ietekmē šīs īpašības;
- Salīdzināt dolomīta un kaļķakmens ietekmi uz mālu tehnoloģiskajām īpašībām un keramikas drumstalas īpašībām;
- Izanalizēt modernāko pētīšanas metožu izmantošanas iespējas mālu struktūras pārvērtību izpētē;
- Izpētīt iepriekšminēto mālu uzvedību apdedzināšanas procesā un to sastāva ietekmi uz jauno fāžu veidošanos apdedzināšanas laikā;
- Izpētīt dolomīta ietekmi uz fāžu veidošanās procesiem mālos;
- Balstoties uz pētījumiem, izstrādāt rekomendācijas ražotājiem attiecībā uz dolomīta izmantošanu keramikas būvmateriālu ražošanas tehnoloģijā.

Zinātniskā nozīme

- Izanalizēta MAS Kodolmagnētiskās rezonanses izmantošanas iespēja keramikas materiālu izpētē;
- Noteikta mālu mineraloģiskā sastāva ietekme uz jauno fāžu veidošanās procesiem;
- Noteikts, kā dolomīta piedeva ietekmē fāžu veidošanās procesus keramikas apdedzināšanas laikā;
- Noteikts, kā dolomīta piedeva ietekmē mālu masas tehnoloģiskās un keramikas drumstalas fizikālas īpašības;

Praktiskā nozīme

- Iegūti materiāli ar samazinātu drumstalas siltuma vadāmību;
- Piemeklēti karbonātus saturošu mālu šihšu apdedzināšanas parametri;
- Noteikta dolomīta piedevas ietekme uz keramikas drumstalas siltumtehnikajām, kā arī citām fizikāli mehāniskajām īpašībām.

Darba praktiskais pielietojums

Par darba rezultātiem ziņots 1. Baltijas silikātu materiālos konferencē (Rīga, 2004), 2. Baltijas silikātu materiālu konferencē (Kauņa, 2005), 46. RTU starptautiskā zinātniskā konferencē (Rīga, 2005), 47. RTU starptautiskā zinātniskā konferencē (Rīga, 2006)

Publikācijas

Balstoties uz pētījumu rezultātiem, publicēti 9 zinātniski raksti un iegūts 1 Latvijas patents.

Literatūras apskats

Darbā apkopota informācija par mālus veidojošiem minerāliem un par to īpašībām. Aprakstīti mālu izstrādājumu veidošanas, žāvēšanas un apdedzināšanas procesus ietekmējošie faktori. Apskatīti lielāko Latvijas atradņu mālu ķīmiskais un mineraloģiskais sastāvi, mālu īpašības un ar tām saistītās izstrādājumu ražošanas problēmas.

Skatoties no kristālķīmijas viedokļa, visi mālu minerāli ir hidratēti slāņainie silikāti (pamatā alumīnija vai magnija), kuri karsēšanas laikā temperatūrās virs 700°C veido cietu materiālu, kurš vairs nemainās kontaktējot ar ūdeni. Mālu minerālu dažādība noved pie mālu sadalījuma dažādās grupās. Visizplatītākās un vairāk pētītās ir trīs grupas - kaolīni, illīta māli un smektītu māli. Visiem šo mālu minerāliem piemīt kārtaina struktūra, bet tie atšķiras ar dehidratācijas un termiskās sadalīšanās raksturojumiem. Cita atšķirība ir mālu katjonu apmaiņas spējā, kura ir atkarīga no starpplākšņu katjonu dabas. Šajās trīs mālu grupu sastāvā atrodas:

- 1) Kaolīni – kaolinīts, dikīts, nakrīts, un haluazīts.
- 2) Illīti – illīts, hidrovizlas, bramalīts, glaukonīts, un celadonīts.
- 3) Smektīti – montmorilonīts, beidelīts, nontronīts, hektorīts, saponīts un saukonīts.

Mālus klasificē: pēc ugunsizturības; pēc Al_2O_3 un TiO_2 satura izkarsētā stāvoklī, pēc saķepšanas spējas, pēc krāsojošo oksīdu satura (Fe_2O_3 , TiO_2) izkarsētā stāvoklī; pēc plasticitātes, pēc mālvielu, putekļu un smilšu frakciju satura; pēc rupjo ieslēgumu satura.

Keramikas materiālu īpašības visvairāk ir atkarīgas no mālu minerālu kristāliskās struktūras un ķīmiskā sastāva un no piemaisījumu dabas un daudzuma.

Māliem ir jābūt labi veidojamiem (plasticitātes skaitlis ne mazāks par 7), jānodrošina labas izstrādājuma žāvēšanas un apdedzināšanas īpašības (bez plaisām un deformācijas), kopīgo sarukumu robežās no 4 līdz 14%, apdedzināto materiālu nepieciešamo stiprību, ūdens uzsūci un sala izturību.

Mālu minerāliem ir vislielākā ietekme uz mālu izejvielu īpašībām – plasticitāti, veidošanas mitrumu, izturēšanos karsējot, stiprību izžāvētā un apdedzinātā stāvoklī u.c.. Jo vairāk mālvietu ir mālu sastāvā, jo lielāka ir mālu plasticitāte. Keramikas būvmateriālu ražošanā izmantojamie māli pamatā sastāv no hidrovizlu minerāliem, retāk no montmorilonīta un kaolinīta. Ķieģeļu un liela formāta bloku ražošanai izmantojamo mālu ķīmiskais sastāvs var mainīties ļoti plašās robežās: SiO_2 45-80%; $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ 8-28%; Fe_2O_3 2-11%; CaO 0,5-25%; MgO 0,0-4%; R_2O 0,3-5%; karsēšanas zudumi 3-16%. Balstoties uz ķīmiskā sastāva analīzēm vien nevar spriest par izejvielas noderību kāda noteikta produkta ražošanai, jo mālu sastāvā esošie oksīdi var atrasties dažādu minerālu sastāvā un līdz ar to atšķirīgi izturēties produktu ražošanas tehnoloģiskajā procesā.

Piemērām SiO_2 ieiet mālu minerālu sastāvā un atrodas tur saistītā stāvoklī, bet tas var atrasties mālos arī kā brīvais kvarcs smilšu veidā. Brīvā kvarca satura palielināšanās mālos paaugstina keramikas materiāla porainību un samazina tā stiprību. Ja mālos ir paaugstināts Al_2O_3 saturs, tad mālu apdedzināšanai ir nepieciešama augstāka temperatūra un ir paplašināts mālu saķepšanas intervāls. Tas savukārt dod iespēju iegūt materiālu ar zemāku porainību un lielāku stiprību. Dzelzs oksīdi, ja tie atrodas mālos brīvā veidā (hematīts, dzelzs hidroksīdi, magnetīts u.t.t.), darbojas kā kušņi un sašaurina mālu saķepšanas intervālu, kā arī dod keramikas materiālam raksturīgo sarkano vai sarkanbrūno krāsu. Saistītie dzelzs savienojumi (ferrosilikāti, mālu minerālu sastāvā izejošie dzelzs joni) nedarbojas kā kušņi, bet dod vienmērīgāku krāsojumu keramikas materiālam.

Magnija un kalcija oksīdi ieiet mālu sastāvā karbonātu (kaļķakmens, dolomīts, gliemeņu čaulas u.c.) veidā. Ja kalcija karbonāti atrodas mālos smalkdispersa un vienmērīgi izkliedēta materiāla veidā, tad tie samazina mālu saistīšanās īpašības un pazemina mālu saķepšanas temperatūru, kā arī sašaurina apdedzināšanas temperatūras intervālu. Pie salīdzinoši zemām apdedzināšanas temperatūrām karbonāti palielina materiālu porainību, nedaudz pazemina stiprību. Ja kalcija un magnija oksīdi atrodas mālos ievērojamos daudzumos, tie padara keramiku gaišāku, pat līdz dzeltenai krāsai.

Šķīstošo sāļu klātbūtne keramikas sastāvā (sulfāti, nātrijs, magnija, kalcija un dzelzs hlorīdi) izsauc balto izsālījumu parādīšanos uz izstrādājumu virsmas.

