

**RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE**  
Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte  
Silikātu materiālu institūts

**Ludmila MAHŅICKA-GOREMIKINA**  
Doktora studiju programmas „Materiālzinātne” doktorante

**SINTĒZES APSTĀKĻU UN LEGĒJOŠO  
PIEDEVU IETEKME UZ PORAINAS  
AUGSTTEMPERATŪRAS KERAMIKAS  
ĪPAŠĪBĀM UN STRUKTŪRU**

Promocijas darba kopsavilkums

Zinātniskie vadītāji  
Dr. sc. ing., asociētā profesore  
**R. ŠVINKA**  
Dr. habil. sc. ing., asociētais profesors  
**V. ŠVINKA**

**Rīga 2015**

UDK 666.3.016:666.762.14(043.2)

Ma 242 s

Mahņicka-Goremikina L. Sintēzes apstākļu un  
lēģējošo piedevu ietekme uz porainas  
augsttemperatūras keramikas īpašībām un struktūru.  
Promocijas darba kopsavilkums. -R.: RTU  
Izdevniecība, 2015. – 36 lpp.

Iespiests saskaņā ar RTU Silikātu materiālu institūta  
2015. gada. 30. janvāra lēmumu, protokols Nr. 2

Šis darbs izstrādāts ar Eiropas Sociālā fonda atbalstu projektā «Atbalsts  
RTU doktora studiju īstenošanai».



ISBN 978-9934-507-86-1

**PROMOCIJAS DARBS  
IZVIRZĪTS INŽENIERZINĀTŅU DOKTORA GRĀDA  
IEGŪŠANAI RĪGAS TEHNISKAJĀ UNIVERSITĀTĒ**

Promocijas darbs inženierzinātņu doktora grāda iegūšanai tiek publiski aizstāvēts 2015. gada 27. maijā plkst. 14:30 Rīgā, Rīgas Tehniskās universitātes Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātē, Paula Valdena ielā 3/7, 272. auditorijā.

**OFICIĀLIE RECENZENTI**

Profesors, Dr. habil. sc. ing. Jānis Grabis  
Rīgas Tehniskās universitātes Neorganiskās ķīmijas institūts

Profesors, Dr.chem. Andris Actiņš  
Latvijas Universitātes Ķīmijas fakultātes Fizikālās ķīmijas katedra

Dr. sc. ing. Ilze Smeltere  
Tauf GmbH, Berlīne, Vācija

**APSTIPRINĀJUMS**

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

Ludmila Mahņicka-Goremikina .....(Paraksts)

Datums: .....

Promocijas darbs uzrakstīts latviešu valodā, satur vispārēju aprakstu, 3 nodaļas: literatūras apskatu, metodisko daļu, eksperimentālo daļu ar rezultātu apkopojumu un izvērtējumu, secinājumus, literatūras sarakstu, 76 attēlus, 6 tabulas, kopā 136 lappuses. Literatūras sarakstā ir 176 avoti.

## PATEICĪBA

Vēlos izteikt pateicību promocijas darba zinātniskajiem vadītājiem asociētajai profesorei Dr. sc. ing. Rutai Švinkai un asociētajam profesoram Dr. habil. sc. ing. Visvaldim Švinkam par darba vadīšanu un sniegto atbalstu pētījumu skaidrojumu interpretācijā. Esmu viņiem pateicīga par atsaucību un līdzdalību, par viņu profesionālismu un dzīvesveida piemēru, dzīves gudrībām, kā arī par attiecību piemēru ģimenes lokā un kolektīvā.

Tāpat vēlos pateikties visiem RTU SMI, PMI un arī citu institūtu kolēģiem, īpaši Ivanam Bočkovam, Ievai Zaķei-Tiļugai, Līgai Grasei un Mārim Rundanam par tehnisko nodrošinājumu darba realizācijā, padomiem un sniegto atbalstu ar darba tapšanu saistītos jautājumos.

Izsaku pateicību par manas zinātniskās darbības līdzfinansējumu Eiropas Sociālajam fondam un tā finansētajam projektam «Atbalsts RTU doktora studiju īstenošanai».

Šis darbs nebūtu iespējams bez ģimenes līdzdalības, tāpēc esmu bezgala pateicīga savam vīram Vadimam par atbalstu un iedvesmu jauniem sasniegumiem, kā arī vecākiem par atbalstu studiju procesā visa laika garumā.

Rīgā, 2015. gadā

L. Mahņicka-Goremikina

## SATURS

DARBA VISPĀRĒJS RAKSTUROJUMS .....	6
Tēmas aktualitāte .....	6
Darba mērķis.....	7
Darba uzdevumi .....	7
Zinātniskā novitāte.....	7
Darba praktiskā nozīme .....	8
DARBA APROBĀCIJA UN PUBLIKĀCIJAS .....	8
DARBA SATURS .....	12
Literatūras apskats .....	12
Metodiskā daļa.....	13
Rezultāti un to izvērtējums .....	17
Sastāvu ietekme uz fāžu veidošanos un struktūru .....	17
Sastāvu ietekme uz paraugu porainību un poru izmēru sadalījumu .....	24
Sastāvu ietekme uz paraugu sarukumu un tilpuma masu .....	26
Sastāvu ietekme uz paraugu mehāniskām un termiskām īpašībām .....	28
Vispārīgi secinājumi .....	33
AIZSTĀVAMĀS TĒZES.....	35
Literatūra .....	36

## DARBA VISPĀRĒJS RAKSTUROJUMS

### Tēmas aktualitāte

Tautsaimniecības problēmas vienmēr ir saistītas ar izejvielu izmantošanas efektivitātes palielināšanas risinājumu materiālu ražošanas procesos, enerģētisko resursu patēriņa samazināšanu, nelabvēlīgas ietekmes samazināšanu apkārtējai videi un cilvēka veselībai. Tāpēc darba zinātniski praktiskā uzmanība pievērsta siltumizolējošai augsttemperatūras keramikai, kura ļauj samazināt siltuma zudumus, izturēt straujas temperatūras izmaiņas un vienlaicīgi var kalpot par slodzi nesošu konstrukcijas materiālu. Šīs problēmas risināšanai svarīga loma ir materiāla tilpuma masas samazināšanai, materiālu termisko īpašību uzlabošanai un ilgmūžības palielināšanai, ko iespējams sasniegt, palielinot keramikas šķietamo porainību un izmantojot ugunsizturīgas mullīta fāzes keramikas leģēšanu ar ugunsizturīgiem metālu oksīdiem, kuri ietekmē šādas tehniskās keramikas īpašības. Porainas keramikas iegūšanai netiek izmantoti materiāli, kas emitē CO<sub>2</sub>.

Mullīta-korunda siltumizolējošas ugunsizturīgas keramikas ugunsizturība ir līdz 1650°C, bet šai keramikai piemīt zema termiskā trieciena izturība, t.i., materiāla sabrukšana strauju temperatūras svārstību rezultātā, t.i., materiālā rodas lieli termiskie spriegumi, kas noved pie materiāla destrukcijas. Efektīva termiskā trieciena izturības palielināšanas iespēja ir keramikas sastāvā esošo kristālisko fāžu termiskās izplešanās koeficientu atšķirību samazinājums vai papildus citas kristāliskas fāzes ievadīšana vai radīšana, kuras lineārās izplešanās temperatūras koeficients būtu ievērojami zemāks par keramikā materiāla sastāvā esošo fāžu LITK. Dažkārt šādā veidā saskaņojot fāžu LITK, nav iespējams nodrošināt mazu siltumvadāmību, jo var palielināties keramikā materiāla tilpuma masa. Tāpat var palielināties materiāla apdedzināšanas sarukums. Nepieciešams izstrādāt porainu mullīta keramikas materiālu ar palielinātu termiskā trieciena izturību. Porainībai un poru izmēru sadalījumam jāpalīdz nodrošināt zema materiāla siltumvadāmība. Svarīga nozīme šo īpašību nodrošināšanai varētu būt samazinātiem kristālu izmēriem un fāžu savstarpējai sakārtotībai.

Izmantojot par leģējošām piedevām ZrO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub> un MgO, keramikas sastāvā var iegūt papildus ugunsizturīgu kristālisko fāzi vai izmainīt tās struktūru. Leģēšana ar MgO un ZrO<sub>2</sub> plaši izmantota blīvas mullīta



## Darba praktiskā nozīme

Darbā analizēti un apkopoti jauni rezultāti par porainas mullīta keramikas leģēšanu ar  $WO_3$ , kas varētu būt lietderīgi tālākiem pētījumiem. Izstrādāta siltumizolējošā termiskā trieciena izturīga poraina mullīta keramika, kas varētu būt izmantojama kā krāšņu sienu un starpsienu oderējums.

## DARBA APROBĀCIJA UN PUBLIKĀCIJAS

Promocijas darba rezultāti prezentēti starptautiskās konferencēs ar 8 mutiskiem referātiem un ar 5 stenda referātiem, publicēti 3 pilna teksta zinātniskās publikācijās, 1 pilna teksta publikācijā starptautiskas konferences rakstu krājumā, 11 tēzēs starptautisko konferenču tēžu krājumos.

### Dalība starptautiskajās zinātniskajās konferencēs:

1. Mahnicka-Goremikina L., Svinka R., Svinka V. Influence of  $WO_3$  additive on the properties of porous mullite ceramics. The 22nd International Baltic Conference of Engineering Materials&Tribology – BALTMATTRIB 2013. November 14-15, **2013**, Riga, Latvia (**mutisks** referāts);
2. Mahnicka-Goremikina L., Svinka R., Svinka V. Influence of doping agent on the mullitisation process in alumosilicate ceramics. Conference for Young Scientists in Ceramics – the tenth Student's Meeting SM **2013**. November 06-09, 2013, Novi Sad, Serbia (**mutisks** referāts);
3. Mahnicka-Goremikina L., Svinka R., Svinka V. Influence of metal oxides additives on the porous mullite ceramics. Riga Technical University 54th International Scientific Conference. October 14-16, **2013**, Riga, Latvia (**mutisks** referāts);
4. Mahnicka L., Svinka R., Svinka V. Porous mullite ceramics doped with metal oxides. Riga Technical University 53rd International Scientific Conference (Dedicated to the 150<sup>th</sup> Anniversary and The 1<sup>st</sup> Congress of World Engineers and Riga Polytechnical Institute / RTU Alumni. October 11-12, **2012**, Riga, Latvia (**mutisks** referāts);
5. Mahnicka L., Svinka R., Svinka V. Influence of metal oxides on porosity of mullite ceramics. The 14<sup>th</sup> International Conference-School "Advanced Materials and Technologies". August 27-31, **2012**, Palanga, Lithuania (**stenda** referāts);



6. Mahnicka L., Svinka R., Svinka V. Properties of porous mullite ceramics doped with MgO and produced by slip casting method. VII. International Scientific Conference - Refractories, furnaces and thermal insulations. April 17-19, **2012**, Novy Smokovec, Slovakia (**mutisks** referāts);
7. Mahnicka L., Svinka R., Svinka V. ICFMTE 2012 Influence of raw materials ratio and sintering temperature on the properties of the refractory mullite-corundum ceramics. International Conference on Fluid Mechanics and Thermal Engineering. March 28-30, **2012**, Madrid, Spain (**mutisks** referāts);
8. Mahnicka L., Svinka R., Svinka V. Influence of ratio of raw materials on porosity and pore size distribution in porous mullite-corundum materials. Riga Technical University 52nd International Scientific Conference. October 13-15, **2012**, Riga, Latvia (**mutisks** referāts);
9. Mahnicka L., Svinka R., Svinka V. Porous mullite ceramics formation by slip casting of suspension of raw materials. The 13<sup>th</sup> International Conference-School "Advanced Materials and Technologies" August 27-31, **2011**, Palanga, Lithuania (**stenda** referāts);
10. Mahnicka L., Svinka R., Svinka V. Influence of kaolin and firing temperature on the mullite formation in porous mullite-corundum materials. BaltSilica 2011 – 5<sup>th</sup> Baltic Conference on Silicate Materials. May 23-25, **2011**, Riga, Latvia (**stenda** referāts);
11. Mahnicka L., Svinka R., Svinka V. Effect of SiO<sub>2</sub> on the properties of porous corundum-mullite ceramic. Joint International Summer School-Conference. The 12<sup>th</sup> International Conference "Advanced Materials and Technologies" and Summer School "European Doctorate in Physics and Chemistry of Advanced Materials". August 27-31, **2010**, Palanga, Lithuania (**stenda** referāts);
12. Svinka R., Svinka V., Zake I., Mahnicka L., Mozolevskis G. Highly porous ceramic by slip casting of concentrated clay and oxides suspension. ICCPS-11th International Conference on ceramic processing science. 29th August – 1st September **2010**, Zurich, Switzerland (**stenda** referāts);
13. Svinka R., Svinka V., Zake I., Butlers A., Mahnicka L., Mozolevskis G. Porous alumina-mullite ceramics, structure and properties. The 9<sup>th</sup> International Conference on Global Research and Education, Inter-Academia. August 9-12, **2010**, Riga, Latvia (**mutisks** referāts);

