

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 darbs

Zinātniskie vadītāji

Dr. sc. ing., asociētā profesore
R. ŠVINKA

Dr. habil. sc. ing., asociētais profesors
V. ŠVINKA

Rīga 2015

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

This work has been supported by the European Social Fund within the project «Support for the implementation of doctoral studies at Riga Technical University».

Эта работа выполнена при содействии Европейского социального фонда в рамках проекта «Поддержка развития докторантуры РТУ».



ANOTĀCIJA

Promocijas darbs veltīts sintēzes apstākļu un leģējošo piedevu ietekmes izpētei uz porainas augsttemperatūras keramikas īpašībām un struktūru. Augsti poraina mullīta keramika izgatavota ar koncentrētas suspensijas liešanas metodi. Par poras veidojošo aģentu tiek izmantota alumīnija pasta, kas bāziskā vidē, reaģējot ar ūdeni, veido ūdeņradi. Noteikti mullīta keramikas īpašību uzlabošanu ietekmējošie faktori, piem., apdedzināšanas temperatūras, leģējošo piedevu izmantošana u.c. Novērtēta sintēzes temperatūru un izmaksu samazināšanas iespēja, daļēji aizvietojot dārgākus Al_2O_3 un SiO_2 ar lētāko kaolīnu, kā arī izmantojot leģējošās piedevas t.i., metālu oksīdus, tādus kā ar MgO daļēji stabilizēts ZrO_2 , WO_3 un MgO.

Sintezētas porainas mullīta keramikas īpašību noteikšanai izmantotas mūsdienu metodes un iekārtas, tādās kā augstas izšķirtspējas lauka emisijas zema vakuuma elektronu mikroskops „*FEI Nova NanoSEM 650*”, dzīvsudraba porozimētrs „*Pore Master 33 Quantachrome Instruments*”, akustiskā sistēma „*Buzz-O-Sonic 5,0*” elastības moduļa noteikšanai, diferenciāli termiskajai analīzei pielietots derivatogrāfs „*SETSYS Evolution TGA-DTA/TMA SETARAM (1750°C)*” u.c.

Parādīts, ka mullīta fāzes veidošanās process ir stipri atšķirīgs atkarībā no leģējošā metālu oksīda klātbūtnes dažādās temperatūrās apdedzinātiem sastāviem. Noteikts, ka siltumvadāmība ir atkarīga no keramikas materiāla porainības, poru izmēra sadalījuma un leģējošās piedevas. Noskaidrots, ka WO_3 kā leģējošās piedevas izmantošana ietekmē keramikas sintēzes procesus un keramikas īpašības, rada iespēju sintezēt augsti porainu siltumizolējošu un vienlaicīgi termiskā triecienu izturīgu mullīta keramiku.

ANNOTATION

The thesis presents an innovative method to reduce the cost and synthesis temperature of highly porous mullite ceramics. The author researches the use of different doping additives to change the properties and structure of high temperature ceramics.

The highly porous mullite ceramics are formed by slip casting method of concentrated suspension. Aluminium paste is used as pore forming agent, which after reaction with water in alkaline medium, forms hydrogen gas. The change in characteristics was achieved by partial replacement of expensive Al_2O_3 and SiO_2 with cheaper kaolin, as well as use of metal oxide doping additives, such as MgO partially stabilized ZrO_2 , WO_3 and MgO.

High-resolution field emission low vacuum electron microscope "*FEI Nova NanoSEM 650*", mercury porosimeter "*Pore Master 33 Quantachrome Instrument*", acoustic system "*Buzz-O-Sonic 5.0*", differential thermal analysis and derivatograph "*SETSYS Evolution TGA-DTA/TMA SETARAM (1750°C)*" and others were used to define the properties of synthesised porous mullite ceramic.

The results show that the presence of the doping metal oxides significantly alters the process of mullite phase formation in compositions after sintering at the various temperatures. Thermal conductivity depends on the porosity of the ceramic material, pore size distribution and doping additives. WO_3 as a doping additive changes the processes of ceramics' synthesis and the properties of ceramics, makes it possible to synthesise the highly porous mullite heat insulation ceramics with high thermal shock resistance.