Ja mālu sastāvā parādās organiskās vielas, tad lielos organisko vielu ieslēgumus (saknes, zari u.t.t.) atdala mālu pārstrādes procesā un smalkie ieslēgumi izdeg materiāla apdedzināšanas laikā.

Keramikas būvmateriālu ražošanā vairāk lieto mālu klasifikāciju, balstoties uz to granulometrisko sastāvu. Mālu granulometriskais sastāvs var mainīties plašās robežās. Daļiņas ar izmēru zem 0,005mm pieskaita pie mālu frakcijas, daļiņas no

0,005 līdz 0,05mm pie putekļu frakcijas, no 0,05 līdz 0,25mm pie smilšu frakcijas, bet daļiņas, kas lielākas par 0,25mm pieskaita pie lieliem ieslēgumiem.

Keramikas būvmateriālu ražošanai noderīgo mālu granulometriskā sastāvā mālu frakcijai ir jābūt ne mazāk par 20-25% un ne vairāk par 50%, lai negatīvi neiespaidotu materiāla žāvēšanas īpašības; putekļu frakcijas daudzums 30-45%, bet labāk, ja putekļu frakcijā ir vairāk rupjāko daļiņu (0,01-0,02mm). Tas sekmē labāku masas sablīvēšanos un materiāla stiprības palielināšanos; smilšu frakcijas saturs var svārstīties robežās no 5 līdz 35%. Rupjā frakcija nedrīkst būt pārstāvēta ar daļiņām, kas lielākas par 2mm. Ja tādas mālos ir, tad tās vai nu atdala, vai sasmalcina mālu pārstrādāšanas laikā.

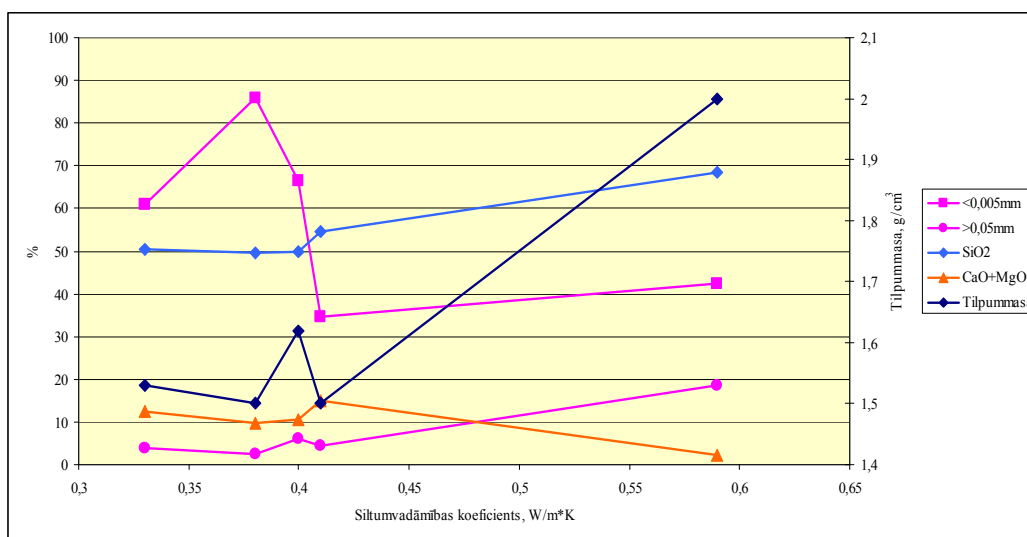
Ja mālos ir liels daļiņu saturs ar diametru zem 0,005mm, tad māli grūtāk izmirst ūdenī, tie paliek plastiskāki un jutīgāki pret žāvēšanu, palielinās mālu žāvēšanas un apdedzināšanas sarukums. Tādu mālu gadījumā masas sastāvā ievada liesinošas piedevas (smiltis, šamots, skaidas u.tml.), vai arī piejauc mazplastiskus mālus. Paaugstināts putekļu frakcijas saturs padara mālus jutīgākus pret žāvēšanu un apdedzināšanu, samazina keramikas stiprību.

Pētījumu metodika

Latvijas atradņu mālu raksturīgais sastāvs un iegūstamo materiālu siltumtehniskās īpašības

Izanalizēti Latvijas lielāko atradņu māli un izpētītās iegūto keramikas materiālu siltumtehniskās īpašības. Izpētīta dažādu piedevu un to kombināciju ietekmē uz drumstalas poras sadalījumu un siltumvadāmību.

Pētījumi parādīja, ka, jo augstāks kvarca saturs mālos, zemāks karbonātu saturs, un zemāks māla minerālu saturs, jo augstāka ir keramikas drumstalas siltuma vadāmība,



1.att. Keramikas drumstalas siltuma vadāmību ietekmējošie faktori.

kura iegūta no šiem māliem (1.att).

1.tabulā ir redzamas pētīto mālu blīvumi un siltumvadāmības .

1.tabula

1000°C temperatūrā apdedzinātas dažādu atradņu mālu keramikas drumstalas, siltumtehniskās īpašības

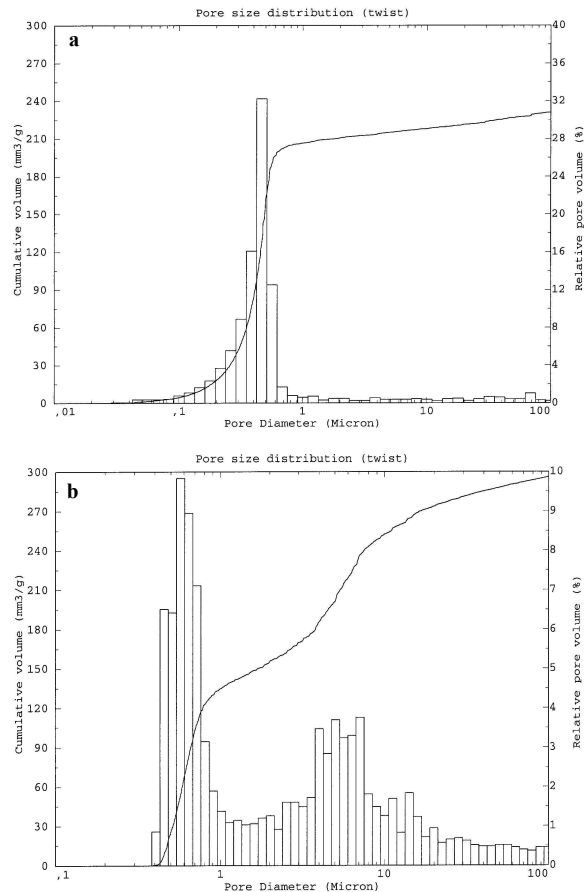
Atradne	Siltumvadāmība, W/m·k	Tilpummasa, g/cm ³	Mālvielas <0,005 mm	Smiltis >0,05 mm	SiO ₂	CaO +MgO
Progress	0,33	1,53	60,9	4	50,5	12,6
Apriķi	0,38	1,50	85,8	2,5	49,5	9,7
Līvāni	0,40	1,62	66,6	6,1	49,8	10,5
Kaiģi	0,41	1,50	34,7	4,3	54,6	14,9
Liepa	0,59	2,00	42,5	18,6	68,4	2,3

Pētot poru veidojošo piedevu ietekmi uz Līvānu mālu drumstalas siltuma vadāmību, novērojama kopīga tendence – pievienojot māliem vienlaicīgi vairāku veidu piedevas, drumstalas blīvums un siltuma vadītspēja samazinās vairāk, bet vienlaicīgi diezgan ievērojami samazinās arī apdedzināto paraugu spiedes stiprība. Materiāls ar labāko siltuma izolācijas spēju iegūts gadījumā, kad bez izdegošām piedevām māliem pievienoti arī liesinātāji – drupināts keramzīts un Liepas mālu šamots (tenisīts). Pētot

paraugu kopīgo poru tilpumu konstatēts, ka, jo lielāka ir piedevu daudzveidība vienā keramikas masā, jo lielāks kopīgais poru tilpums apdedzinātajā materiālā. Kopīgo poru tilpumu visvairāk palielina vienlaicīga izdegošo piedevu un liesinātāju ievadīšana keramikas masā. Poru tilpumu palielina arī vienlaicīga dolomīta miltu un izdegošo piedevu pievienošana masai.