## Promocijas darba galvenie rezultāti izklāstīti šādās publikācijās:

Zinātniskajos žurnālos:

1. Mahnicka-Goremikina L., Svinka R., Svinka V. Influence of metal oxides additives on the porous mullite ceramics // Key Engineering Materials. - **2014**. - Vol. 604. - pp. 293–296 (Citē Scopus datu bāzē);
2. Mahnicka L. Influence of Raw Materials Ratio and Sintering Temperature on the Properties of the Refractory Mullite-Corundum Ceramics // World Academy of Science, International Journal of Engineering and Technology. - **2012**. - Vol.6. - pp. 51–56;
3. Mahnicka L., Svinka R., Svinka V. Influence of kaolin and firing temperature on the mullite formation in porous mullite-corundum materials // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 5th Baltic Conference on Silicate Materials, BaltSilica 2011; Riga; Latvia; 23 May 2011 through 25 May **2011**; Code 88028. Article number 012008– 2011. - Vol. 25. - Issue 1. - pp. 1–9 (Citē Scopus un Ebsco datu bāzēs);

Zinātnisko konferenču pilna teksta rakstu krājumos:

1. Mahnicka L., Svinka R., Svinka V. Properties of Porous Mullite Ceramics Doped with MgO and Produced by Slip Casting Method // Proceedings of The International Scientific Conference Refractories, Furnaces and Thermal Insulations, Novy Smokoves - High Tattras, Slovakia, April 17-19, **2012**, pp. 130–135 (Citē rakstu bāzē Academia.edu)

Zinātnisko konferenču tēžu krājumos:

1. Mahnicka-Goremikina L., Svinka R., Svinka V. Influence of WO<sub>3</sub> additive on the properties mullite ceramics // Abstracts of the 22nd International Baltic Conference of Engineering Materials&Tribology – BALTMATTRIB 2013. Riga, Latvia, November 14-15, **2013**, p. 38;
2. Mahnicka-Goremikina L., Svinka R., Svinka V. Influence of doping agent on the mullitisation process in alumosilicate ceramics // Abstracts of Conference for Young Scientists in Ceramics – the tenth Student’s Meeting SM **2013**. Novi Sad, Serbia, November 06-09, 2013, p. 95;
3. Mahnicka-Goremikina L., Svinka R., Svinka V. Porous Mullite Ceramics Doped with ZrO<sub>2</sub> // Abstracts of the Riga Technical University 54<sup>th</sup> International Scientific Conference. Riga, Latvia, October 14-16, **2013**, p. 59;

4. Mahnicka L., Svinka R., Svinka V. Porous mullite ceramics doped with  $\text{WO}_3$  // Abstracts of the Riga Technical University 53<sup>rd</sup> International Scientific Conference Riga, Latvia, October 11-12, **2012**, p. 25;
5. Mahnicka L., Svinka R., Svinka V. Influence of Metal Oxides on Porosity of Mullite Ceramics // Abstracts of the 14th International Conference-School "Advanced Materials and Technologies". Palanga, Lithuania, August 27-31, **2012**, p. 108;
6. Mahnicka L., Svinka R., Svinka V. Influence of ratio of raw materials on porosity and pore size distribution in porous mullite-corundum materials // Abstracts of the Riga Technical University 52<sup>nd</sup> International Scientific conference. Riga, Latvia, October 13-15, **2011**, p. 75;
7. Mahnicka L., Svinka R., Svinka V. Porous Mullite Ceramics Formation by Slip Casting of Suspension of Raw Materials // Abstracts of the 13th International Conference-School "Advanced Materials and Technologies", Palanga, Lithuania, August 27-31, **2011**, p. 107;
8. Mahnicka L., Svinka R., Svinka V. Porous mullite ceramics formation and modification with some additives // Abstracts of the Students' Meeting Processing and Application of Ceramics. Novi Sad, Serbia, November 16-18, **2011**, p. 47;
9. Mahnicka L., Svinka R., Svinka V. Influence of kaolin and firing temperature on the mullite formation in porous mullite-corundum materials // Abstracts of BaltSilica **2011** – 5<sup>th</sup> Baltic Conference on Silicate Materials. Riga, Latvia, May 23-25, p. 89-90;
10. Mahnicka L., Svinka R. Effect of  $\text{SiO}_2$  on the Properties of Porous Corundum-Mullite Ceramic // Abstracts of the Joint International Summer School-Conference The 12<sup>th</sup> International Conference "Advanced Materials and Technologies" and Summer School "European Doctorate in Physics and Chemistry of Advanced Materials". Palanga, Lithuania, August 27-31, **2010**, p.83;
11. Svinka V., Svinka R., Zake I., Butlers A., Mahnicka L., Mozolevskis G. Porous Alumina-Mullite Ceramics, Structure and Properties // Abstract of the 9<sup>th</sup> International Conference on Global Research and Education, Inter-Academia Riga, Latvia, August 9-12, **2010**, p. 106-107.

## DARBA SATURS

### Literatūras apskats

Literatūras apskats veikts, analizējot pieejamos literatūras avotus ar promocijas darbā saistītajām tēmām. Tajā aplūkoti porainas mullīta ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) keramikas iegūšanai izmantotie izejmateriāli, to iegūšanas metodes, raksturīgās īpašības un to uzlabošanas iespējas.

Pirmajā daļā stāstīts par porainas keramikas iegūšanas metodēm, kas ļauj izmantot izejvielu suspensiju un to liešanu formās, analizētas šo metožu priekšrocības un trūkumi, ekonomiskā efektivitāte. Analizēta porainības ietekme uz keramikas mehāniskajām un termiskajām īpašībām, kas savukārt ietekmē porainas keramikas pielietošanas iespējas [4].

Otrā daļa veltīta mullīta keramikai. Apskatīta mullīta keramikas iegūšanas un attīstības vēsture. Analizēta rombiskās singonijas mullīta kristālu struktūra. Galvenā uzmanība tiek pievērsta reakcijas procesiem cietā stāvoklī un mullīta keramikas iegūšanai no kaolīna māliem ar lielu kaolīnīta saturu, kā arī no  $\text{Al}_2\text{O}_3$  un  $\text{SiO}_2$  pulveriem ar tīrību ap 99%, galvenokārt no  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  un kvarca,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  un kristobalīta,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  un amorfa  $\text{SiO}_2$ , kā arī izmantotām apdedzināšanas temperatūrām un izturēšanas laikiem [8].

Trešajā daļā analizēta mullīta keramikas leģēšana ar dažāda tipa metālu oksīdiem, to daudzuma un attiecīgo  $\text{MeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  trīskomponentu sistēmas īpašību ietekme uz mullīta keramikas mullitizācijas procesa ātrumu un sākuma temperatūru, fāžu sastāvu, mikrostruktūru, porainību un citām īpašībām. Sārnu metālu oksīdu izmantošana porainas keramikas ražošanā nav vēlama, jo tie ir spēcīgi kušņi, un kopā ar mullīta veidošanās temperatūras pazemināšanu rada lielu keramikas sarukumu un samazina porainību [7]. Leģējot ar sārmezemju metālu oksīdiem mullitizācijas temperatūra, keramikas sarukums un tilpuma masa pieaug populārāko metālu oksīdu izmantošanas secībā:  $\text{MgO} < \text{CaO} < \text{SrO} < \text{BaO}$  [3]. Leģējot mullīta keramiku ar pārejas metālu oksīdiem  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , un  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ir iespējama ievērojama  $\text{Al}^{3+}$  ( $0,53\text{Å}$ ) jonu aizvietošana  $\text{AlO}_6$  oktaedros ar līdzīgu jonu rādusku katjoniem diapazonā no  $0,54\text{-}0,62\text{Å}$  -  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  un  $\text{Fe}^{3+}$ , kuri aizvietošanas rezultātā ietekmē mullīta kristāliskā režģa šūnas parametrus un īpašības. Jonu aizvietošanās jeb šķīdības pakāpe atkarīga no pārejas katjonu rādusiem un oksidācijas pakāpēm, paraugu izgatavošanas paņēmiena un apdedzināšanas temperatūras. Metālu katjoni ar lielāku

rādītu neiekļaujas mullīta kristāliskajā režģī, veido attiecīgo metālu un  $\text{Al}_2\text{O}_3$  špineļus, kā arī ietekmē mullīta veidošanās ātrumu un temperatūru. Mullīta keramikas leģēšana ar  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  un  $\text{WO}_3$  ietekmē mullīta kristālu augšanu un struktūras homogenitāti vai heterogenitāti [5].

Pieejamās literatūras analīze ļāva izvēlēties leģējošas metālu oksīdu piedevas porainai mullīta keramikai un to daudzumu, keramikas sintēzes režīmus un salīdzināt iegūtos rezultātus ar citu autoru pieredzi.

## Metodiskā daļa

Metodiskās daļas pirmajā nodaļā aprakstītas porainās mullīta keramikas izgatavošanai un leģēšanai izmantotās komerciāli pieejamās izejvielas:  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  un  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , kaolīns, ar 10 mas.%  $\text{MgO}$  daļēji stabilizēts  $\text{ZrO}_2$  (tālāk tekstā  $\text{ZrO}_2$ ),  $\text{WO}_3$  un  $\text{MgO}$ , Al pasta, kuru raksturojums, atbilstoši specifikācijai, parādīts 1. tabulā.

1. tabula

Izmantoto izejvielu raksturojums

Izejviela	Ražotājs/marka	Raksturlielumi
		Vidējais daļiņu izmērs ( $d_{50}$ ), $\mu\text{m}$
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , (NO 725)	NABALOX <sup>®</sup> , Nabaltec, Vācija	2
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , (NO 201)		80
Kaolīns, (minerāls kaolinīts - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )	МЕКА, Amberger Kaolinwerke, Vācija	1,5
$\text{SiO}_2$ , amorfis	Реахим, Krievija	6,9
$\text{WO}_3$		7
$\text{MgO}$		0,9
$\text{ZrO}_2$	Raushert, Vācija	0,9
Al pasta	„Aquapor-9008”, Schlenk, Vācija	12

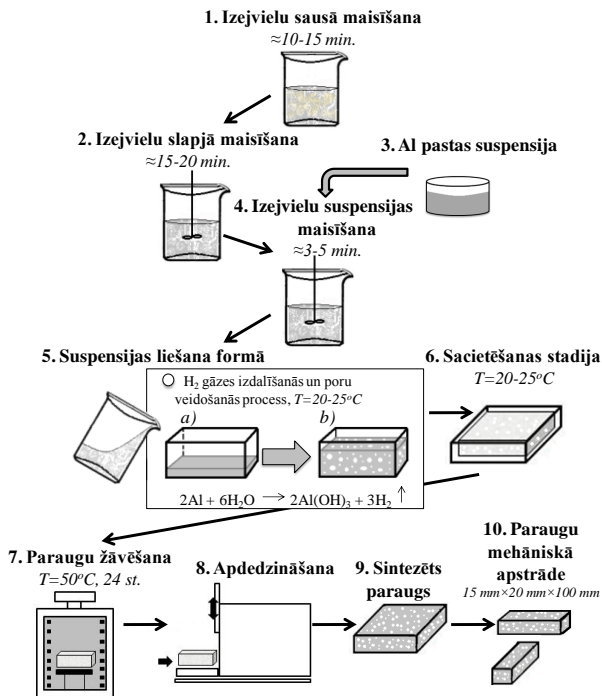
Sintezēto un analizēto paraugu apzīmējumi, sastāvi un apdedzināšanas temperatūras redzamas 2. tabulā. Apdedzināšanas temperatūras izvēle atkarīga no modificēšanai izmantoto metālu oksīdu individuālajām īpašībām un MeO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> trīskomponentu līdzsvara stāvokļa diagrammas sastāvu kušanas temperatūrām. Leģējošo piedevu daudzums optimizēts gan eksperimentāli, gan pēc analizētās literatūras datiem.