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, 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, Mārim Rundānam un Līgai Grasei par tehnisko nodrošinājumu darba realizācijā, padomiem un sniegto atbalstu ar darba tapšanu saistītos jautājumos.

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

IZMANTOTIE SAĪSINĀJUMI UN APZĪMĒJUMI

SEM – skenējošā elektronu mikroskopija

XRD – rentgena fāžu analīze

LITK – lineārās izplešanās temperatūras koeficients

x – vakanču skaits elementāršūnas vienībā

E_a – jonu difūzijas aktivācijas enerģija

EDS – rentgenstaru enerģijas dispersijas spektroskopija

ED – enerģijas dispersijas spektri

DTA – diferenciālā termiskā analīze

TG – termogravimetrija

Π , P – materiāla porainība

ρ_{sk} – materiāla šķietamais blīvums

m – masa

ρ_{ud} – ūdens blīvums 20°C temperatūrā, (0,99823 g/cm³)

F – sagraušanas spēks

σ_s – sagrūšanas spriegums lieces laikā

ΔP – spiedienu izmaiņa, iespiežoties dzīvsudrabam porā

r_{pora} – poru rādiuss

γ – dzīvsudraba virsmas spraigums

θ – slapēšanas leņķis starp materiāla cieto virsmu un dzīvsudrabu

E – elastības modulis

α – termiskās izplešanās koeficients

ν – puasona koeficients

T – temperatūra

λ – siltumvadāmība

C_p – īpatnēja siltumietilpība

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry (Starptautiskā teorētiskās un praktiskās ķīmijas savienība)

SATURS

ANOTĀCIJA.....	3
ANNOTATION.....	4
DARBA VISPĀRĒJS RAKSTUROJUMS.....	8
1. LITERATŪRAS DAĻA.....	13
1.1. Poraina keramika.....	13
1.2. Mullīta keramika.....	18
1.2.1. Mullīta keramikas iegūšana ar suspensijas liešanu.....	21
1.2.2. Mullīta iegūšana ar sola-gēla metodi.....	23
1.2.3. Mullīta keramikas saķepšanas mehānisms.....	24
1.2.4. Mullīta keramikas iegūšana no kaolinīta māliem.....	25
1.2.5. Mullīta iegūšana no alumīnija un silīcija oksīdiem.....	28
1.3. Mullīta keramikas īpašības.....	34
1.4. Mullīta keramikas modificēšana ar metālu oksīdiem.....	39
Secinājumi par literatūras apskatu.....	46
2. METODISKĀ DAĻA.....	48
2.1. Izejvielu specifikācija un paraugu sastāvi.....	48
2.2. Paraugu izgatavošana.....	51
2.3. Izmantotās pārbaudes iekārtas un testēšanas metodes.....	53
3. EKSPERIMENTĀLĀS DAĻAS REZULTĀTI.....	61
3.1. Sastāvu ietekme uz fāžu veidošanos un struktūru.....	61
3.2. Sastāvu ietekme uz porainību un poru izmēru.....	91
3.3. Sastāvu ietekme uz materiāla sarukumu un tilpuma masu.....	98
3.4. Sastāvu ietekme uz mehāniskajām īpašībām.....	103
3.5. Sastāvu ietekme uz termiskām īpašībām.....	106
3.5.1. Paraugu relatīvā pagarinājuma un lineārās termiskās izplešanās koeficienta atkarība no temperatūras.....	106
3.5.2. Paraugu siltumvadāmības īpašības.....	115
3.5.3. Paraugu termiskā trieciena izturība un elastības moduļa atkarība no termiskā trieciena ciklu skaita.....	118
SECINĀJUMI.....	123
Literatūras saraksts.....	125

DARBA VISPĀRĒJS RAKSTUROJUMS

Darba 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 augsttemperatūras siltumu izolējošai keramikai, kura ļauj samazināt siltuma zudumus, izturēt temperatūru strauju izmaiņu 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 attiecīgiem ugunsizturīgiem metālu oksīdiem, kuri ietekmē šādas tehniskās keramikas īpašības. Porainas keramikas iegūšanai netiek izmantoti materiāli, kas emitē CO₂.