Uz poru sadalījuma diagrammām ir redzams, ka divi poru izmēru diapazoni parādās vienīgi tajos apdedzinātajos paraugos, kurus izgatavojot Līvānu māliem bija vienlaicīgi pievienotas divu veidu izdegošās piedevas (2.att.).

Poru sadalījums Līvānu mālu keramikas paraugiem bez piedevām un ar 20 % dolomīta miltu piedevu masā ir vienāds – poras atrodas 0,1 – 1 μ diapazonā, bet dolomīta miltu piedeva palielina drumstalas kopīgo poru tilpumu un vidējo poru diametru, kā rezultātā nedaudz samazinās siltuma vadāmības koeficients. Sastāvā ar zāģu skaidu un dolomīta piedevu poru sadalījuma līkne norāda uz poru klātbūtni plašākā diapazonā – 0,1-10 μ . Pievienojot Līvānu māliem 5 % smalki samalta stikla, arī paplašinās drumstalā esošo poru izmēru diapazons, nedaudz samazinās siltuma vadīšanas koeficients, bet tam ir laba spiedes stiprība.



2.att.Poru sadalījums

a - Līvānu māli bez piedevām

b – Līvānu māli ar 5% zāģu skaidu un 5% kafijas atliku

Turpmākiem pētījumiem izvēlēti Līvānu un Liepas atradņu māli – Līvānu māli galvenokārt tāpēc, ka Līvānu būvmateriālu rūpnīcā attīstījās celtniecības materiālu ar pazeminātu siltuma vadāmību ražošana, bet Liepas mālus izvēlēti kā citas ģeoloģiskās formācijas bezkarbonātu un Latvijas lielākās pašreiz izmantotās atradnes māli.

Eksperimentu mērķis bija izpētīt dolomīta ietekmi uz fāžu veidošanās procesiem keramikas materiālu apdedzināšanas laikā. Sagatavoti 4 sastāvi: 1.Līvānu māli, 2.Liepas māli, 3.Līvānu māli ar 20% dolomīta piedevu, 4. Liepas māli ar 20% dolomīta piedevu.

Līvānu un Liepas mālu ķīmiskie sastāvi doti 2.tabulā.

2.tabula

Pētīto mālu ķīmiskais sastāvs

	Līvānu māli	Liepas māli
SiO ₂	49,31	62,19
CaO	8,92	0,83
MgO	2,98	1,32
Al ₂ O ₃	13,72	15,45
Fe ₂ O ₃	5,42	7,15
K ₂ O	3,93	4,12
Na ₂ O	0,66	0,09
TiO ₂	1,67	1,92
Svara zudumi	12,00	4,68

Abi māli ir ilīta tipa māli, kuros ilīta saturs >70 %, kaolinīts 5-10 %. Līvānu māli ir karbonātus saturoši - satur gan kalcītu, gan dolomītu, Liepas māli ir bezkarbonātu māli.

Paraugi KMR pētījumiem apdedzināti temperatūrās sākot no 300°C līdz 1100°C ar temperatūras celšanas ātrumu 4°C/min un 2 stundu izturēšanu attiecīgajā temperatūrā. Ar kodolu magnētiskās rezonanses metodi (29Si MAS KMR, 7.5mm aprātā, ar 7.05T magnētisko lauku, ar griešanas ātrumu ap 4kHz, ar rezonanses frekvenci 59.66MHz, attiecinātu pret TMS (tetrametilsilāns) pie 0 ppm, 27Al MAS KMR, 3.2mm aparātā ar 14T magnētisko lauku, ar griešanas ātrumu ap 14kHz, un rezonanses frekvenci 156.37MHz, attiecinātu pret Y₃Al₅O₁₂ pie 0.7ppm) noteikta gan mālu minerālu struktūra, gan struktūras un ķīmiskās pārvērtības apdedzināšanas laikā, kā arī dolomīta piedevas ietekme uz fāžu veidošanās procesiem. Ar rentgena staru difrakcijas metodi (DRON 3 un Rigaku Ultima+) noteikti dažādās temperatūrās izveidojušās kristāliskās fāzes, izvēlēto sastāvu termiskajai analīzei izmantota SETSYS Evolution – 1750 termiskās analīzes iekārta.

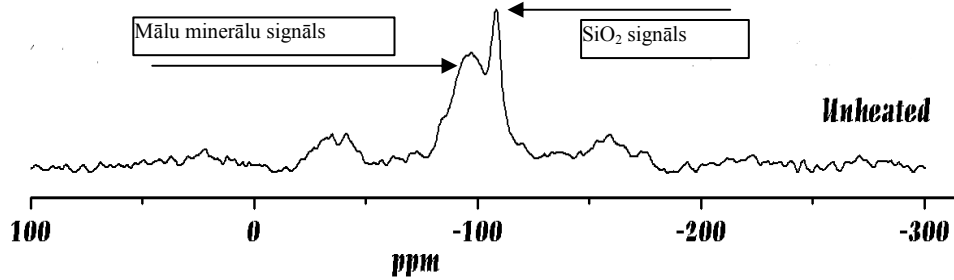
Dažādās temperatūrās apdedzinātiem paraugiem noteiktas fizikālās īpašības (sarukums, lieces izturība, ūdens uzsūce, porainība un tilpuma masa). Sarukums, ūdens uzsūce, porainība un tilpuma masa noteikta ar tradicionālām metodēm, bet lieces izturība ar INSTRON 1201 iekārtu.

Eksperimentālā daļa

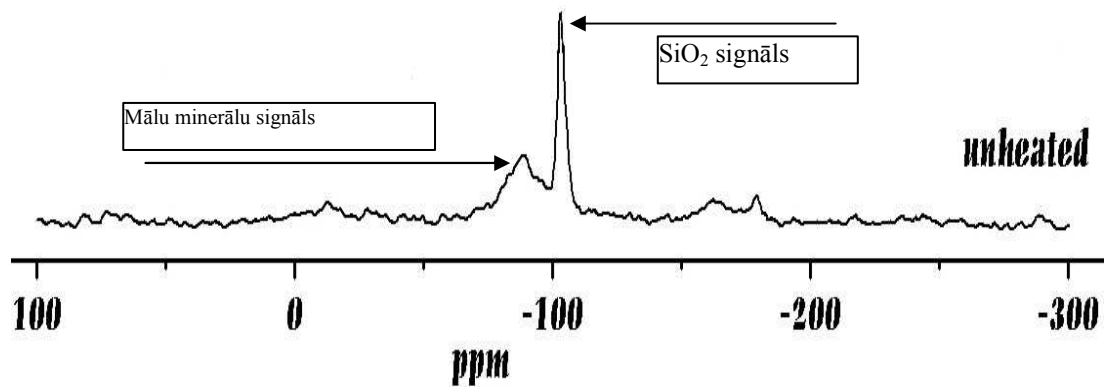
Par struktūras izmaiņām kodolmagnētiskās rezonanses spektros liecina atbilstoša signāla pozīcija attiecībā pret standarta vielas signāla pozīciju (ķīmisko nobīdi). Tāpēc katra parauga signāli analizēti ar speciālas programmatūras palīdzību un ķīmisko nobīžu rezultāti apkopoti 3. un 4. tabulā. Tādēļ, ka ^{29}Si KMR metodei ir augsta izšķirtspēja un izotropas ķīmiskās nobīdes jutība pret lokālām variācijām atomu apkārtnē, ir iespējams saistīt ^{29}Si KMR spektrus ar struktūras vienībām, kuras sastopamas dažādās silikātu minerālu struktūrās. Ir izveidota silikātu minerālu KMR ķīmisko nobīžu datu bāze, uz kuru var pamatoties, atšifrējot spektrus. Jāņem vērā, ka dabas minerāliem vienmēr ir dažādi piemaisījumi un struktūras defekti, tāpēc signāli var precīzi nesakrist, un KMR rezultāti jāsalīdzina ar rezultātiem, kuri iegūti ar citām metodēm.