2. tabula

Pētāmo paraugu sastāvi

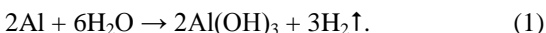
Izejvielu saturs, mas. %	Paraugu 1. sērija			Paraugu 2. sērija		
	Paraugu nosaukums					
	<i>Neleģēti paraugi</i>			<i>Leģēti paraugi</i>		
	10K	20K	30K	ar ZrO <sub>2</sub>	ar WO <sub>3</sub>	ar MgO
	<b>Kaolīna/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SiO<sub>2</sub> attiecība, masas daļas</b>					
	<b>1/9</b>	<b>2/8</b>	<b>3/7</b>	<b>3/7</b>	<b>3/7</b>	<b>3/7</b>
<b>Kaolīns</b>	10	20	30	30	30	30
<b>α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	16,2	14,4	12,6	12,6	12,6	12,6
<b>γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	48,6	43,2	37,8	37,8	37,8	37,8
<b>SiO<sub>2</sub></b>	25,2	22,4	19,6	19,6	19,6	19,6
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	-	-	-	5	-	-
<b>WO<sub>3</sub></b>	-	-	-	-	5	-
<b>MgO</b>	-	-	-	-	-	5
<b>Al pasta</b>	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18
<b>Destilēts ūdens</b>	40	40	40	40	38	115
<b>Apdedzināšanas temperatūra, °C</b>	1650°C, 1700°C, 1750°C	1650°C, 1700°C, 1750°C	1500°C, 1650°C, 1700°C, 1750°C	1650°C, 1500°C	1200°C, 1300°C, 1400°C, 1500°C	1200°C, 1300°C, 1400°C, 1500°C

Metodiskās daļas otrajā nodaļā sniegta informācija par paraugu iegūšanas tehnoloģiju (1.att.). Poraina mullīta keramika iegūta ar suspensijas liešanas metodi no pulverveida izejvielām. Pirmā etapā sausā veidā sajauc kaolīnu ar alumīnija oksīdiem un SiO<sub>2</sub>, kā arī atkarībā no sastāva pievieno attiecīgo pulverveida leģējošo metālu oksīdu. Tad no izejvielu sausā maisījuma ar mehāniskā maisītāja palīdzību pagatavo suspensiju (2. etaps), kurai pievieno alumīnija pastas suspensiju un visu suspensiju kopā maisa apmērām 5 min. (3. un 4. etaps). Rezultātā iegūtai suspensijai jābūt homogēnai un viegli lejama poliuretāna formā ar izmēriem 162x110x70 mm.



1. att. Sastāvu paraugu iegūšanas shēma

Poru veidošanās procesu *a)* un *b)* var novērot jau apmēram pēc 5–15 minūtēm alumīnija reakcijas rezultātā ar destilēto ūdeni istabas temperatūrā,  $\text{pH}=8-10$  atkarībā no sastāva:



Kopumā šis process aizņem 40–60 minūtes, kura rezultātā masas tilpums var palielināties līdz 100–150%. Paraugu sacietēšana notiek gaisā, 20–25°C temperatūrā, un var turpināties 24–78 stundas. Tad seko sacietējošo paraugu žāvēšana ≈24 stundas 50°C temperatūrā un apdedzināšana attiecīgajā temperatūrā (skat. 2. tabulu) ar temperatūras celšanas ātrumu 250°C/h un izturēšanu šajā temperatūrā 1 stundu.

Sintezēto porainas mullīta keramikas plāksņu izmēri pēc apdedzināšanas ir 160x100x20 mm, un paraugu testēšanai tās tiek sazāģētas 150x20x20 mm stienšos. Darbā kaolīnu izmanto kā saistvielu, lai iegūtu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  un  $\text{SiO}_2$  pulveru stabilu suspensiju, un arī kā  $\text{Al}_2\text{O}_3$  un  $\text{SiO}_2$  izejvielu. Kopīgais ūdens daudzums suspensijā ir 38–40 mas.%.

Metodiskās daļas trešajā nodaļā raksturotas pārbaudes iekārtas un testēšanas metodes, kas lietotas sintezētās keramikas īpašību noteikšanai un promocijas darba rezultātu analīzei. Sastāvu suspensijas pH noteiktas ar „Mettler Toledo SevenMulti” pH-metru. Izmantojot derivatogrāfu „SETSYS Evolution TGA-DTA/TMA SETARAM ( $T_{max}=1750^{\circ}C$ )”, tika veikta diferenciālā termiskā analīze (DTA) un termogravimetrija (TG) no 25 līdz  $1300^{\circ}C$  ar karsēšanas ātrumu  $7,5^{\circ}C/min$ . Sintezētās keramikas mineraloģiskais sastāvs noteikts ar rentgenstaru difraktometru „Rigaku Ultima+” (kompānija Rigaku, Japāna), izmantojot vara katoda  $CuK\alpha_1$  starojumu un goniometra griešanās ātrumu  $2^{\circ}/min$ ūtē. Mikrostruktūras pētījumiem izmantotas dažādas izšķirtspējas skenējošās elektronu mikroskopijas (SEM) trīs iekārtas: Hitachi - TM3000 un S4800, un augstas izšķirtspējas lauka emisijas zema vakuuma elektronu mikroskops „FEI Nova NanoSEM 650”. Dažiem paraugiem elementu sadalījuma noteikšanai izmantota atsevišķu punktu un nepārtraukta apgabala ķīmiskā analīze ar enerģijas dispersijas rentgenstaru spektroskopiju un rentgenstaru fluorescences spektrometru „TEAM<sup>TM</sup> Integrated EDS ar Apollo X SDD”. Tilpuma masas, šķietamās porainības un ūdens uzsūces noteikšanas pamatojas uz Arhimeda principu pēc Eiropas standarta EN 623-2. Paraugu mehāniskās īpašības lieces gadījumā noteiktas ar universālo materiālu deformācijas īpašību pārbaudes iekārtu „Zwick ProLine BDO-FB020TN”. Keramikas termiskā trieciena izturība noteikta pēc 1, 2, 3, 5, 8 un 10 termiskā trieciena cikliem, un metode balstīta uz temperatūras straujām izmaiņām pēc shēmas  $1000^{\circ}C \rightarrow 20^{\circ}C \rightarrow 1000^{\circ}C$ , šajā temperatūrā paraugus izturot 1 stundu. Elastības moduļa noteikšana pirms un pēc parauga termiskā trieciena izturības pārbaudes veikta ar nesagraujošas pārbaudes metodi – akustisko sistēmu „Buzz-O-Sonic 5.0” (BuzzMac International, LLC, ASV), kas analizē skaņu, izmantojot Furjē ātro transformācijas algoritmu. Atšķirībā no sagraujošās metodes, tā dod iespēju pārbaudīt vienu un to pašu paraugu pēc visiem termiskā trieciena cikliem, kas samazina rezultātu izkliedi. Poru izmēru sadalījuma un kopīgo poru tilpuma noteikšanai izmantots zema un augsta spiediena dzīvsudraba porozimētrs „Pore Master 33” (Quantachrome Instruments, ASV) (porām no  $0,0064-950 \mu m$ ). Sintezēto keramisko paraugu lineārās izplešanās atkarībā no temperatūras un lineārās termiskās izplešanās koeficienti noteikti ar horizontālo dilatometru „L76/1600D” no 20 līdz  $1300^{\circ}C$ . Iegūtās mullīta keramikas siltumvadāmība un īpatnējā siltumietilpība noteiktas ar bezkontakta lāzera uzliesmojuma metodi, izmantojot universālo „Netzsch LFA 457 MicroFlash<sup>®</sup>” iekārtu.

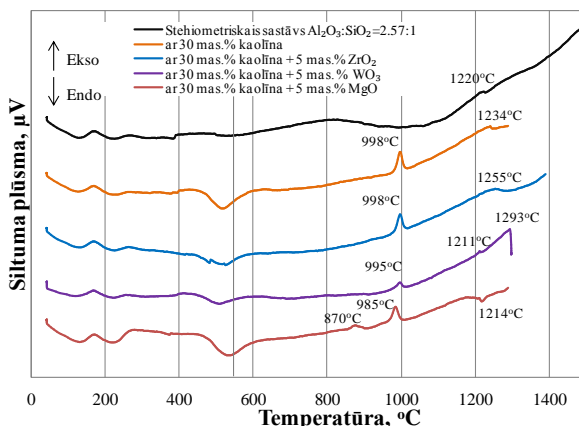


## Rezultāti un to izvērtējums

Promocijas darba eksperimentālā daļā analizēti jautājumi un procesi, kas saistīti ar alumosilikātu keramikas leģēšanu ar  $ZrO_2$ ,  $MgO$  un  $WO_3$ , noskaidrota šādu metālu oksīdu mijiedarbība ar pamatizejvielām, novērtēta to ietekme uz keramikas pusfabrikāta iegūšanas procesu un sintēzes temperatūrām, kā arī tādām īpašībām kā fāžu sastāvs, struktūras morfoloģija, porainība, mehāniskās un termiskās īpašības. Novērtēta leģēšanas efektivitāte augsti porainas mullīta keramikas iegūšanā, vienlaicīgi pazeminot keramikas sintēzes temperatūru.

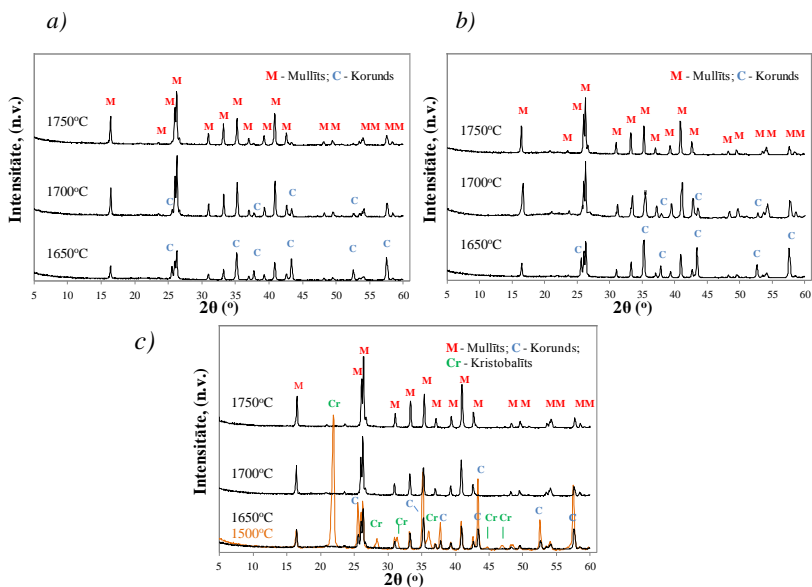
### Sastāvu ietekme uz fāžu veidošanos un struktūru

Darba gaitā novērtēta sastāvu un leģējošo piedevu ietekme uz apdedzināšanas laikā notiekošiem procesiem pēc diferenciālās termiskās analīzes rezultātiem (2. att.). Stehiometriskajam sastāvam ar  $Al_2O_3$  un  $SiO_2$  attiecību 2,57:1 mullīta veidošanās sākums  $\approx 1220^\circ C$  temperatūrā, kurā veidojas ar Al (2/1 mullīts) bagāti primārā mullīta kristāli. Savukārt visiem sastāviem ar 30 mas.% kaolīna kaolinīta dehidroksilācija un metakaolinīta veidošanās notiek  $\approx 550^\circ C$  temperatūrā, un Al-Si špineļa tipa fāzes veidošanās  $\geq 980^\circ C$  temperatūrās. Leģēšana ar  $ZrO_2$  neietekmē špineļa tipa fāzes veidošanās temperatūru, bet  $WO_3$  un  $MgO$  relatīvi nedaudz pazemina šo temperatūru. Leģēšana ar  $ZrO_2$  paaugstina mullīta veidošanās sākuma temperatūru, leģēšana ar  $WO_3$  un  $MgO$  savukārt pazemina mullitizācijas sākuma temperatūru.