Mullīta-korunda siltumu izolējošas 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 keramiskā materiāla sastāvā esošo fāžu LITK. Dažkārt šādā veidā saskaņojot fāžu LITK, nav iespējams nodrošināt mazu siltuma vadāmību, jo var palielināties keramiskā 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 materiāla zemu siltuma vadāmību. Svarīga nozīme šo īpašību nodrošināšanai varētu būt samazinātiem kristālu izmēriem un fāžu savstarpējai sakārtotībai.

Izmantojot par leģējošām piedevām WO₃, MgO un ZrO₂, keramikas sastāvā var iegūt papildu ugunsizturīgu kristālisko fāzi vai izmainīt tās struktūru. Leģēšana ar MgO un ZrO₂ plaši izmantota blīvas mullīta keramikas gadījumā, bet mazāk pētīta šo metālu oksīdu ietekme uz porainas mullīta keramikas īpašībām, kā arī praktiski nav pētījumu par WO₃ ietekmi, priekšrocībām un trūkumiem porainas mullīta keramikas gadījumā.

Darba mērķis

Ar suspensijas liešanas metodi, kur poras veidojas ķīmiskas reakcijas rezultātā, izstrādāt siltumizolējošu termiskā trieciena izturīgu augsti porainu mullīta keramikas materiālu un, izmantojot leģējošas piedevas, samazināt mullīta keramikas apdedzināšanas temperatūru un nodrošināt īpašību uzlabošanu.

Darba uzdevumi

1. Izvērtēt kaolīna daudzuma ietekmi uz suspensijas īpašībām un mullīta fāzes veidošanos keramikas materiāla apdedzināšanas procesā.
2. Noteikt porainas mullīta keramikas sintēzes un īpašību atkarību no ZrO_2 , MgO un WO_3 leģējošām piedevām.
3. Izvērtēt porainas mullīta keramikas fāžu sastāva un mikrostruktūras ietekmi uz tās īpašībām.
4. Izvērtēt leģējošo piedevu ietekmi uz mullīta fāzes veidošanās temperatūru un intensitāti.
5. Izvērtēt leģējošo piedevu izmantošanas lietderību porainas mullīta keramikas modificēšanai.

Zinātniskā novitāte

Izstrādāts jauns augsti porainas mullīta keramikas materiāls ar zemu siltumvadāmību un palielinātu izturību pret straujām temperatūras izmaiņām. Salīdzinot ar tīru mullīta keramiku, materiāla apdedzināšanas temperatūra pazemināta par $250^{\circ}C$;

Izstrādāta augsti porainas mullīta keramikas leģēšana ar volframa oksīdu WO_3 , izmantojot materiāla iegūšanai suspensijas liešanas metodi un poru veidošanos ķīmiskas reakcijas ceļā. Noskaidrota WO_3 ietekme uz kristālisko fāžu veidošanos, mikrostruktūru un porainību;

Noskaidrota alumīnija volframāta kristāliskās fāzes ietekme uz porainas mullīta keramikas termomehāniskajām īpašībām – siltumvadāmību un termiskā trieciena izturību.

Aizstāvēšanai tiek izvirzīts

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.

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 sastāvs un apjoms

Promocijas darbs satur vispārēju aprakstu un 3 sadaļas: literatūras apskatu, metodisko daļu, eksperimentālo daļu ar rezultātu apkopojumu un izvērtējumu, kā arī secinājumus. Darba apjoms ir 136 lappuses, tajā ietverti 76 attēli, 6 tabulas un izmantotās literatūras saraksts ar 176 atsaucēm.