Analizējot neapdedzināto Līvānu (3.att.) un Liepas (4.att.) mālu paraugu ^{29}Si spektrus, varēja izdarīt secinājumus par mālu minerālu struktūru, pastāvošām izomorfām aizvietošanām un minerālu struktūras viendabīgumu. Spriežot pēc Līvānu mālu spektra (3.att.) un Liepas mālu spektra (4.att.) analīzes rezultātiem redzams, ka:

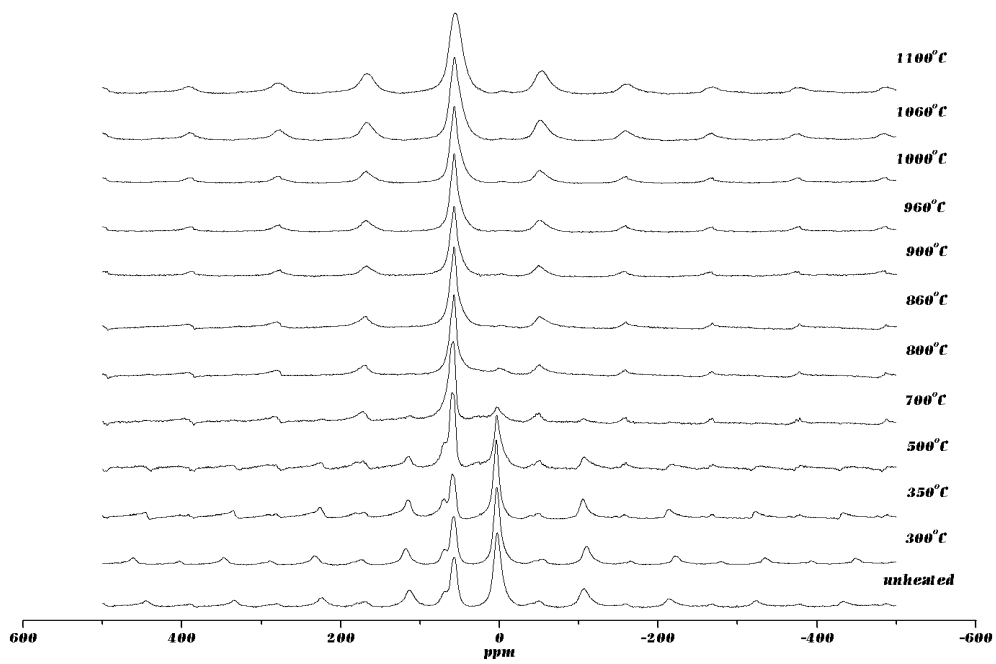
- Līvānu mālu minerālu signāls platāks nekā Liepas mālu minerāliem ($Wd_{\text{Liepa}}=14.22\text{ppm} < Wd_{\text{Livani}}=21.24\text{ppm}$)
- Mālu minerālos esošā silīcija atoma signāls Līvānu māliem atrodas pie $-96,08\text{ppm}$, bet Liepas mālu minerālos - signāls pie $-93,1\text{ppm}$.
- Līvānu mālos vairāk mālu minerālu un mazāk brīvā kvarca, par ko liecina arī rentgenstaru difraktometrijas dati – kvarca līniju intensitāte Liepas mālu difraktogrammā ir ievērojami lielāka (7.,8.att).
- Spriežot pēc mālu minerāliem atbilstošā signāla platuma ^{29}Si KMR spektrā un 4-koordinēta Al atoma signālu ^{27}Al KMR spektrā (5., 6. att) var izdarīt secinājumu, ka Līvānu mālos ir vairāk tādu minerālu, kur Si joni silīcija-skābekļa tetraedros ir izomorfi aizvietoti ar Al joniem, tas ir, vairāk struktūras defektu.. Šīs atšķirības var ietekmēt fāžu veidošanās procesus apdedzināšanas laikā.



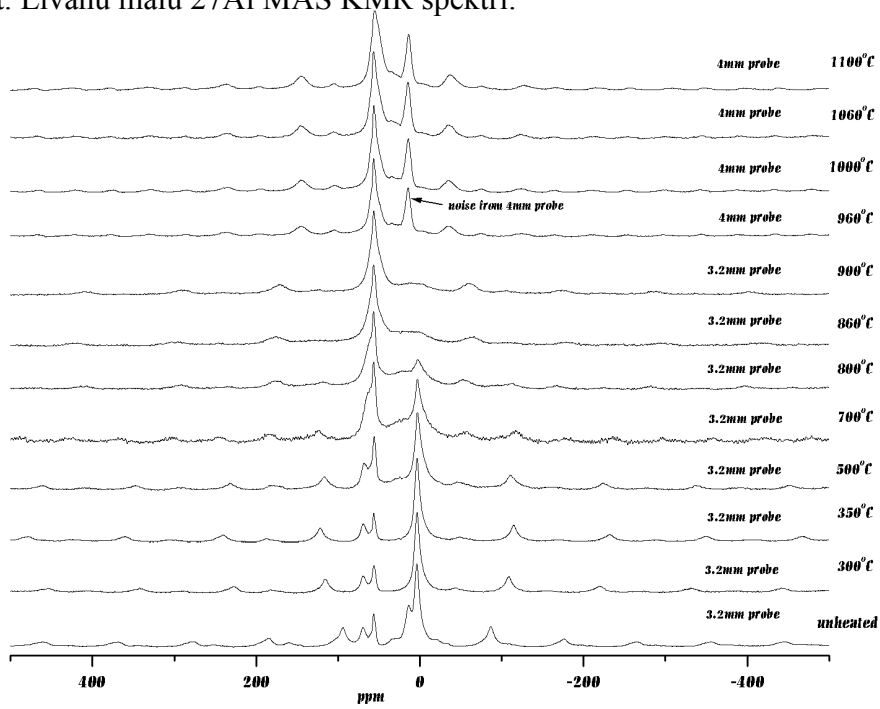
3.att. Neapdedzinātu Līvānu mālu KMR ^{29}Si spektrs.
 Mālu minerālu – signāls no Si atomiem, kuri atrodas slāņainos silikātos;
 SiO_2 – signāls no Si atomiem, kuri atrodas režģa tipa silikātos.



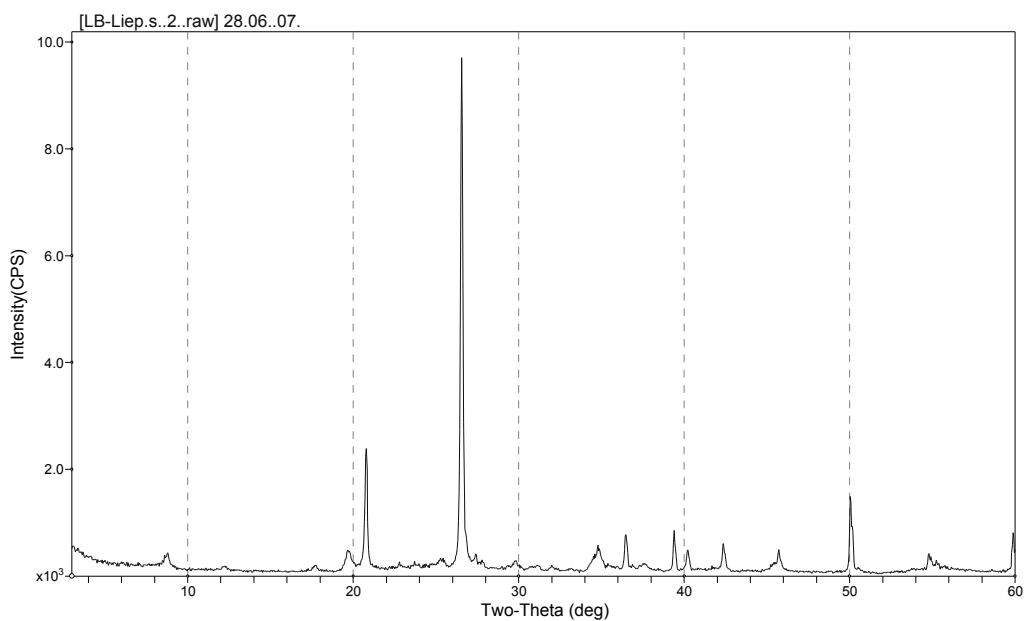
4.att. Neapdedzinātu Liepas mālu KMR ^{29}Si spektrs.