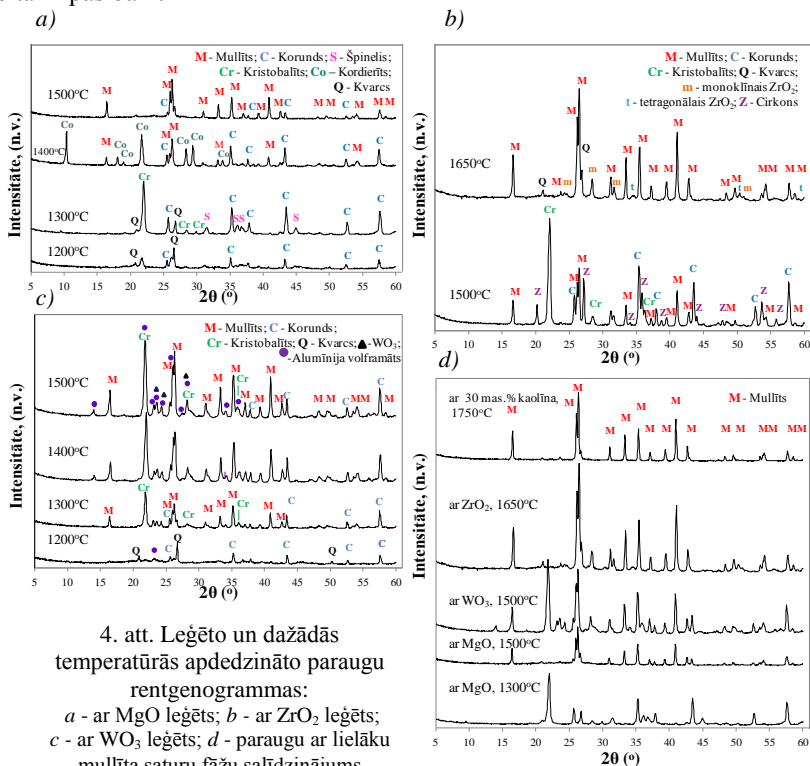
2. att. Sastāvu diferenciālās termiskās analīzes rezultātu salīdzinājums

Veicot sintezēto keramikas paraugu rentgena fāžu analīzi noteikts, ka ar kaolīna daudzuma pieaugumu no 10 līdz 30 mas.% palielinās mullīta fāzes dominance, kā arī pēc apdedzināšanas maksimālajā temperatūrā 1750°C šajos paraugos pastāv tikai mullīta fāze. Apdedzinot nelegētos paraugus zemākās temperatūrās, arī iegūta mullīta fāze, bet ar korunda klātbūtni, turklāt 1650°C temperatūrā apdedzinātos paraugos dominējošais ir korunds. Svarīgi atzīmēt, ka, palielinot kaolīna daudzumu un apdedzinot paraugus 1650–1750°C, nelegētos paraugos nepaliek neizreaģējis kristobalīts. Tas saistīts ar to, ka kaolīna daudzums palielināts uz  $\text{Al}_2\text{O}_3$  un  $\text{SiO}_2$  rēķina, un brīvā  $\text{SiO}_2$  daudzums palielinās pēc kaolīnīta transformācijas, kuras rezultātā pieaug arī kontaktpunktu skaits starp graudiem un tiek nodrošināta  $\text{SiO}_2$  reakcija ar lieliem  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  kristālu agregātiem, kuri veidojas pēc  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  modifikācijas maiņas. Rezultātā paātrinās mullīta nukleācija un mullīta sākotnēju slāņu veidošanās. Kopā ar paaugstināto sintēzes temperatūru  $\geq 1650^\circ\text{C}$ , tiek nodrošināta  $\text{Si}^{4+}$  un  $\text{Al}^{3+}$  jonu tālākā difūzija un mullīta kristālu augšana.



3. att. Ar dažādu kaolīna daudzumu nelegēto un dažādās temperatūrās apdedzināto paraugu rentgenogrammas:  
*a* - ar 10 mas.% kaolīna; *b* - ar 20 mas.% kaolīna; *c* - ar 30 mas.% kaolīna

Analizējot kaolīna daudzuma ietekmi uz mullīta fāzes daudzuma palielināšanos sintezējamajos paraugos, secināts, ka optimālais masas sastāvs ir ar 30 mas.% kaolīna. Tādēļ šis sastāvs tika izvēlēts, lai analizētu leģējošo piedevu jeb attiecīgo metālu oksīdu MgO, ZrO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub> ietekmi gan uz mullīta fāzes veidošanos, gan struktūru, mehāniskajām, termiskajām un citām īpašībām.



4. att. Leģēto un dažādās temperatūrās apdedzināto paraugu rentgenogrammas:

a - ar MgO leģēts; b - ar ZrO<sub>2</sub> leģēts;  
c - ar WO<sub>3</sub> leģēts; d - paraugu ar lielāku mullīta saturu fāžu salīdzinājums

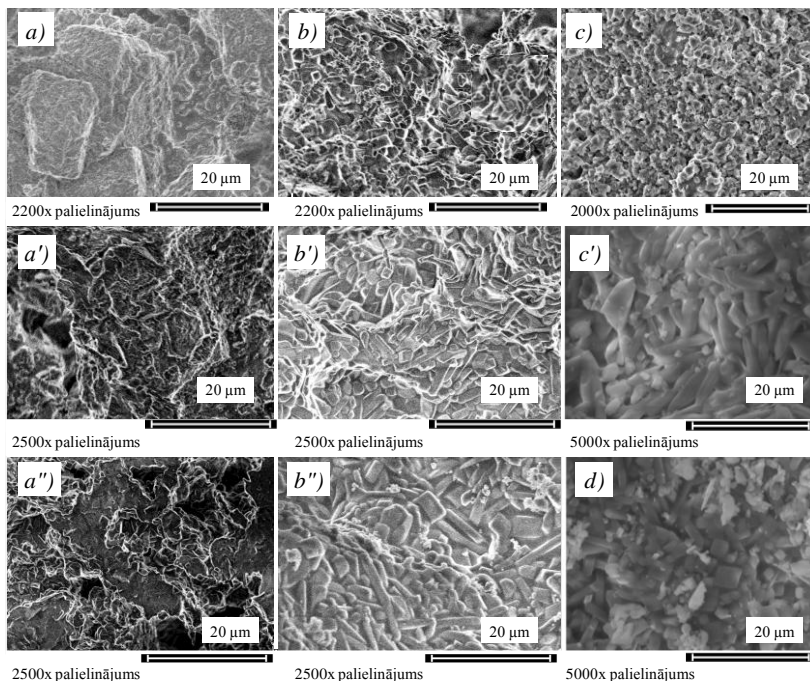
Leģēšana stipri ietekmē paraugu fāžu sastāvu un, apdedzinot tos līdz 1500–1650°C temperatūrām, tajos nav iegūta tikai mullīta fāze. Ar MgO leģētiem paraugiem mullīta fāze parādās pēc apdedzināšanas 1400°C (4. att. – a), bet zemākās temperatūrās apdedzinātos paraugos pastāv arī kordierīta un korunda fāzes. Tikai 1500°C temperatūrā apdedzinātos ar MgO leģētos paraugos mullīts kļūst par dominējošo fāzi, bet saglabājas arī korunds, kas saistīts ar šķidrās fāzes veidošanos un kordierīta sadalīšanos par mullītu un stiklveida fāzi 1465°C temperatūrā [9].

Ar  $ZrO_2$  leģētos paraugos pēc apdedzināšanas  $1500^\circ C$  temperatūrā ir izveidojies mullīts (4. att. – *b*), bet dominējošās fāzes ir korunds, cirkons un kristobalīts. Pēc apdedzināšanas  $1650^\circ C$  temperatūrā ar  $ZrO_2$  leģētos paraugos mullīts ir galvenā kristāliskā fāze, korunda nav. Šiem paraugiem mullīta difrakcijas maksimumu intensitātes daudz lielākās nekā neleģēto paraugu gadījumā ar 30 mas.% kaolīna, kas apdedzināti pat augstākās temperatūrās ( $1650\text{--}1750^\circ C$ ) (3. un 4. att.).  $ZrO_2$  klātbūtnē mullīta veidošanās notiek pēc divām paralēlām reakcijām: pirmā ir tiešā reakcija starp  $SiO_2$  un  $Al_2O_3$ , bet otra caur pārejas savienojuma cirkona -  $ZrSiO_4$  (2) veidošanos un tā tālāko reakciju ar  $Al_2O_3$  (3)  $\approx 1600^\circ C$  temperatūrā, jo sākumā, veidojoties cirkonam, samazinās mullīta nukleācijas aktivācijas enerģija [6].



Ar 5 mas.%  $WO_3$  leģētu paraugu rentgenogrammās mullīta fāzes dominance novērojama jau pēc apdedzināšanas  $1300^\circ C$  temperatūrā (4. att. – *c*), kas ir daudz zemāka nekā citu pētīto sastāvu paraugiem, un pēc apdedzināšanas  $1500^\circ C$  temperatūrā mullīta difrakcijas maksimumu intensitātes kļūst daudz lielākas nekā neleģētiem paraugiem ar 30 mas.% kaolīna, un ar  $MgO$  un  $ZrO_2$  leģētiem paraugiem, kas apdedzināti arī  $1500^\circ C$  temperatūrā (4. att. – *b* un *d*). Ar  $WO_3$  leģēto ( $1500^\circ C$ ) paraugu gadījumā mullīta difrakcijas maksimumu intensitātes līdzīgas kā neleģētiem paraugiem, kas apdedzināti par  $250^\circ C$  augstākā temperatūrā ( $1750^\circ C$ ). Izmantojot  $WO_3$  kā leģējošu piedevu, šāda sastāva paraugos difrakcijas līnijas pie  $2\theta=23,3^\circ$ ,  $23,8^\circ$  un  $24,6^\circ$  rentgenogrammās norāda uz alumīnija volframāta  $2Al_2O_3 \cdot 6WO_3$  jeb  $Al_2(WO_4)_3$  kristāliskās fāzes klātbūtni, un līniju intensitāte palielinās, paaugstinot apdedzināšanas temperatūru. Svarīgi atzīmēt, ka alumīnija volframāta fāzes detektēšana apgrūtināta ar to, kā daži šai fāzei raksturīgie difrakcijas maksimumi sakrīt ar kristobalīta, mullīta un  $WO_3$  difrakcijas maksimumiem. Līdz ar to iespējams, ka paraugā saglabājas arī kāda daļa neizreaģējuša  $WO_3$ . No literatūras datiem zināms, ka  $Al_2(WO_4)_3$  var iegūt  $Al_2O_3$  un  $WO_3$  cietu fāžu reakcijā. Atkarībā no  $Al_2O_3$  un  $WO_3$  izejvielu daļiņu izmēra, alumīnija volframāts var veidoties  $800$  līdz  $1175^\circ C$  temperatūrās ar ilgstošu izturēšanas laiku līdz 30 stundām [1, 12]. Mūsu gadījumā alumīnija volframāta iespējamā veidošanās notiek parauga

uzkarsēšanas laikā, kad alumīnija oksīda un volframa oksīda reakcija varētu būt saistīta ar alumīnija oksīda modifikāciju maiņu no  $\gamma$  fāzes uz  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fāzi, jo gan reakcija, gan modifikāciju maiņa notiek vienlaicīgi  $\geq 850^\circ\text{C}$  temperatūrā, un modifikāciju maiņas laikā oksīdam ir reakcijas spējīgākais stāvoklis [2].