Darba aprobācija un publikācijas

Promocijas darba rezultāti ir ziņoti un apspriesti starptautiskās 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 aluminosilicate 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 150th Anniversary and The 1st 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 14th 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 13th 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 – 5th Baltic Conference on Silicate Materials. May 23-25, **2011**, Riga, Latvia (**stenda** referāts);
11. Mahnicka L., Svinka R., Svinka V. Effect of SiO₂ on the properties of porous corundum-mullite ceramic. Joint International Summer School-Conference. The 12th 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 9th International Conference on Global Research and Education, Inter-Academia. August 9-12, **2010**, Riga, Latvia (**mutisks** referāts);

Galvenie darba 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 bāze);
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 bāzes);

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 Tatras, 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 WO₃ 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 aluminosilicate 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 ZrO₂ // Abstracts of the Riga Technical University 54th International Scientific Conference. Riga, Latvia, October 14-16, **2013**, p. 59;
4. Mahnicka L., Svinka R., Svinka V. Porous mullite ceramics doped with WO₃ // Abstracts of the Riga Technical University 53rd 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 52nd 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** – 5th Baltic Conference on Silicate Materials. Riga, Latvia, May 23-25, p. 89-90;
10. Mahnicka L., Svinka R. Effect of SiO₂ on the Properties of Porous Corundum-Mullite Ceramic // Abstracts of the Joint International Summer School-Conference The 12th 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 9th International Conference on Global Research and Education, Inter-Academia Riga, Latvia, August 9-12, **2010**, p. 106-107.

1. LITERATŪRAS DAĻA

1.1. Poraina keramika

Poraina keramika ir materiāls, kas raksturojas ar cieto matricu jeb cieto fāzi, kurā atrodas dažāda izmēra gāzveida ieslēgumi - poras. Šādu materiālu porainība ir robežās no 20 līdz 95%, un to raksturo poru tilpums no kopējā materiāla tilpuma [115]. Porainu keramiku izmanto gan sadzīvē, piemēram, dzeramā ūdens attīrīšanai, gan tehnoloģiskiem mērķiem: gāzu un izkausēto metālu filtrēšanai, kā siltumizolējošu materiālu, nanoūsu audzēšanai [41, 48, 110, 122].

Dažādu keramikas poru morfoloģija shematiski parādīta 1.1. attēlā. Poras var klasificēt divos tipos: 1. slēgtās poras (a), kas izolētas no materiāla ārpusē, kā arī no citām porām; 2. atvērtās poras (b), (c), (d), (e) un (f), kurām ir saskarsme ar materiāla ārpusi un apkārtējo vidi. Tā saucamās aklās (b) un (f) poras, t.s. strupceļa vai maisiņveidīgās, ir atvērtas tikai ar vienu galu. Citas poras var būt caurejošas (c) un atvērtas no abiem galiem. Poras var arī klasificēt pēc to formas: cilindriskas (c) un (f), kad poru iekšējais un ārējais diametrs ir vienāds; tintnīcas veida (b), kad poras ir ar šauru ārējo atvērto daļu un platāku iekšējo daļu; piltuves veida (d) vai spraugas formas [41, 42, 59, 115]. Keramikas sintēzes procesā divas vai vairākas poras var apvienoties un veidot saistītās poras (e). Atbilstoši IUPAC pieņemtai klasifikācijai, poras pēc izmēra vai diametra iedala sekojoši:

- Mikroporas ar izmēru mazāku par 2 nm;
- Mezoporas ar izmēru no 2 līdz 50 nm;
- Makroporas ar izmēru lielāku par 50 nm.



1.1. att. Poru morfoloģijas shematiskā ilustrācija [59]

Poras keramikā rodas saķepšanas procesā vai tās mērķtiecīgi izveido, izmantojot dažādas metodes. Izstrādājumu izgatavošanas un apdedzināšanas procesi ietekmē keramikas porainību. Porainība samazinās, palielinoties keramikas saķepšanas procesam. Porainība ietekmē materiāla makroskopiskās īpašības, tādas kā tilpuma masa, mehāniskās īpašības un siltumvadāmība. Keramiku ar lielu daudzumu vaļēju caurejošu poru izmanto šķidrumu un gāzu transportēšanai, filtrēšanai vai adsorbcijai. Keramiku ar lielu slēgto poru daudzumu izmanto siltuma izolācijai.