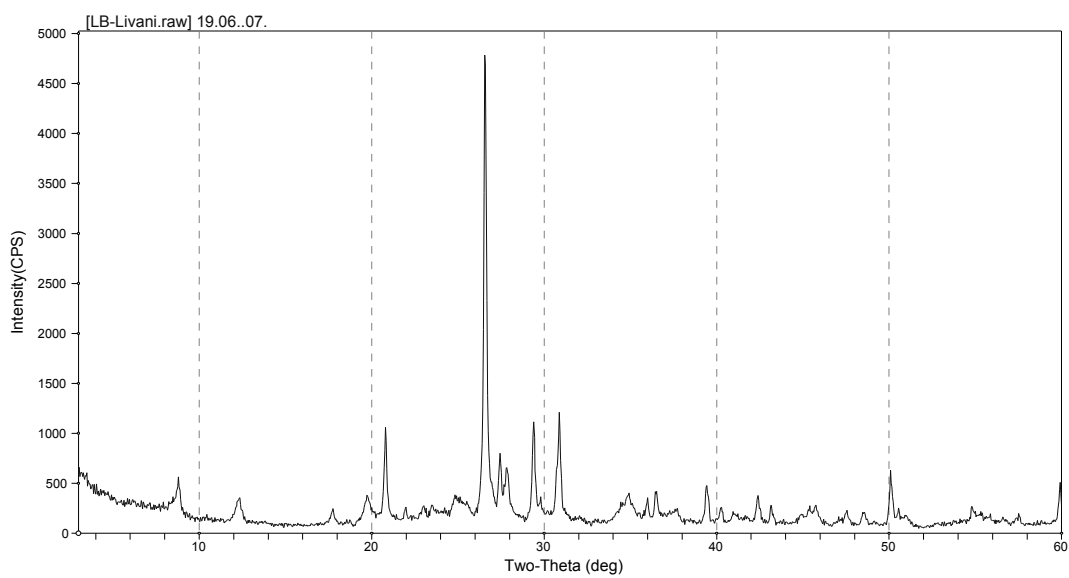
5.att. Līvānu mālu 27Al MAS KMR spektri.



6.att. Liepas mālu 27Al MAS KMR .



7.att. Liepas mālu rentgenogramma.



8.att. Līvānu mālu rentgenogramma.

Kodola magnētiskās rezonanses ^{29}Si atomu spektru analīzes dati ir apkopoti 3., 4., 5., 6. tabulā. Tabulās ir sekojoši saīsinājumi:

- **Q4 kolona** atspoguļo signālu no Si atomiem, kuri atrodas karkasa tipa silikātos – Si atomi, kuri ar skābekļa tiltiņiem savienoti ar 4 citiem Si atomiem.

- **Q3 kolona** atspoguļo signālu no Si atomiem, kuri atrodas slāņaina tipa silikātos (mālu minerāli) – Si atomi, kuri ar skābekļa tiltiņiem savienojas ar 3 citiem Si atomiem.

- **Q3(1Al) kolona** atspoguļo signālu no Si atomiem, kuri atrodas slāņaina tipa silikātos, kuros pastāv izomorfa aizvietošanās, (mālu minerāli) – Si atomi, kuri ar skābekļa tiltiņiem savienoti ar 2 citiem Si atomiem un vienu izomorfi aizvietojošo Al jonu.

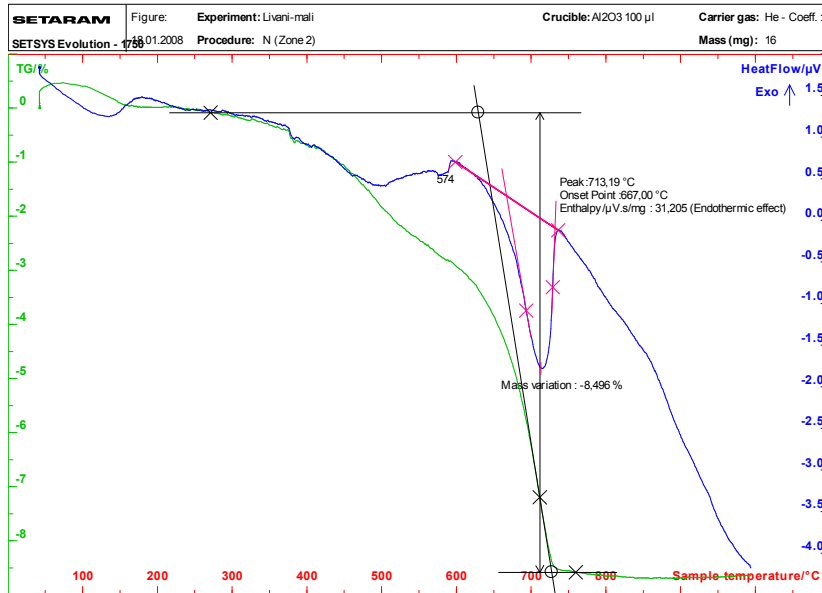
- **CaO*SiO₂, MgO*SiO₂ kolona** atspoguļo signālus no Si atomiem, kuri atrodas savienojumos ar kalcija un magnija oksīdiem.

Spriežot pēc 3. un 4. tabulā apkopotiem datiem, Līvānu mālos dehidroksilācijas procesi beidzas zemākās temperatūrās nekā Liepas mālos. Par to liecina arī ^{27}Al spektra 6-koordinētā alumīnija signāla izzušana $700\text{--}800^\circ\text{C}$ temperatūrā apdedzinātu Līvānu mālu spektrā (5., 6. att.). Arī DTA un DTG līknes (9., 10. att.) liecina par to, ka Liepas mālos dehidroksilācija beidzas augstākā temperatūrā.