5. att. SEM mikrofotogrāfijas paraugiem:

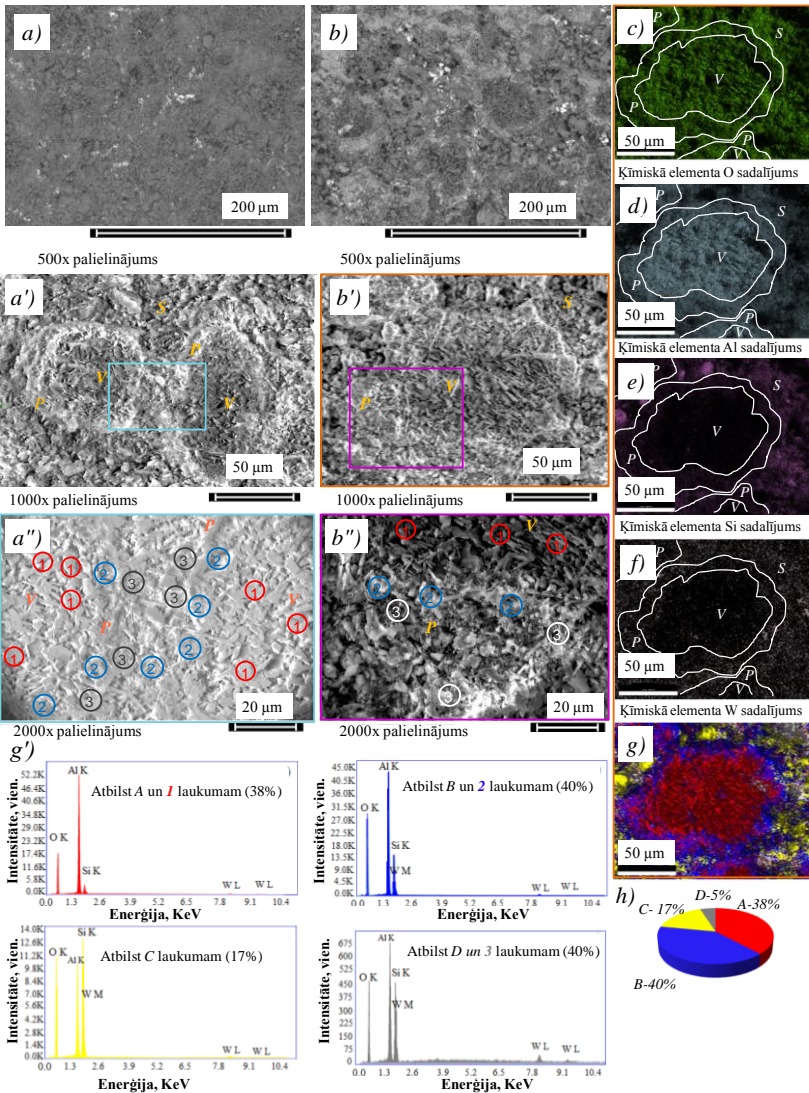
- a* - 10 mas.% kaolīna ( $1650^\circ\text{C}$ ); *b* - 10 mas.% kaolīna ( $1750^\circ\text{C}$ );
- a'* - 20 mas.% kaolīna ( $1650^\circ\text{C}$ ); *b'* - 20 mas.% kaolīna ( $1750^\circ\text{C}$ );
- a''* - 30 mas.% kaolīna ( $1650^\circ\text{C}$ ); *b''* - 30 mas.% kaolīna ( $1750^\circ\text{C}$ );
- c* - leģēti ar 5 mas.% MgO ( $1300^\circ\text{C}$ ); *c'* - leģēti ar 5 mas.% MgO ( $1500^\circ\text{C}$ );
- d* - leģēti ar 5 mas.% ZrO<sub>2</sub> ( $1650^\circ\text{C}$ )

Neleģētiem paraugiem ar 10, 20, 30 mas.% kaolīna un apdedzinātiem  $1650^\circ\text{C}$  temperatūrā struktūra ir līdzīga, un to tekstūra nav blīva, kas redzams SEM mikrofotogrāfijās (5. att. – *a-a''*), mullīta kristāliem nav izteikta adatveida forma, tie vairāk ir īsu prizmu veidā. Palielinot kaolīna daudzumu un paaugstinot apdedzināšanas temperatūru līdz  $1750^\circ\text{C}$ , pieaug mullīta kristālu izmēri, tiem jau piemīt izteikta prizmatiska forma, to izmēri palielinās (5. att. – *b-b''*).

Leģēšana ar metālu oksīdiem ietekmē paraugu struktūru. Ar MgO leģētiem un 1300°C temperatūrā apdedzinātiem paraugiem struktūra ir graudaina un samērā homogēna, vāji saķepusi. Pēc apdedzināšanas 1500°C temperatūrā struktūra ir labāk saķepusi un to veido prizmatiski mullīta kristāli ar noapaļotām šķautnēm, kas saistīts ar eitektiskajiem punktiem MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> līdzsvara stāvokļa diagrammā 1345°C, 1360°C, 1370°C un 1425°C temperatūrās, kad veidojas šķidrā fāze [9].

Ar ZrO<sub>2</sub> leģētiem (1650°C) paraugiem (5. att. – *d*) struktūra sastāv no haotiski izvietotiem prizmatiskiem mullīta kristāliem un izometriskiem ZrO<sub>2</sub> kristāliem. Mullīta kristālu izmēri šajos paraugos ir relatīvi mazāki nekā neleģētiem paraugiem (30 mas.% kaolīna, (1750°C), jo ZrO<sub>2</sub> kā leģējošas piedeva izmantošana aizkavē mullīta kristālu augšanu augstās temperatūrās [6].

Leģēšana ar WO<sub>3</sub> ietekmē alumosilikātu struktūras veidošanos, jo, apdedzinot 1200 līdz 1500°C temperatūrās, struktūrā pakāpeniski veidojas savdabīgi kristāliskie klasteri, kuru vidusdaļa *V* un perifērijas daļa *P* sastāv no dažādas formas kristāliem. Savukārt pēc XRD, SEM, EDS punktu analīzes, EDS kartografēšanas un ar to saistīto fāžu analīzes, ķīmisko elementu sadalījuma, kā arī pēc enerģijas dispersijas spektru analīzes (6. att.) secināts, ka klasteru vidusdaļu veido korunda fāze, kas sastāv no  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kristāliem, kuri veido porainus aglomerātus. Ap tiem izveidojušies raksturīgie iegarenie prizmatiskie dažāda izmēra mullīta kristāli. Klasteri savā starpā savienoti ar savdabīgiem tiltiņiem, kuri pēc EDS rezultātiem sastāv no volframu saturošās fāzes un mullīta. Savukārt korunda klasteri atrodas mullītu, kristobalītu un volframa fāzi saturošā matricā. Šāda struktūras veidošanās saistīta ar WO<sub>3</sub> klātbūtni. Paraugu sagatavošanas laikā WO<sub>3</sub> nonāk uz lielo  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $d_{50}$ =80  $\mu$ m) daļiņu virsmas un inhibē tā transformēšanos par  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, un līdz ar to stabilizē daļiņu virsmu, vienlaicīgi veicinot  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> un SiO<sub>2</sub> reakciju, un mullīta veidošanos, jo jonu difūzijas aktivācijas enerģija ir mazāka  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gadījumā [3, 11]. Apdedzinot dotā sastāva paraugus 1200 līdz 1500°C temperatūrā, pēc  $\gamma \rightarrow \alpha$  modifikācijas maiņas,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reaģē ar kristobalītu, kas izveidojies SiO<sub>2</sub> modifikāciju maiņas rezultātā, turpinot veidot mullītu. Zināms, ka temperatūrās virs 800°C notiek WO<sub>3</sub> sublimācija, bet pēc mūsu rezultātiem WO<sub>3</sub> sublimācija nenotiek uz paraugu ārpusi, kas, iespējams, saistīts ar to, ka sublimāciju aizkavē metakaolinīts, kas veidojas no kaolinīta jau 550°C temperatūrā un arī alumīnija volframāta veidošanās  $\gamma \rightarrow \alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modifikāciju maiņas laikā.



6. att. SEM mikrografārijas un EDS paraugiem leģētiem ar  $\text{WO}_3$ :

SEM dažādos palielinājumos: *a, a', a''*- 1400°C; *b, b', b''*- 1500°C;

V – klasteru vidusdaļa, P – klasteru perifērijas daļa, S – daļa starp klasteriem;

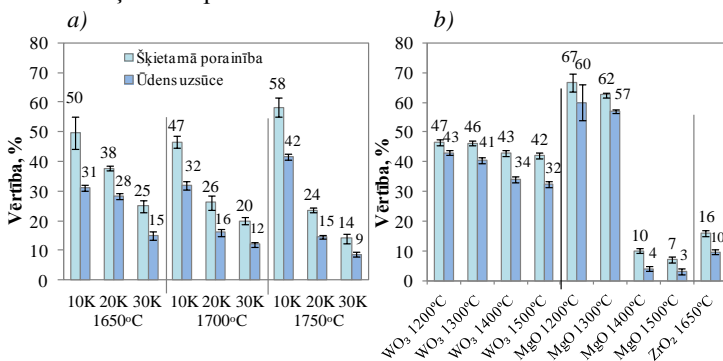
ar 1, 2, 3 cipariem un ar krāsainiem apliem apzīmēti analizēti ar EDS laukumi;

*c-f* - ar  $\text{WO}_3$  leģēta (1500°C) parauga pētītā apgabala ķīmisko elementu sadalījums;

*g* - ar  $\text{WO}_3$  leģēta (1500°C) parauga EDS kartografēšana un *g'* - analizēto laukumu enerģijas dispersijas spektri; *h* - skenēta laukuma ED spektru procentuālais sadalījums;

## Sastāvu ietekme uz paraugu porainību un poru izmēru sadalījumu

Viens no darba mērķiem bija iegūt augsti porainu mullīta keramiku ar porainību  $\geq 40\%$ . Nelegētiem paraugiem, kas apdedzināti visās trīs temperatūrās: (1650°C, 1700°C un 1750°C), palielinot kaolīna daudzumu sastāvā, proporcionāli samazinās paraugu šķietamā porainība un ūdens uzsūce (7. att.). Paraugiem ar 10 mas.% kaolīna pēc apdedzināšanas 1650–1750°C temperatūrās ir vislielākā šķietamā porainība 50–58%. Vismazākā porainība 14% savukārt ir paraugiem, kuros vienīgā kristāliskā fāze ir mullīts un kuri iegūti no sastāva ar 30 mas.% kaolīna un apdedzināti 1750°C. Ūdens uzsūce visiem nelegētiem paraugiem apmēram par  $10\pm 2\%$  mazāka nekā šķietamā porainība.

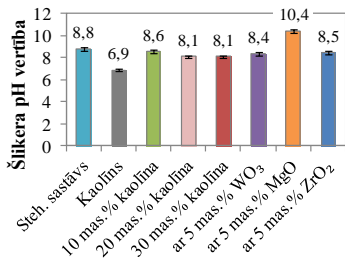


7. att. Šķietamās porainības un ūdens uzsūces salīdzinājums nelegētiem paraugiem ar dažādu kaolīnu saturu (a) un ar 5 mas.% metāla oksīda leģētiem paraugiem (b)

Ar WO<sub>3</sub> leģētiem paraugiem šķietamā porainība pārsniedz 40%, un tā relatīvi maz samazinās, paaugstinot apdedzināšanas temperatūru no 1200°C līdz 1500°C - tikai par  $5\pm 1\%$ . Ar MgO leģēto, 1200°C un 1300°C temperatūrās apdedzināto paraugu gadījumā sārmmzemu oksīda izmantošana izraisa paraugu šķietamās porainības palielināšanos  $P=62-67\%$ , kas ir vislielākā no visiem sintezētajiem paraugiem. Ar MgO leģēto paraugu apdedzināšana 1400°C un 1500°C temperatūrās stipri samazina šos radītājus, jo šķidrās fāzes veidošanās rezultātā pastiprinās paraugu saķepšana un sablīvēšanās. Ar ZrO<sub>2</sub> leģētiem paraugiem (1650°C) šķietamā porainība ir nedaudz lielāka, salīdzinot ar nelegēto paraugu (30 mas.% kaolīna 1750°C). Ņemot vērā kļūdu robežas, redzams, ka, paaugstinot apdedzināšanas temperatūru, šķietamā porainība samazinās, kas saistīts ar sintezētās keramikas saķepšanas pakāpes palielināšanos.