Porainas keramikas iegūšanas metodes

Mūsdienās izstrādātas vairākas porainas keramikas iegūšanas metodes, kas ļauj izmantot izejvielu suspensiju un to liešanu formās, kā arī iegūt keramiku ar porainību, kas lielāka par 40–50% un ar poru izmēru lielāku par 50 nm. Porainas keramikas iegūšanas metodei galvenokārt jābūt vienkāršai un ekonomiski izdevīgai. Pašlaik īpaši izplatīti ir sekojoši porainības iegūšanas paņēmieni: izdegošo piedevu metode, augsti porainas polimēru matricas piesūcināšana, uzputošanas metode, poru veidošanās ķīmiskas reakcijas ceļā [36, 37, 48, 91].

Izdegošo piedevu metodes gadījumā dabīgas organiskas vai/un sintētiskas piedevas tiek sajauktas ar izejvielām. Tās izdeg keramikas apdedzināšanas procesā jau 300–400°C temperatūrā. Rezultātā materiāla drumstalā veidojas poras, kas pēc formas ir līdzīgas izdegošo piedevu ģeometrijai, jo par izdegošām piedevām var kalpot jebkurš degošs materiāls ar dažādu formu (pulveri, skaidas, graudiņi, šķiedras u.c.) un nepieciešamo izmēru, parasti apmēram no 10 μm līdz 1,5–2 cm [37, 48, 75, 77, 103, 140]. Daļa zinātnieku izmanto fosilās izejvielas: kokogles, akmeņogles un kūdras, naftas vai piķa koksu. Citi izmanto celulozi saturošus materiālus - graudu čaumalas, pelavas, salmus, magoņu sēkliņas, cieti, zāģu skaidas, koksnes, korķa un papīra putekļus, kā arī polimēru materiālus: putu poliuretānu, polietilēna daļiņas un viskozas šķiedras. Bieži ekonomiski lietderīgi ir izmantot minēto materiālu ražošanas pārpalikumus vai atkritumus [46, 47, 75, 140, 141, 146]. Tāpat kā izdegošas piedevas, izmanto arī speciālu ūdens vai bezūdens emulsiju ar sīkiem un vienmērīgi izkliedētiem eļļas pilieniem, kuri izdegot, atstāj savā vietā poras [28, 74]. Augsti poraina polimēru matrica, kuru piesūcina ar keramisku šlikeri, arī kalpo par izdegošo daļu [28, 140, 166]. Atkarībā no izdegošo piedevu daļiņu formas un daudzuma, ar šādām metodēm iegūst gan apaļas izolētas poras, gan saistītas un vaļējas poras, kā arī garas anizotropas poras, ja, piemēram, izmanto tievus garus polimēra diegus vai šķiedras. Izgatavo gan makroporainus

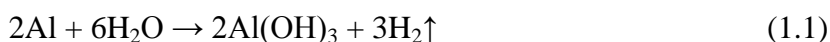
keramiskos izstrādājumus, gan atsevišķas porainas granulas ar porainību no 40 līdz 90 procentiem. Poru diametrs ir starp 200 µm un 3 mm [103, 140, 146, 166].