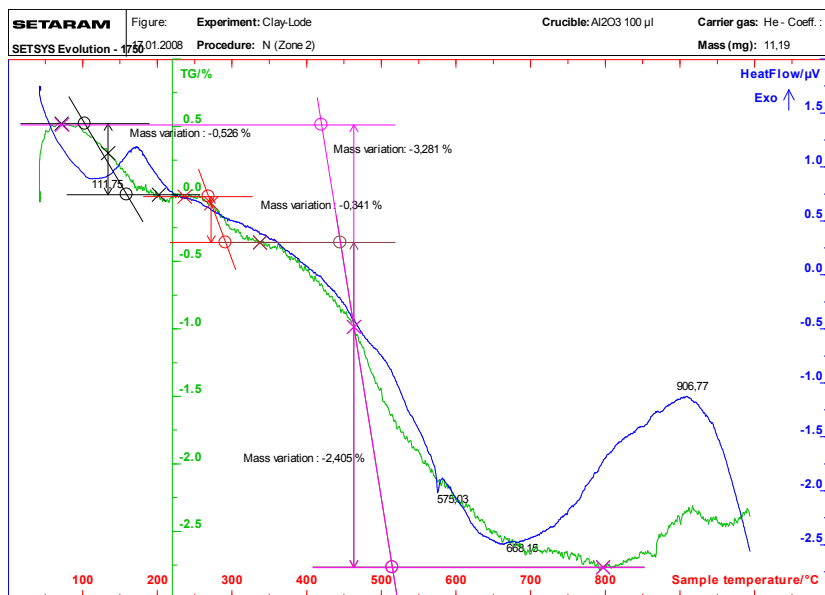
Līvānu mālos fāžu veidošanās procesi sākas ievērojami zemākās temperatūrās nekā Liepas mālos – jau 800°C temperatūrā sākas struktūras izmaiņas – mālu minerāli veido špineļa tipa struktūru, izdalot SiO_2 un šis process ilgst līdz 1000°C . Savukārt Liepas mālos minerālu sabrukšanas process notiek ilgākā laikā un struktūras izmaiņas tajos sākas tikai 960°C temperatūrā un ilgst ļoti īsu periodu, bet mullīta kristalizācija notiek vienlaikus ar stikla fāzes veidošanos. Līdz ar to var izdarīt secinājumu, ka nesakārtotā mālu minerālu struktūra un augsta izomorfās aizvietošanās pakāpe veicina jaunu fāžu veidošanos zemākās temperatūrās un arī pagarina jauno fāžu veidošanās temperatūras intervālu. Ja jauno fāžu veidošanās procesā izdalās SiO_2 , jebkura piedeva, kura apdedzināšanas laikā piesaistītu šo SiO_2 , paātrinātu jauno fāžu veidošanās procesu. Kā redzams no 5. tabulas, pievienojot māliem dolomītu, Līvānu mālos sašaurinās temperatūras intervāls, kurā notiek mālu minerālu struktūras izmaiņas, un mullīta tipa fāzes veidošanās sākas zemākā temperatūrā. Arī Liepas mālos struktūras pārveidošanās sākas zemākā temperatūrā. Mullīta tipa fāzes veidošanās temperatūru Liepas mālos dolomīts nav ievērojami ietekmējis – stikla fāze sāk veidoties nedaudz zemākā temperatūrā un par mullīta veidošanos var spriest tikai pēc brīvā SiO_2 signāla intensitātes paaugstināšanās. Signāla paplašināšanās iemesls var būt ne tikai stikla fāzes veidošanās, bet arī jaunu minerālu, tādu kā enstatīts, gelenīts, diopsīds, mikroklīns, veidošanās.

Spriežot pēc pētījumu rezultātiem – Līvānu mālos fāžu veidošanās procesi notiek zemākās temperatūrās un fāžu veidošanās temperatūras intervāls ir garāks nekā Liepas māliem, bet dolomīta piedeva paātrina fāžu veidošanās procesu. Liepas un Līvānu mālu paraugu ar 20% dolomīta piedevu rentgenstaru difraktometrijas pētījumi parādīja, ka gan Liepas, gan Līvānu mālos 900°C temperatūrā sāk veidoties gelenīts, diopsīds un enstatīts. Augstākās temperatūrās Līvānu mālos parādās mikroklīns un

anortīts, bet Liepas mālos līdz 1100°C papildus varēja novērot tikai vājo mikroklīna signālu.



9.att. Līvānu mālu DTA un DTG līknes.



10.att. Liepas mālu DTA un DTG līknes.

Līvānu mālu ²⁹Si KMR spektru analīzes rezultāti

Līvānu māli ²⁹ Si KMR				
t°C	Ķīmiskā nobīde (ppm)			Procesi, kas norit pie atbilstošas temperatūras
	Q3(1A)	Q3	Q4	
Neap		-96,08	-108,45	Pozitīva nobīde – dehidratācijas procesi, starppakešu ūdens izdalīšanās, mālu minerālu paketes satuvinās
300	-90,77	-98,89	-108,6	
350	-78,81	-95,57	-108,27	
500	-96,81	-97,69	-108,39	Negatīva nobīde – dehidroksilācijas procesi, palielinās Si jonu koordinācijas pakāpe, dažas saites ar Al joniem izzūd.
700	-88,43	-97,86	-108,37	
800	-85,94	-95,66	-105,97	Pozitīva nobīde – mālu minerāli sadalās veidojot špineļa (sekundārie mālu minerāli) tipa struktūru. $2[Al_2O_3 \cdot 3SiO_2] \rightarrow 2[Al_2O_3 \cdot 2SiO_2] + 2SiO_2$ Mikroklīna signāls pie 101ppm.
860	-81,3	-93,88	-103,21	
900	-80,27	-91,51	-101,26	
960	-80,87	-90,07	-101,23; 108	
1000	-80,59	-90,07	-101,04; 108	
1060		-97,66	-109,64	(1:1) Mullīta tipa struktūras veidošanās, izdalot brīvu SiO ₂ . $2Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \rightarrow 2[Al_2O_3 \cdot SiO_2] + 2SiO_2$
1100		-102,5		Signāls paplašinās - stikla fāzes veidošanās, parādās daudz struktūras defektu un signāli saplūst kopā.

Liepas mālu 29Si KMR spektru analīzes rezultāti

Liepas mālu 29Si MAS KMR				
t°C	Ķīmiskā nobīde (ppm)			Procesi, kas norit atbilstošā temperatūrā
	Q3 (1Al)	Q3	Q4	
Neapded	-85,52	-93,1	-108,01	Pozitīva nobīde – dehidratācijas procesi, starppakešu ūdens izdalīšanās, mālu minerālu slāņi satuvinās
300	-84,45	-93,12	-107,45	
350	-83,95	-92,67	-108,37	
500	-72,91	-92,9	-107,96	Negatīva nobīde – dehidroksilācijas procesi, palielinās Si atomu koordinācijas pakāpe, dažas saites ar Al joniem izzūd. Mikroklīna signāls pie 101ppm.
700	-82,83	-95,23	-107,58	
800	-88,21	-97,05	-107,50	
860	-85,4	-99,72	-108,42	
900	-93,09	-101,31	-108,23	
960	-94,61	-102,34	-108,48	Mikroklīna signāls pie 101ppm - sašaurinās un paaugstinās intensitāte. Notiek kristalizācijas process.
1000		-100,85	-108,40	
1060		-101,65	-108,50	Signāls paplašinās - stikla fāzes veidošanas, parādās daudz struktūras defektu un signāli saplūst kopā.
1100		-102,24	-108,46	

5.tabula

Līvānu mālu ar 20% dolomīta ²⁹Si KMR spektru analīzes rezultāti

Līvānu māli + 20% dolomīts ²⁹ Si KMR					
t°C	Ķīmiskā nobīde (ppm)				Procesi, kas norit pie atbilstošas temperatūras
	CaO·SiO ₂	Q3 (1Al)	Q3	Q4	
	MgO·SiO ₂				
500			-95,83	-107,49	Negatīva nobīde – dehidroksilācijas procesi, mālu minerālu struktūra uzirdinās, slāņi attālinās. Gelenīta signāls pie -71ppm.
700	-71,15	-80,33	-96,15	-107,53	
800	-70,3	-78,62	-95,11	-107,23	Pozitīva nobīde – mālu minerāli sadalās veidojot špineļa tipa struktūru
860	-68,93	-80,46	-93,45	-105,68	
900	-64,17	-77,99	-90,26	-100,94	
960	-68,65		-95,55	-108,48	Mullīta tipa struktūras veidošanās no špineļa tipa struktūras, izdalot brīvu SiO ₂
1000	-71,84		-95,62	-108,25	
1060	-72,4		-97,92	-108,97	

Liepas mālu ar 20% dolomīta ²⁹Si KMR spektru analīzes rezultāti

Liepas māli + 20% dolomīts ²⁹ Si KMR					
t°C	Ķīmiskā nobīde (ppm)				Procesi, kas norit pie atbilstošās temperatūras
	CaO*SiO ₂	Q3 (1Al)	Q3	Q4	
	MgO*SiO ₂				
500		-84,68	-96,76	-109,63	Negatīva nobīde – dehidroksilācijas procesi, sāk sabrukt saites mālu minerālos. Gelenīta signāls pie 73ppm. Mikroklīna signāls pie 101ppm.
700		-82,25	-96,76	-109,97	
800	-72,72	-84,97	-98,01	-109,75	
860	-70,52	-83,99	-97,98	-108,25	
900	-71,66	-87,33	-101,27	-108,78	
960	-72,6		-99,57	-109,28	Pozitīva nobīde – mālu minerāli sadalās, veidojot špineļa tipa struktūru
1000	-71,38		-98,41	-108,65	
1060	-71,9		-100,82	-109	Stikla fāzes veidošanās. Mullīta veidošanās, izdalot brīvu SiO ₂
1100	-72,34		-100,00	-108,87	

Analizējot 760, 800, 860, 900⁰C, temperatūrās apdedzinātu paraugu fizikālās īpašības, izdarīti sekojoši secinājumi.