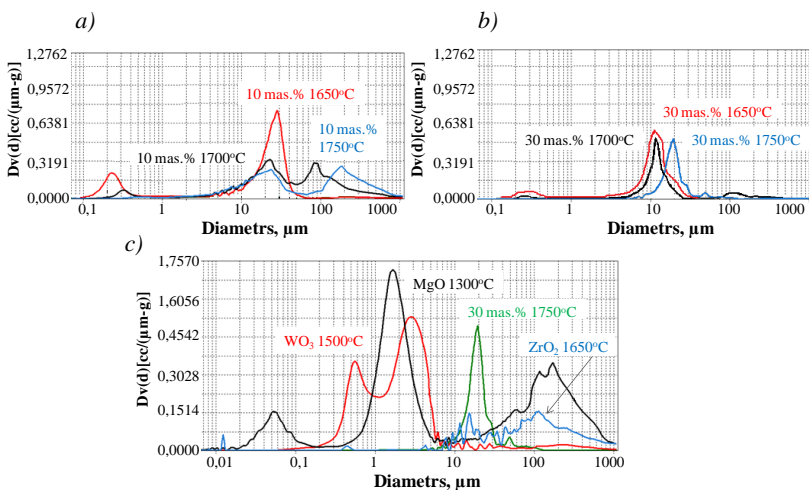


Izšķīroša nozīme poru iegūšanai keramikā alumīnija reakcijā ar ūdeni istabas temperatūrā un  $H_2$  izdalīšanos ir izejvielu suspensijas pH vērtībai. Suspensija, kurā no pulverveida izejvielām ir tikai  $Al_2O_3$  un  $SiO_2$  atbilstoši mullīta stehiometriskajam sastāvam, uzrāda sārmainu vidi un pH ir 8,8. Kaolīna šlikera pH vērtība ir 6,9 jeb tā ir vāji skāba vide (8. att.). Kaolīna daudzuma palielināšana sastāvā samazina šlikera pH, kas aizkavē Al un  $H_2O$  ķīmisko reakciju, un ūdeņraža izdalīšanās intensitāte samazinās.



Sastāva ar 30 mas.% kaolīna leģēšana ar 5 mas.%  $WO_3$ ,  $MgO$  un  $ZrO_2$  palielina pH vērtību sekojošā secībā  $WO_3 > ZrO_2 > MgO$ , attiecīgi tās ir 8,4, 8,5 un 10,4, un tas pozitīvi ietekmē poru veidošanos ķīmiskās reakcijās ceļā.

8. att. Šlikeru pH vērtības



9. att. Poru izmēru sadalījums paraugiem ar 10 mas.% kaolīna (a), ar 30 mas.% kaolīna (b), ar metālu oksīdiem leģētiem (c)

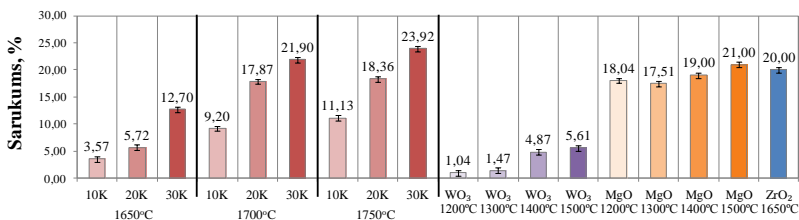
Paraugiem ar 10 mas.% kaolīna, kas apdedzināti 1700°C un 1750°C temperatūrās (9. att.), gan mazo, gan lielāko poru tilpums samazinās, paaugstinot apdedzināšanas temperatūru. Paraugos ar lielāko kaolīna

daudzumu (20 un 30 mas.%) lielāko tilpumu aizņem poras, kuru diametrs ir  $\approx 10\text{--}20\ \mu\text{m}$ , un šāds poru izmēru sadalījums saistīts ar vienādu suspensijas vidējo pH vērtību  $\approx 8,1$ , kas nodrošina līdzīgus apstākļus Al un  $\text{H}_2\text{O}$  reakcijai un ūdeņraža izdalīšanās procesam. Paraugiem ar 30 mas.% kaolīna, paaugstinot apdedzināšanas temperatūru līdz  $1750^\circ\text{C}$ ,  $20\ \mu\text{m}$  diametra poru tilpums samazinās.

Leģēto paraugu poru izmēru sadalījums ir ļoti atšķirīgs. Paraugiem ar 30 mas.% kaolīna, kas leģēti ar MgO ( $1300^\circ\text{C}$ ) mazāko tilpumu aizņem poras, kas mazākas par  $0,1\ \mu\text{m}$ , lielāko tilpumu aizņem poras, kuru izmēru diapazons ir no  $0,5$  līdz  $5\ \mu\text{m}$  un no  $10$  līdz  $1000\ \mu\text{m}$ . Ar MgO leģēti paraugi ( $1400^\circ\text{C}$  un  $1500^\circ\text{C}$ ) ir stipri saķepuši un poru izmēru sadalījums nav noteikts. Ar  $\text{ZrO}_2$  leģētiem paraugiem, kas apdedzināti  $1650^\circ\text{C}$  temperatūrā, lielāko tilpumu aizņem poras ar diametru  $15\text{--}20\ \mu\text{m}$  un  $150\ \mu\text{m}$ . Ar  $\text{WO}_3$  ( $1500^\circ\text{C}$ ) leģētiem paraugiem lielākais poru tilpums ir tām porām, kuru diametrs ir  $0,2\text{--}5\ \mu\text{m}$  diapazonā.

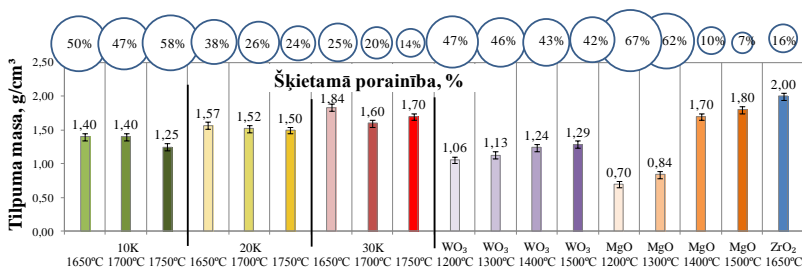
### Sastāvu ietekme uz paraugu sarukumu un tilpuma masu

Sintezēto keramisko materiālu paraugu īpašību analīzes gaitā tika noteikts, ka neleģētas porainas keramikas sarukums proporcionāli palielinās ar kaolīna daudzuma palielināšanu sākuma sastāvā un ar apdedzināšanas temperatūras paaugstināšanu (10. att.). Sarukums palielinās saistībā ar ķīmiski saistītā ūdens izdalīšanos no kaolinīta  $\approx 550^\circ\text{C}$  temperatūrā, ar tālāko metakaolinīta transformāciju  $\approx 920^\circ\text{C}$  temperatūrā un ar suspensijas polidispersitātes pieaugumu, t.i., salīdzinoši maza izmēra ( $1,5\ \mu\text{m}$ ) daļiņu daudzuma palielināšanos, kas rada blīvāku daļiņu sakārtotos paraugu veidošanas laikā. Tas kopā ar paaugstināto temperatūru ( $\geq 1200^\circ\text{C}$ ) uzlabo keramikas paraugu saķepšanu, paātrina mullīta veidošanos un tā kristalizāciju, kas ievērojami palielina izstrādājuma sarukumu.



10. att. Paraugu sarukuma salīdzinājums

Leģēšana ar 5 mas.% attiecīgo metāla oksīdu ( $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  vai  $\text{MgO}$ ) ievērojami ietekmē pēfītās keramikas sarukumu. Leģēšana ar  $\text{WO}_3$  samazina paraugu sarukumu, bet  $\text{MgO}$  un  $\text{ZrO}_2$  izmantošana sarukumu palielina. Tas saistīts ar to, ka ar  $\text{WO}_3$  leģētos paraugos veidojas mullīta-korunda klasteri, kas aizkavē paraugu sarukumu. Paraugiem ar 5 mas.%  $\text{ZrO}_2$  un  $\text{MgO}$  sarukums pārsniedz 18%. Tas saistīts ar abu šo oksīdu pulveru maza izmēra daļiņām, kā arī ar attiecīgo metālu oksīdu  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  vai  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  sistēmai raksturīgu šķidrās fāzes veidošanos.



11. att. Paraugu tilpuma masas atkarība no sastāva, porainības un apdedzināšanas temperatūras

Salīdzinot paraugus no sastāviem ar vienu un to pašu kaolīna daudzumu, gan 10, gan 20, gan 30 mas.%, tilpuma masa samazinās, paaugstinot apdedzināšanas temperatūru (11. att.) un paraugos dominējot fāzei ar mazāko teorētisko blīvumu - mullītam ( $\approx 3 \text{ g/cm}^3$ ) salīdzinot ar korundu, kuram ir lielāks teorētiskais blīvums  $\approx 4 \text{ g/cm}^3$ . Salīdzinot tilpuma masu paraugiem, kas apdedzināti vienādā temperatūrā, tā palielinās proporcionāli kaolīna daudzuma pieaugumam, kas ir saistīts ar paraugu labāku saķepšanu un relatīvu mullīta fāzes daudzuma palielināšanos.

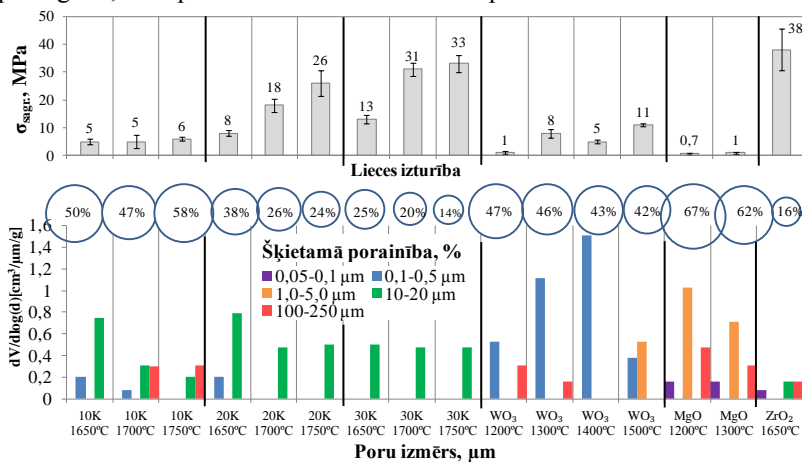
Leģētiem paraugiem, līdzīgi kā neleģētiem, paaugstinot paraugu apdedzināšanas temperatūru, porainība samazinās, un tilpuma masa pieaug. Leģējot pamatsastāvu (30 mas.% kaolīna) ar 5 mas.%  $\text{WO}_3$  var iegūt keramikas materiālus ar relatīvi zemu tilpuma masu, piem., 1500°C temperatūrā apdedzinātu paraugu tilpuma masa ir par 24% mazāka nekā neleģēto paraugu tilpuma masa (30K,  $T=1750^\circ\text{C}$ ). Leģēšana ar  $\text{MgO}$  arī stipri ietekmē paraugu tilpuma masu, jo, apdedzinot līdz 1300°C temperatūrai, tilpuma masa ir mazāka par  $1 \text{ g/cm}^3$ , bet vienlaicīgi paraugi ir vāji saķepuši. Apdedzināšanas temperatūras paaugstināšana virs 1400°C izraisa stipru paraugu sablīvēšanos, porainības samazināšanos un tilpuma masas palielināšanos šķidrās fāzes veidošanās rezultātā. Leģēšana ar  $\text{ZrO}_2$

palielina paraugu tilpuma masu, jo tiem ir mazāka porainība un  $ZrO_2$  kristāliskās fāzes klātbūtne ar lielu teorētisko blīvumu: m- $ZrO_2$  ( $5,8 \text{ g/cm}^3$ ) un t- $ZrO_2$  ( $6,1 \text{ g/cm}^3$ ). Šāda sastāva paraugos ir arī relatīvo lielākais mullīta fāzes daudzums.