Uzputošanas metodes būtība ir keramiskā materiāla izejvielu suspensijas sajaukšana ar putu veidotāju vai ar atsevišķi sagatavotām putām. Putas ir iegūtas dažādu virsmas aktīvu vielu ūdens šķīdumu mehāniskas apstrādāšanas vai uzputošanas ceļā. Šajā gadījumā keramikas kopēja porainība ir proporcionāla kopīgajam gaisa daudzumam, kas iekļauts sākotnējā masā. Viena no šādas tehnoloģijas galvenajām problēmām ir stabilu un izturīgu putu iegūšana, kuras nenoārdītos, sajaucot tās ar suspensiju. No putu stabilitātes arī atkarīgs poru izmērs un daudzums. Ja putas ir nestabilas, tad burbuļi apvienojas lielākos burbuļos, un iegūto poru izmērs palielinās, savukārt ja burbuļi plīst, tad porainība samazinās [88, 122, 140, 173]. Kvalitatīvu putu iegūšanai izmanto saponīna, aldehīda un alumosulfonaftēna putu veidotājus. Putu veidošanu sekmē tādi nosacījumi, kā zems virsmas spraigums šķidrums-gaisa robežā, kas savukārt veicina plānas plēves veidošanos; šķidrums noteikta stigrība (viskozitāte), kas kavē burbuļu virsmas plīšanu; pēc sastāva nevienmērīgu kārtu veidošanos robežslānī, lai tam būtu adsorbcijas īpašības; stabilizatoru un virsmas aktīvu vielu izmantošana [122, 140, 163, 173]. Saskaņojot visus nepieciešamos faktorus un parametrus, ar šo metodi var izgatavot keramikas materiālus ar poru izmēru no 35 µm līdz 1,2 mm. Ja slapju putu gaisa burbuli papildus pārklāj ar speciālu slāni no virsmu modificējošām daļiņām, tad vidējais poru izmērs var būt 10–300 µm. Abos gadījumos materiāla porainība ir no 40 līdz 95%. Poras ir galvenokārt sfēriskas, var būt gan vaļējas, gan slēgtas, kas ir atkarīgs no putu veidošanās un no keramikas izejvielu daļiņu izvietojšanās uz burbuļu virsmām [88, 122, 140].

Ķīmiskās metodes gadījumā poru veidošanās notiek izejvielu ķīmiskas reakcijas, attiecīgas gāzes burbulīšu izdalīšanās un šūnainas struktūras fiksācijas rezultātā [90, 91, 107]. Ķīmiskās poru veidošanās metodes pētījumu analīze ļauj sagrupēt šos procesus pa izmantojamo reakciju tipiem:

- starp karbonātiem un skābēm ar ogļskābās gāzes izdalīšanos;
- starp bāzēm, skābēm un sāļiem;
- starp metāliem un skābēm vai bāzēm ar ūdeņraža izdalīšanos;
- starp organiskiem savienojumiem, ko pavada gāzes izdalīšanās;
- oksidēšanās vai sadalīšanās, kas notiek kausējumos;
- karbonātu, peroksīdu, siloksānu sadalīšanās [90, 128, 143].

Plašāk tiek analizēta porainas keramikas iegūšanas metode, izmantojot ķīmiskās reakcijas starp metāliem un skābēm vai bāzēm ar ūdeņraža izdalīšanos suspensijā. Par poras veidojošu aģentu var kalpot Al pulveris vai Al pasta, metāliskais silīcijs (Si). Alumosilikātu keramikas gadījumā Al pulveri ieauc atbilstošo izejvielu ūdens suspensijā. Jau istabas temperatūrā metāliskā alumīnija pulveris reaģē ar ūdeni, ja suspensijas $\text{pH} > 8$, veidojot alumīnija hidroksīdu un izdalot ūdeņradi:



Pēc tāda paša principa notiek metāliskā Si pulvera reakcija ar ūdeni:



Poras veidojas keramikas suspensijā ūdeņraža izdalīšanās vietā. Tai sabiezējot un izžūstot, veidojas porains ķermenis, kurš pēc apdedzināšanas paaugstinātā temperatūrā pārvēršas par zema blīvuma keramiku ar vaļējām un saistītām porām [63, 90, 143]. No agrākiem pētījumiem zināms, ka poru veidošanās kinētiku nosaka izejvielu daļiņu izmēri, metālu pastas vai pulveru sastāvs un suspensijas temperatūra. Parauga blīvums un poru daudzums arī atkarīgi no pievienotā Al pulvera daudzuma. Paaugstinot temperatūru, metālisko daļiņu un ūdens reakcijas ātrums palielinās, un gāzes izdalīšanās notiek ātrāk. Apdedzināts materiāls satur poras ar izmēru no 0,02 līdz 50 μm , kā arī lielākas poras 200–900 μm . Materiālu porainība ir 40–79%. Al pulvera pievienošana vairāk par 0,2 mas.% nav efektīva, jo veidojas lielas nestabilas poras. Materiāla gāzes caurlaidība ir dažāda atkarībā no virziena, kurā tiek izdarīti mērījumi [90, 143].