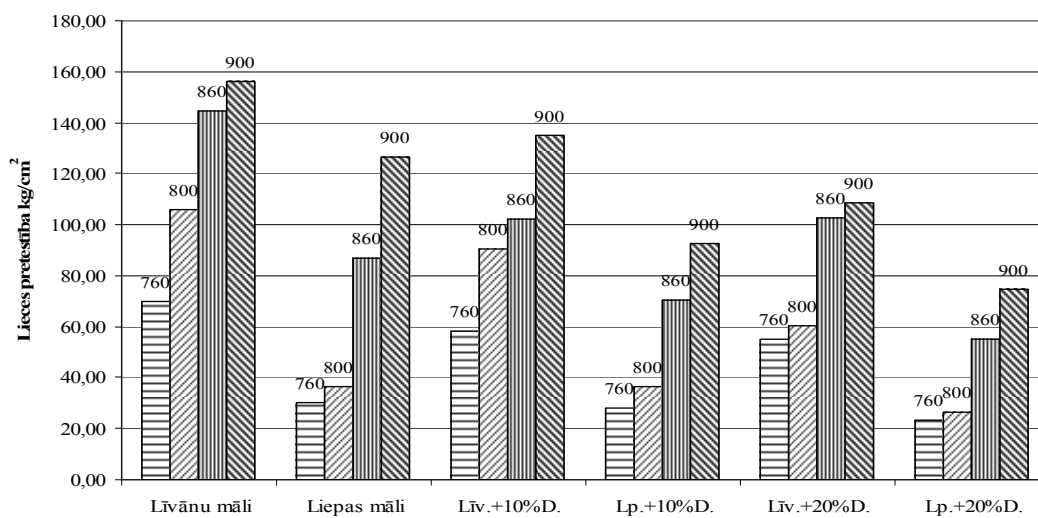
Abu veidu māliem neatkarīgi no sastāva ir praktiski vienāds žāvēšanas sarukums, bet apdedzināšanas laikā Līvānu mālu paraugi nedaudz izplešas 760⁰C temperatūrā un augstākās temperatūrās sarūk, savukārt Liepas mālu paraugi turpina izplesties līdz 900⁰C un tikai 900⁰C temperatūrā apdedzinātiem paraugiem parādās neliels sarukums. Tas vēlreiz liecina par to, ka Liepas mālu minerālos sakārtotākas struktūras dēļ dehidroksilācijas procesi beidzas augstākās temperatūrās.

Kā redzams no 7. tabulas, Līvānu mālu keramikas drumstalai ir līdzīgs blīvums kā Liepas mālu keramikas drumstalai ar 10% dolomīta piedevu. Tas tādēļ, ka Līvānu māli ir karbonātus saturošie māli ar karbonātu saturu ap 10%. Karbonātiem vajadzētu arī samazināt keramikas drumstalas stiprību, bet, kā redzams no grafika (11.att.), tādēļ, ka saķepšanas procesi Līvānu mālos sākās zemākās temperatūrās, Līvānu mālu drumstalas lieces izturība ir ievērojami lielāka nekā Liepas mālu keramikas drumstalai.

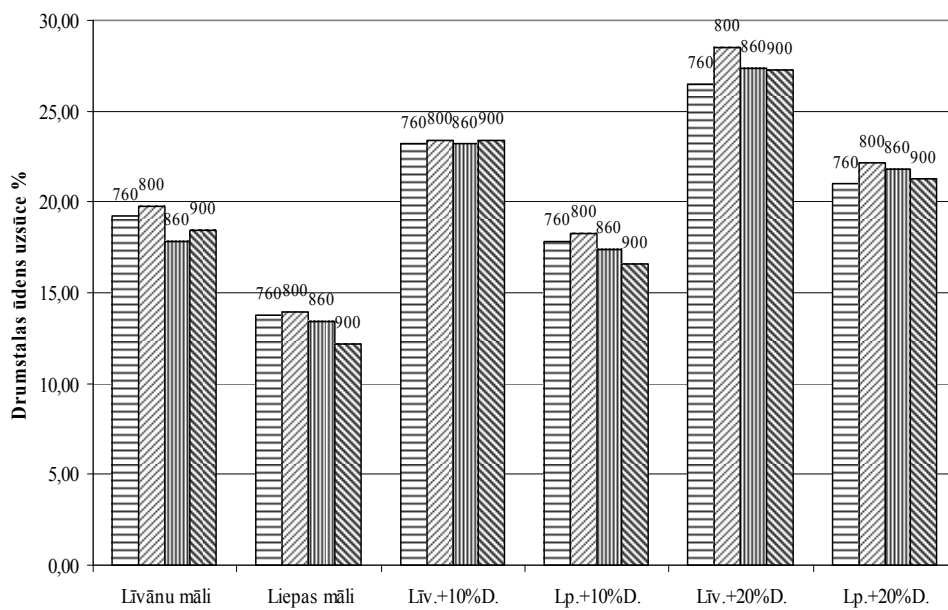
7.tabula

Keramikas drumstalas blīvuma atkarība no mālu masas sastāva un apdedzināšanas temperatūras

Drumstalas blīvums g/cm ³						
Apd. t ⁰ C	Līvānu māli	Līv. +10%D.	Līv. +20%D.	Liepas māli	Lp. +10%D.	Lp. +20%D.
760	1,67	1,60	1,52	1,86	1,72	1,65
800	1,65	1,58	1,48	1,85	1,71	1,62
860	1,67	1,57	1,47	1,86	1,71	1,62
900	1,68	1,56	1,46	1,89	1,72	1,62



11.att. Keramikas paraugu lieces izturība atkarībā no mālu masas sastāva un apdedzināšanas temperatūras



12.att. Drumstalas ūdens uzsūce atkarībā no mālu masas sastāva un apdedzināšanas temperatūras.

Rezultātu analīze

Mālu sastāvu un mālu minerālu struktūras pētījumi parādīja sekojošas svarīgas atšķirības starp Līvānu un Liepas māliem:

1. Spriežot pēc SiO_2 signāla KMR spektros (3.,4. att.), Liepas mālos ir ievērojami vairāk brīvā kvarca nekā Līvānu mālos;
2. Liepas mālos mālu minerāliem ir labāk sakārtota struktūra un mazāk izomorfo aizvietošanos (3.,4.,5.,6. att.);

Struktūras izmaiņu pētījumi dažādās temperatūrās apdedzinātiem paraugiem parādīja, ka:

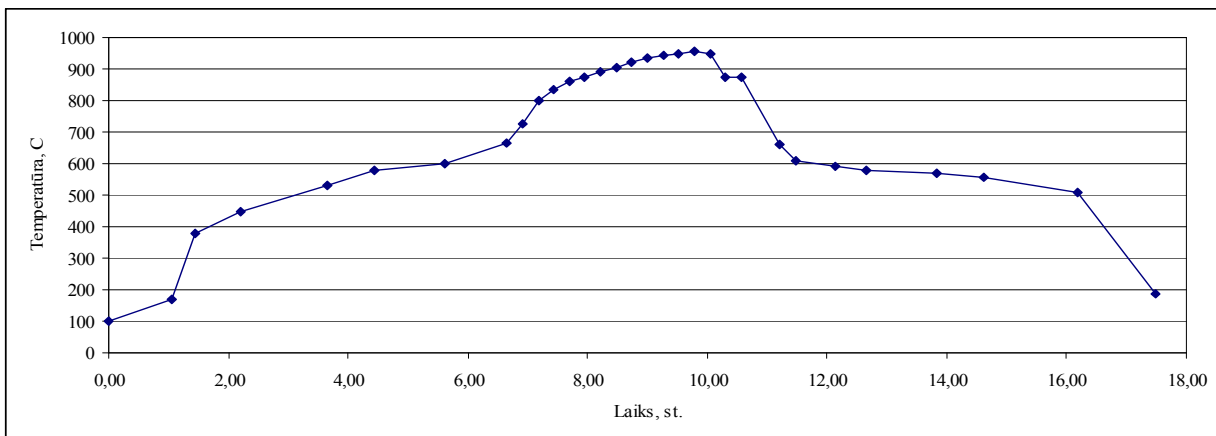
1. Līvānu mālos ilīta struktūras sabrukšana sākas 800°C un ilgst līdz 1060°C (3.tabula), bet Liepas māliem tas pats process sākas tikai 960°C un beidzas 1060°C (4.tabula);
2. Liepas māliem ir ilgāks dehidroksilācijas process (5.,6., 9., 10.att.);
3. Dolomīta ievadīšana mālu masas sastāvā nepazemina ilīta sadalīšanās temperatūru, bet sašaurina sadalīšanās temperatūras intervālu, saistot izdalījušos brīvo SiO_2 magnija un kalcija silikātos. Var teikt, ka šajā gadījumā dolomīts darbojas kā apdedzināšanas procesa veicinātājs;
4. Acīm redzot, liels brīvā SiO_2 saturs Liepas mālos ir viens no iemesliem, kāpēc ilīta sadalīšanās šajos mālos notiek augstākās temperatūrās, jo, ievadot dolomītu Liepas mālu masas sastāvā, pazeminās ilīta sadalīšanās temperatūra. Notiek reakcijas līdzsvara pārbīde.

Analizējot paraugu fizikālās īpašības, var ievērot, ka:

1. Neskatoties uz to, ka Līvānu mālu sastāvā ir jau karbonāti, šo mālu keramikas paraugu stiprība samērā zemās apdedzināšanas temperatūrās ir ievērojami lielāka nekā tajās pašās temperatūrās apdedzinātiem Liepas mālu paraugiem (11.att.);
2. Drumstalas blīvumu un ūdens uzsūci vairāk ietekmē nevis mālu minerālu struktūra un apdedzināšanas temperatūra, bet gan karbonātu saturs mālos (11.tabula, 12.att.);
3. Paaugstinot apdedzināšanas temperatūru, materiālu porainība praktiski nemainās, bet stiprība ievērojami pieaug. Tas nozīmē, ka drumstala sablīvējas cieto fāžu reakciju rezultātā - palielinās drumstalas stiprība, bet šo reakciju rezultātā poras neaizaug.

Eksperimentu rezultāti veiksmīgi izmantoti jaunajā firmas „Lingl” tuneļkrāsnī Ānes rūpnīcā, izstrādājot 18 stundu produkcijas apdedzināšanas ciklu.

Analizējot Progresā atradnes mālu granulometrisko un ķīmisko sastāvu, konstatēts, ka pēc granulometriskā sastāva tie ir līdzīgi Līvānu atradnes māliem un tiem ir ļoti augsts karbonātu saturs. Līdz ar to šiem māliem būtu sagaidāma salīdzinoši zema saķepšanas temperatūra un šaurš saķepšanas intervāls. Šo pieņēmumu apstiprināja dilatometriskie un termografiskie pētījumi. Tāpēc 18 stundu apdedzināšanas režīma realizēšanai bija nepieciešama produkcijas pakāpeniska izturēšana saķepšanas intervālā. Balstoties uz šiem secinājumiem un mālu pētījumu rezultātiem, izstrādāta un veiksmīgi izmēģināta sekojoša produkcijas apdedzināšanas līkne (13.att.).



13.att. Apdedzināšanas līkne 18 stundu režīmam.

Secinājumi

Pamatojoties uz kodolu magnētiskās rezonanses spektru analīzi redzams, ka:

1. Jo mazāk sakārtota mālu minerālu struktūra, jo vieglāk un zemākās temperatūrās sadalās mālu minerāli un palielinās drumstalas stiprība.
2. Blīvākas drumstalas iegūšanai nepieciešams apdedzināt mālus temperatūrās, kur sāk veidoties arī šķidrā fāze, vai jāizmanto kušņi, jo cieto fāžu reakciju rezultātā poras neaizaug.
3. Tāda piedeva kā dolomīts, no vienas puses, veicina mālu minerālu sadalīšanās reakcijas, saistot atbrīvojušos SiO_2 , bet no otras puses, veido poras keramikas drumstalā, samazinot materiāla stiprību un drumstalas siltuma vadāmību.
4. Jo lielāks kvarca saturs (smilšu un putekļu frakcijas veidā) un mazāks mālu minerālu saturs, jo lielāka ir keramikas siltuma vadāmība. Tādēļ drumstalas siltuma vadāmības samazināšanas nolūkā būtu efektīvi pievienot mālu masai tādas piedevas kā dolomīta vai kaļķakmens milti;
5. Pievienojot karbonātus mālu masai, uzmanīgāk jāizvēlas maksimālā apdedzināšanas temperatūra – augstākās temperatūrās veidojas mullīts un izdalās brīvais SiO_2 (kvarcs), kas var negatīvi ietekmēt izstrādājumu atdzesēšanas procesu. Rezultātā var būt problēmas ar dzesēšanas plaisu parādīšanos, kas saistītas ar kvarca modifikāciju maiņu 573°C temperatūrā.

Publikāciju saraksts

1. Čertoks S., Mežinskis G. Rentgenogrāfiskā analīze// 42.RTU studentu zinātniskās un tehniskās konferences materiāli.-Rīga: RTU, 2001. - 50.
2. Švinka V., Cimmers A., Čertoks S. SIA Līvānu ķieģelis keramikas bloki būvniecības praksē// Māja, Dzīvoklis. -2001. -Nr.8. - 16.- 17.
3. Švinka R., Švinka V., Cimmers A., Čerotks S. Influence of texture on the properties of building materiāls// L'Industria del Laterizi.- Florence: The Brick Industry, 2003. - Vol.2.
4. Švinka R., Švinka V., Cimmers A., Čerotks S.. The improvement possibility of properties of thermal insulating building ceramic// International conference on technology of silicate materials. –Kauno: KTU, 2003. - 83.- 87.
5. Čertoks S., Švinka V., Švinka R., Cimmers A., Bīdermanis L. Cietu ķermeņu blīvuma noteikšanas metode// Patents LV 13293B, Int.Cl. G01N5/02. – Rīga, 20.08.2005.
6. Čertoks S., Smith M., Svinka R., Svinka V. Structural transformations in some lime reach and lime less illitic clays// 1st Baltic conference on silicate materials, Scientific Proceedings of Riga Technical University. –Rīga, RTU, 2004. - 8.sēj. – 39. - 47.
7. Čertoks S., Svinka R., Svinka V. Influence of pore forming additives on phase formation processes and properties of thermal insulating building ceramic// RTU zinātniskie raksti, Materiālzinātne un lietišķā ķīmija. –Rīga: RTU, 2005. -11.sēj. – 96. - 105.
8. Čertoks S., Bīdermanis L., Cimmers A., Švinka V., Švinka R. Kvartāra mālu rupjgraudainās keramikas īpašības// RTU zinātniskie raksti, Materiālzinātne un lietišķā ķīmija. – Rīga: RTU, 2005. - 11.sēj. – 87. - 95.
9. Čertoks S., Švinka V., Švinka R. Ilīta mālu minerālu struktūras un mālu sastāva ietekme uz fāžu veidošanās procesiem apdedzināšanas laikā// RTU zinātniskie raksti Materiālzinātne un lietišķā ķīmija. Rīga: RTU, 2006. - 13.sēj. – 137. - 144.
10. Švinka R., Cimmers A., Bīdermanis L., Švinka V., Čertoks S. Comparable properties of some building materiāls// RTU zinātniskie raksti Materiālzinātne un lietišķā ķīmija. –Rīga: RTU, 2008. - 17.sēj. - 45.- 51.