### Sastāvu ietekme uz paraugu mehāniskām un termiskām īpašībām

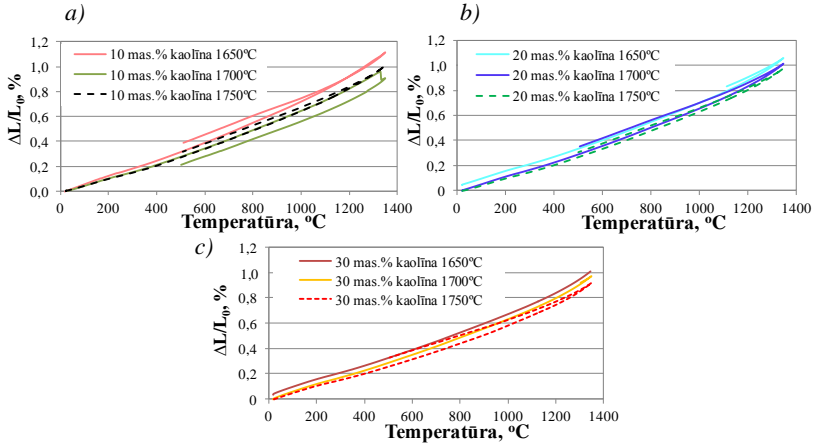
Nelegētiem un legētiem paraugiem lieces izturība samazinās, palielinoties porainībai jeb samazinoties tilpuma masai un palielinoties poru izmēru diapazonu atšķirībai (12. att.). Tas saistīts ar to, ka materiāls starp porām ir mazāk izturīgs nekā blīvs materiāls, jo poras ir spriegumu koncentratori, un ārējo spriegumu darbības laikā materiālā starp dažāda izmēra porām veidojas stipri lokālie spriegumi, kas izraisa paraugu sagrūšanu.

Struktūras un fāžu sastāva ziņā lieces izturība pieaug paraugiem, kuros pārsvarā ir mullīta fāze, jo palielinās tās difrakcijas līniju intensitātes rentgenogrammās un palielinās mullīta kristālu izmēri, piem., paraugiem ar 20 un 30 mas.% kaolīna, kas apdedzināti  $1700\text{--}1750^\circ\text{C}$ , ar  $WO_3$  un  $ZrO_2$  legētiem paraugiem, kas apdedzināti attiecīgi  $1500^\circ\text{C}$  un  $1650^\circ\text{C}$  temperatūrās, atšķirībā no vienmērīgi graudainas struktūras paraugiem ar 10 mas.%, kas apdedzināti  $1650\text{--}1750^\circ\text{C}$  temperatūrās un ar  $MgO$  legētiem paraugiem, kas apdedzināti  $1200\text{--}1300^\circ\text{C}$  temperatūrās.



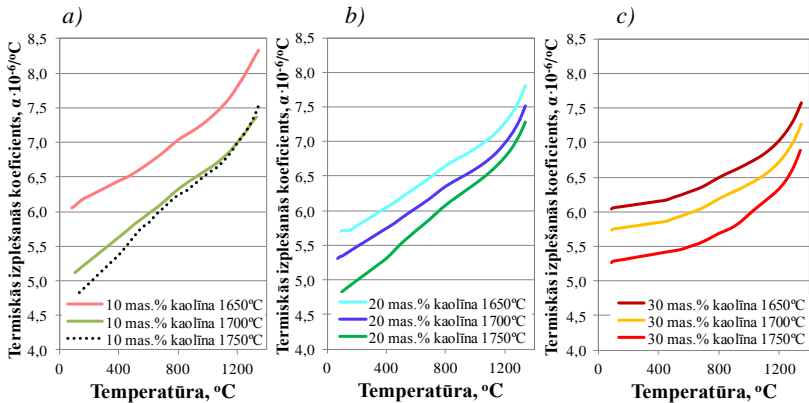
12. att. Paraugu lieces izturības atkarība no paraugu porainības un poru izmēru sadalījuma

Ar dilatometrijas palīdzību noteikts, ka nelegētiem paraugiem relatīvā pagarinājuma atkarība no temperatūras ir lineāra un ļoti līdzīga (13. att.). Tāpat visiem nelegētiem paraugiem lineārās termiskās izplešanās koeficients ( $\alpha$ ) vienmērīgi un pakāpeniski palielinās, paaugstinot temperatūru un tam ir pozitīva vērtība temperatūru diapazonā no 60–1300°C, un 900–1000°C to vērtība pārsniedz  $6 \cdot 10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$  (14. att.).



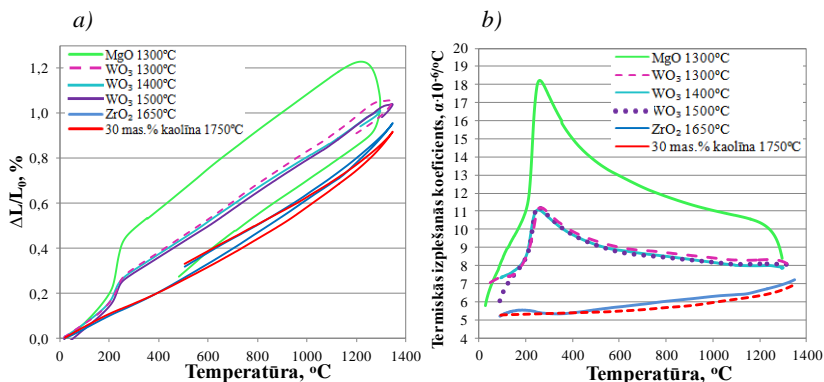
13. att. Lineārā relatīvā pagarinājuma atkarība no temperatūras paraugiem ar 10 mas.% kaolīna (a), ar 20 mas.% kaolīna (b) un ar 30 mas.% kaolīna (c)

Palielinot kaolīna daudzumu un paaugstinot apdedzināšanas temperatūru, kas paraugos raksturojas ar mullīta fāzes dominanci pār korunda fāzi, paraugu relatīvais pagarinājums samazinās un samazinās lineārās termiskās izplešanās koeficienta vērtības.



14. att. Lineārās termiskās izplešanās koeficienta atkarība no temperatūras paraugiem ar 10 mas.% kaolīna (a), ar 20 mas.% kaolīna (b), ar 30 mas.% kaolīna (c)

Tas saistīts ar mullīta mazāku izplešanos un mazāku vidējo termiskās izplešanās koeficientu temperatūras intervālā līdz 1000°C ( $\alpha_{\text{mullīts}}=5,3 \cdot 10^{-6} \cdot \text{°C}^{-1}$ ), salīdzinājumā ar korunda salīdzinoši lielāko vidējo termiskās izplešanās koeficientu temperatūras intervāla līdz 1000°C ( $\alpha_{\text{korunds}}=8-8,8 \cdot 10^{-6} \cdot \text{°C}^{-1}$ )[1].

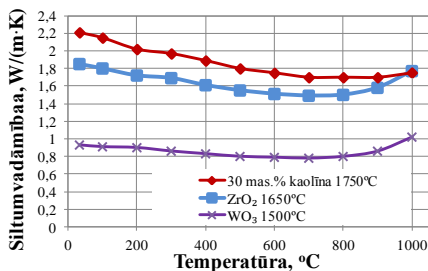


15. att. Leģēto paraugu relatīvā lineārā pagarinājuma (a) un lineārās termiskās izplešanās koeficienta izmaiņu salīdzinājums (b)

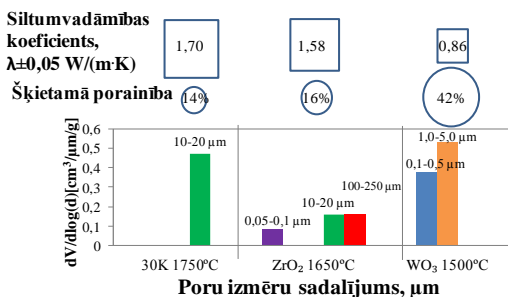
Leģējošo piedevu ietekme uz paraugu lineāro pagarinājumu parādīta 15. attēlā. Ar ZrO<sub>2</sub> leģētiem paraugiem (1650°C), tāpat kā neleģētiem paraugiem ar 30 mas.% kaolīna (1750°C), pagarinājums atkarībā no temperatūras ir vienmērīgs. Šādu paraugu lineārās termiskās izplešanās koeficients 60–1300°C temperatūras intervālā ir mazāks nekā pārējiem paraugiem. Ar WO<sub>3</sub> leģētiem paraugiem, kas apdedzināti trīs temperatūrās un ar MgO leģētiem paraugiem (1300°C)  $\approx 220^\circ\text{C}$  temperatūrā redzama lēcienveida novirze no pagarinājuma linearitātes temperatūras paaugstināšanas laikā un lēcienveida termiskās izplešanās koeficienta izmaiņa. Šāda lineārās termiskās izplešanās koeficienta anormāla izmaiņa saistīta ar paraugos esošo  $\alpha$ -kristobalīta zemas temperatūras modifikācijas pāreju augsttemperatūras modifikācijā ( $\beta$ -kristobalīts) (4. att.), un ar to saistīto struktūras izmaiņu un tilpuma palielinājumu, pēc literatūras datiem par 2,8% vai par 4,9% [10]. Kristālisko fāžu ar mazu izplešanos klātbūtnē (mullīts  $\alpha=5,3 \cdot 10^{-6} \cdot \text{°C}^{-1}$  un alumīnija volframāts  $\alpha= -1,5 \cdot 10^{-6} \cdot \text{°C}^{-1}$ [1]) ar WO<sub>3</sub> leģētos paraugos samazina  $\alpha \rightarrow \beta$  kristobalīta pārejas efektu, atšķirībā no paraugiem, kas leģēti ar MgO.

Sintezētās keramikas siltumvadāmības koeficienta ( $\lambda$ ) atkarība no temperatūras (16. att.) noteikta legētiem paraugiem ar lielāko mullīta saturu apdedzinātajā paraugā, un siltumvadāmības koeficienta vērtības temperatūras diapazonā no 25 līdz 1000°C ir šādā secībā:  $\lambda_{\text{nelegēts, 1750°C}} > \lambda_{\text{ZrO}_2, 1650°C} > \lambda_{\text{WO}_3, 1500°C}$ , kas atbilst arī šo paraugu porainības palielināšanās secībai  $P_{\text{nelegēts, 1750°C}} = 14\%$ ,  $P_{\text{ZrO}_2} = 16\%$  un  $P_{\text{WO}_3} = 42\%$ , kas sakrīt arī ar struktūras neviendabības palielināšanos. Ar  $\text{WO}_3$  legēta parauga siltumvadāmības koeficienta lielumi attiecīgās temperatūrās ir  $\lambda_{25°C} = 0,93$  W/m·K,  $\lambda_{900°C} = 0,86$  W/m·K un  $\lambda_{1000°C} = 1,02$  W/m·K. Salīdzinājumā ar nelegēta parauga siltumvadāmības vērtībām, ar  $\text{WO}_3$  legētiem paraugiem 25°C temperatūrā  $\lambda$  ir mazāks par 58% un 900°C temperatūrā - par 49%. Ar  $\text{WO}_3$  legēto paraugu mazāko siltumvadītspēju var izskaidrot, pirmkārt, ar to relatīvi lielo porainību un ar poru izmēru līdz 5  $\mu\text{m}$ , un ar tajās ieslēgto gaisu ar mazu siltumvadāmību ( $T = 25°C$ ,  $\lambda_{\text{gaisms}} = 0,026$  W/m·K), otrkārt, ar atšķirīgu struktūru, t.i., porainiem mullīta-korunda klasteriem un ar klasterus veidojošo kristālu mazo izmēru un neregulāro novietojumu. Viss tas palielina materiālu pretestību siltuma pārnesei.