Porainas keramikas iegūšanai izmanto arī kombinētu poru veidošanas metodi, kura savukārt saistīta ar uzpuošanas un izdegošo piedevu kopīgu izmantošanu. Šādas porainas keramikas iegūšanas metodes piemērs ir poraina viegla šamota un korunda keramika [46, 163, 174, 176].

Katram no porainas caurlaidīgas keramikas iegūšanas paņēmieniem ir gan pozitīvas īpašības, gan trūkumi. Ar apskatīto metožu palīdzību var iegūt keramiku ar porainību no 40 līdz 95%. Izdegošu piedevu metodes priekšrocība saistīta ar izdegošo piedevu salīdzināmi zemu izmaksu un vieglu ievadīšanu masas sastāvā. Kā trūkums minams šādā veidā iegūtas porainas keramikas palielinātais sarukums. Izdegot piedevām, vienlaicīgi izdalās oglekļa dioksīds, kas ir kaitīgs gan cilvēka veselībai, gan apkārtējai videi [46, 122, 140, 146, 163].

Uzpuošanas un ķīmiskās poru veidošanas metodes ļauj iegūt keramiku ar palielinātu porainību, bet tajā pašā laikā tai var būt raksturīga zema caurlaidība, lielākoties slēgtās porainības dēļ. Salīdzinājumā ar citām metodēm, keramikas masas uzpūšanās ar ķīmiskās reakcijas metodes palīdzību mazāk ietekmē apkārtējo vidi un cilvēku veselību [47, 122, 140].

Porainas keramikas īpašības

Porainu keramiku raksturo vairākas īpašības, tādas kā porainība jeb ar porām aizņemtais tilpums, caurlaidība un absorbcija, termiskās īpašības, galvenokārt siltuma vadāmība, termiskās izplešanās koeficients, kā arī mehāniskās īpašības – mehāniskā izturība lieces un spiedes gadījumos, termomehāniskās īpašības termiskā trieciena gadījumā. Visas minētas īpašības atkarīgas no poru izmēra sadalījuma keramiskajā matricā. Porainība var sasniegt no 0,2 līdz 0,95 daļai no keramikas tilpuma. Poru izmērs variējas no nanometru izmēra līdz dažiem milimetriem. Visbiežāk poraina keramika nav ar vienāda izmēra porām. Porainu keramiku raksturo poru īpatnējais virsmas laukums, kurš izteikts kā poru virsmas laukums uz parauga masas vienību, kas ir svarīgs raksturojums daudziem pielietojumiem, piemēram, filtriem un katalizatoriem, vielu absorbcijas gadījumos. Porainas keramikas caurlaidība dod informāciju par poraino struktūru, par poru sazarojumu un savstarpējo savienojumu, par vaļējo porainību [50, 115, 135, 174]. Porainai keramikai svarīgi sabalansēt tādas īpašības, kā paaugstināta porainība un mehāniskā izturība. Paaugstināta mehāniskā izturība ļauj samazināt izstrādājuma biezumu un tilpuma masu, līdz ar to samazināt parauga svaru, kā arī izmantot to palielinātos spiedienos. Tādas mehāniskas īpašības, kā poraina materiāla lieces izturība, spiedes izturība un elastības modulis stipri atkarīgas no porainības. Poraina materiāla mehāniskā izturība nesamazinās proporcionāli ar tilpuma masas samazināšanos, bet vairāk atkarīga no materiāla porainās struktūras un no spriegumu koncentrācijas materiālā. Jo homogēnāka ir materiāla porainā struktūra, jo mehāniski izturīgāks ir materiāls. Mehāniskās īpašības ietekmē keramikas defekti, plaisas, poru veids, poru izmēru sadalījums, poru sazarojuma lielums, spriegumu koncentrācija gar poru robežām. Trīs pamatteorijas raksturo polikristāliskas porainas keramikas mehāniskās īpašības. Pirmā saistīta ar materiāla šķērsriezuma laukuma samazināšanos palielinoties porainībai vai materiāla faktiskā laukuma samazināšanos, kas var izturēt noteiktu ārējo slodzi. Otra teorija saistīta ar spriegumu koncentrāciju apkārt porām, kas atkarīga no poru formas. Noteikts, ka spiedes spēku darbības rezultātā plaisu attīstība no porām var palēnināties, kamēr spriegumu iedarbība nekļūst kritiska. Poras ir efektīvāki sprieguma koncentratori, nekā plaisas vai graudu robežas, jo tās nodrošina lielāku saspiertu materiāla daļu apkārt porām. Trešā teorija saistīta ar mehāniskās izturības atkarību no defektu vai plaisu esamības poras virsmas tuvumā [50, 135, 174].