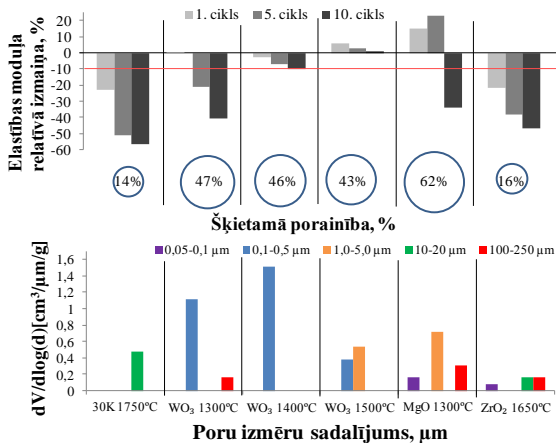
a)



b)



16. att. Paraugu siltumvadāmības atkarība no temperatūras (a) un siltumvadāmības koeficienta atkarība no porainības un poru izmēra 900°C temperatūrā (b)



17. att. Elastības moduļa relatīvās izmaiņas atkarība no termiskā triecienu ciklu skaita, no paraugu porainības un poru izmēru sadalījuma

Sintezēto paraugu elastības moduļa relatīvo izmaiņu atkarība no termiskā triecienu ciklu skaita, no paraugu porainības un poru izmēru sadalījuma parādīta 17. attēlā. Ar WO<sub>3</sub> leģēti paraugi, kas apdedzināti 1500°C temperatūrā, kopā ar labu siltumizolācijas spēju uzrāda labāko termiskā triecienu izturību. Pirmkārt, tās saistīts ar šo paraugu salīdzinoši lielu porainību un poru izmēru mazo atšķirību (0,1–0,5 μm un 1–5 μm), kā rezultātā strauju temperatūras izmaiņu laikā mazāk varbūtīga ir liela spriegumu lokalizācijas iespējamība, salīdzinājumā ar paraugiem ar lielākām porām un lielu poru izmēru starpību, piem., nelegētiem (30 mas.% kaolīna, 1750°C), ar MgO un ZrO<sub>2</sub> leģētiem. Otrkārt, ar WO<sub>3</sub> leģēto paraugu termiskā triecienu izturību ietekmē paraugu struktūra un fāžu sastāvs, jo fāzes ir ar atšķirīgiem izplešanās koeficientiem. WO<sub>3</sub> saturošo paraugu raksturīgo klasteru vidusdaļai - korundam ( $\alpha_{\text{korunds}}=8,8 \cdot 10^{-6} \cdot \text{C}^{-1}$ ) ir lielāka izplešanās nekā apkārt esošajam mullītam ( $\alpha_{\text{mullīts}}=5,3 \cdot 10^{-6} \cdot \text{C}^{-1}$ ) un alumīnija volframātam ( $\alpha_{\text{alumīn.volfr.}}=-1,5 \cdot 10^{-6} \cdot \text{C}^{-1}$ ) [1]. Klasteru vidusdaļa ir poraina, un korunda fāzei ir izplešanās iespēja, neradot materiālā lielus papildus termisko spriegumus. Savukārt mullīta fāze izplešas, bet alumīnija volframāts ar savu negatīvo termiskās izplešanās koeficientu saraujas, kas kompensē mullīta fāzes izplešanos. Rezultātā strauju temperatūras izmaiņu laikā notiek radušos termisko spriegumu kompensācija, un plaisas neattīstās. Plaisu attīstība notiek tad, ja spriegumu kritiskā vērtība pārsniedz materiāla izturības robežu.



## Vispārīgi secinājumi

1. Augsti poraina mullīta keramika iegūta ar koncentrētas suspensijas liešanas metodi un poru veidošanos ķīmiskas reakcijas ceļā. Par poras veidojošo aģentu izmantota alumīnija pasta, kas bāziskā vidē, reaģējot ar ūdeni, veido ūdeņradi. Analizēta kaolīna daudzuma, paraugu apdedzināšanas temperatūras un 5 masas % leģējošu piedevu ietekme uz porainas mullīta keramikas īpašībām. Par leģējošām piedevām izmantots ar MgO daļēji stabilizēts  $ZrO_2$ , MgO un  $WO_3$ .
2. Kaolīna satūra palielināšana samazina suspensijas pH vērtības, jo kaolīna ūdens suspensijai  $pH=6,9$ .  $ZrO_2$ , MgO un  $WO_3$  piedeva palielina suspensijas pH vērtības, vide kļūst bāziskāka ( $pH \geq 8,4$ ), kas paātrina alumīnija un ūdens ķīmisko reakciju, un palielinās ūdeņraža izdalīšanās intensitāte.
3.  $WO_3$  leģējošas piedevas izmantošanas gadījumā pēc apdedzināšanas četrās dažādās temperatūrās no  $1200^\circ C$  līdz  $1500^\circ C$  paraugu porainība pārsniedz 40%. Ar  $WO_3$  leģētiem paraugiem, kas apdedzināti  $1500^\circ C$  temperatūrā, tilpuma masa ir salīdzinoši zema -  $1,29 \text{ g/cm}^3$  un neliels apdedzināšanas sarukums  $\approx 5\%$ .
4. Ar MgO un  $ZrO_2$  leģēto paraugu apdedzināšana temperatūrās, kas augstākas attiecīgi par  $1300^\circ C$  vai  $1500^\circ C$ , strauji samazina porainību ( $P \leq 16\%$ ) un palielina paraugu tilpuma masu ( $\geq 1,70 \text{ g/cm}^3$ ), kas saistīts ar šķidrās fāzes veidošanos.
5. Termiskās analīzes rezultāti liecina, ka, salīdzinot ar izejas sastāvu (30 masas % kaolīna), MgO un  $WO_3$  piedevas pazemina mullīta veidošanās sākuma temperatūru no  $1234^\circ C$  līdz  $\approx 1211^\circ C$ . MgO piedeva pazemina šķidrās fāzes veidošanās temperatūru, kas savukārt paātrina mullīta veidošanos.  $WO_3$  klātbūtne aizkavē  $\gamma\text{-Al}_2O_3$  modifikācijas pāreju par  $\alpha\text{-Al}_2O_3$ , un tāpēc  $\gamma\text{-Al}_2O_3$  reakcija ar amorfo  $SiO_2$  paātrina mullīta veidošanos. Paraugu leģēšana ar  $ZrO_2$  un apdedzināšana  $1650^\circ C$  palielina kopīgo mullīta saturu paraugos, jo mullīta veidošanās paralēli notiek pēc divām reakcijām.
6. Leģējot paraugus ar  $WO_3$ , mullīta fāzes dominance materiālā parādās jau pēc paraugu apdedzināšanas  $1300^\circ C$  temperatūrā, kas ir par  $200^\circ C$  zemāka nekā ar MgO leģētiem paraugiem, par  $350^\circ C$  zemāka nekā ar  $ZrO_2$  leģētiem paraugiem un par  $400^\circ C$  zemāka nekā neleģēto paraugu gadījumā ar 30 masas % kaolīna.

7. Neleģētiem paraugiem un ar MgO vai ZrO<sub>2</sub> leģētiem paraugiem struktūru veido dažāda izmēra prizmatiski mullīta kristāli. Izmantojot par izejvielu  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ar liela izmēra ( $\approx 80$   $\mu$ m) daļiņām un leģējot sastāvu ar WO<sub>3</sub>, izmainās paraugu struktūra, kurā veidojas kristāliski mullīta-korunda klasteri.
8. Paraugu mehāniskās īpašības, siltumvadāmība un termiskā trieciena izturība atkarīgas no porainības, poru izmēra sadalījuma, fāžu sastāva un materiāla struktūras.
9. Līdzīgu izmēru poras paraugos nodrošina palielinātu lieces izturību un termiskā trieciena izturību, jo paraugos mehāniskie vai termiskie spriegumi nelokalizējas ap atsevišķām porām, kas varētu izsaukt paraugu sagrūšanu.
10. Keramikas materiāliem ar lielāku porainību, relatīvi mazām porām un līdzīgu poru izmēru sadalījumu, un atšķirīgu struktūru ir zema siltumvadāmība. Leģējošo piedevu izmantošana samazina keramikas siltumvadāmību sekojošā secībā: WO<sub>3</sub>>ZrO<sub>2</sub>. Volframa oksīda (WO<sub>3</sub>) piedeva izmaina materiāla fāžu sastāvu un struktūru, kas aizkavē siltuma pārnesei un samazina paraugu siltumvadāmību:  $\lambda_{25^\circ\text{C}}=0,93$  W/m·K un  $\lambda_{900^\circ\text{C}}=0,86$  W/m·K.
11. Keramikas materiāliem ar daudzveidīgu kristālisko fāžu sastāvu, lielāku porainību, relatīvi mazām porām un līdzīgu poru izmēru sadalījumu ir palielināta materiāla termiskā trieciena izturība. 1500°C temperatūrā apdedzinātai ar WO<sub>3</sub> leģētai mullīta keramikai ir laba termiskā trieciena izturība. Tas saistīts ar alumīnija volframāta kristāliskās fāzes ar negatīvu lineārās izplešanās temperatūras koeficientu klātbūtni. Mullīta un korunda fāzēm ir pozitīvs lineārās izplešanās temperatūras koeficients, tāpēc strauju temperatūras izmaiņu laikā materiālā radušies termiskie spriegumi savstarpēji kompensējas, un materiāla elastības modulis nemainās.
12. Leģēšana ar WO<sub>3</sub> ļauj uzlabot mullīta keramikas īpašības: palielināt paraugu porainību, samazināt tilpuma masu, sarukumu un siltumvadāmību, palielināt termiskā trieciena izturību, samazināt sintēzes temperatūru par 250°C salīdzinājumā ar nemodificētu keramiku (no 1750°C līdz 1500°C). Pateicoties šīs mullīta keramikas mazajai siltumvadāmībai un labai termiskā trieciena izturībai, šādu keramiku var izmantot kā augsttemperatūras siltuma izolācijas materiālu strauji mainīgos temperatūras apstākļos.

## AIZSTĀVAMĀS TĒZES

1. Leģējot mullīta keramiku ar  $WO_3$ , iespējams iegūt augsti porainu mullīta keramiku ar koncentrētas suspensijas liešanas metodi un poru veidošanos ķīmiskās reakcijas ceļā.
2. Leģējot mullīta keramiku ar  $WO_3$ , iespējams pazemināt mullīta fāzes veidošanās temperatūru, kas ļauj pazemināt keramikas apdedzināšanas temperatūru, nodrošinot materiālam nepieciešamās īpašības.
3. Izstrādātais keramikas sastāvs un sintēzes apstākļi ļauj iegūt augsti porainu mullīta keramiku ar zemu siltumvadāmību un uzlabotu termiskā trieciena izturību.

## LITERATŪRA

1. Achary S.N., Mukherjee G. D., Tyagi A. K., Vaidya S. N. Preparation, thermal expansion, high pressure and high temperature behavior of  $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ // Journal of materials science. - 2002. - Volume 37. - pp. 2501–2509.
2. Cava S., Tebcherani S.M., Souza I.A., Pianaro S.A. Structural characterization of phase transition of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanopowders obtained by polymeric precursor method// Materials Chemistry and Physics. - 2007. - Volume 103. - pp. 394–399.
3. Dong Y., Hampshire S., Zhou J., Ji Z., Wang J., Meng G. Sintering and characterization of flyash-based mullite with  $\text{MgO}$  addition// Journal of the European Ceramic Society. - 2011. - Volume 31. - pp. 687–695.
4. Hammel E.C., Ighodaro O.L.-R., Okoli O.I. Processing and properties of advanced porous ceramics: An application based review// Ceramics International. - 2014. - Volume 140. - pp. 15351–15370.
5. Kong L.B., Huang H, Zhang T.S., Ma J., Boey F., Effect of transition metal oxides on mullite whisker formation from mechanochemically activated powders// Materials and Engineering. - 2003. - Volume A359. - pp. 75–81
6. Ma B., Li Y., Cui S., Zhai Y. Preparation and sintering properties of zirconia-mullite-corundum composites using fly ash and zircon// Trans. Nonferrous Met. Soc. - 2010. - Volume 20. - pp. 2331–2335.
7. Oberžan M., Holc J., Buh M., Kuščer D. High-alumina porcelain with the addition of a  $\text{Li}_2\text{O}$ -bearing fluxing agent// Journal of the European Ceramic Society. - 2009. - Volume 29. - pp. 2143–2152.
8. Okada K. Activation energy of mullitization from various starting materials// Journal of the European Ceramic Society. - 2008. - Volume 28. - pp. 377-382.
9. Serry M.A., Ahmed S.E., Elmaghraby M.S. Shaped  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  refractory ceramics from recycled materials// Advances in Applied Ceramics. - 2007. - Volume 106. - Nr 3. - pp. 149–154.
10. Swainson I.P., Dove M.T. On the Thermal Expansion of  $\beta$ -Cristobalite// Physics and Chemistry of Minerals. - 1995. - Volume 22. - pp. 61–65.
11. Tittarelli P., Iannibello A., Villa P.L. Phase Transitions and Surface Stability of the  $\text{WO}_3\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  System// Journal of solid state chemistry. - 1981. - Volume 37. - pp. 95–102.
12. Yordanova A., Koseva I., Nikolov V. Sintering Conditions for  $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$  High-Dense Ceramic. Proceedings of the 3rd International Congress APMAS 2013, Antalya, Turkey, April 24-28, 2013. - pp. 567–570.