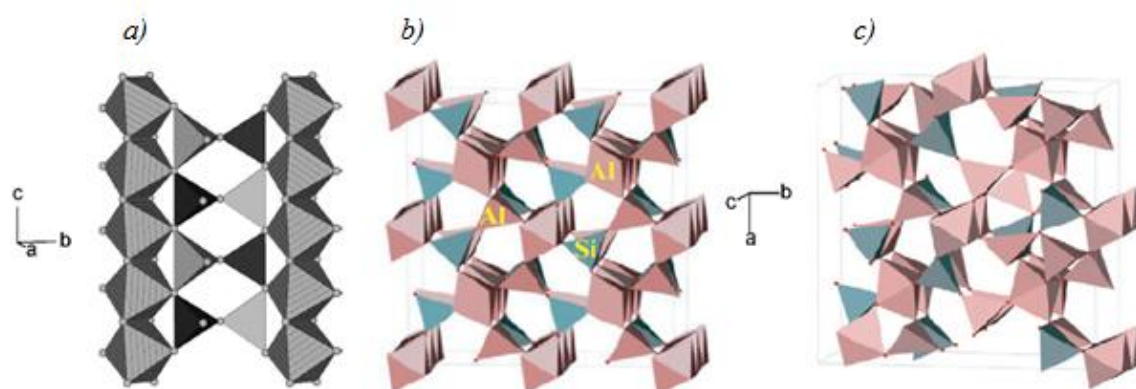
1.2. Mullīta keramika

Mullīta un mullīta-korunda keramikas pamatfāzes ir mullīts $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ un korunds $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Šāda keramika pieder pie alumosilikātu klases keramikas. Mullīts ir vienīgais Al_2O_3 un SiO_2 savienojums, kas ir izturīgs temperatūrās lielākās par 1200°C [2, 89, 151]. Dabā mullīts sastopams reti un pirmo reizi tika aprakstīts 1924. gadā, kad tika atrasts kvartāra perioda vulkānisko iežu apkusušajos mālainajos ieslēgumos uz Mall salas (*Isle of Mull*) Skotijā, no kuras ieguvi savu nosaukumu – "Mullīts" [2, 21, 44, 128]. Šī minerāla cietība pēc Moosa skalas ir 6–7, blīvums - 3030 kg/m^3 . Tīrs mullīts ir bezkrāsains, bet no dzelzs un titāna oksīdu neliela piemaisījuma nokrāsojas iesārtā vai iezilganā krāsā. Mākslīgi mullītu iegūst apdedzināšanas procesā alumosilikātus saturošu izejvielu cietu fāžu reakcijas rezultātā. Kā izejvielas izmanto mālus ar lielu Al_2O_3 un SiO_2 saturu, komerciāli pieejamus tīrus Al_2O_3 un SiO_2 , un citas alumīnija oksīdu un silīcija oksīdu saturošas izejvielas [2, 151]. Mullīta stehiometrija pamatojas uz $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ molekulāro attiecību. Eksistē dažādas stehiometriskā mullīta variācijas: no salīdzinoši ar silīcija oksīdu bagātiem $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (3:2 mullīts) līdz ar alumīnija oksīdu bagātiem savienojumiem $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (2:1 mullīts). $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ mullīta variācija ar 72 mas.% Al_2O_3 un 28 mas.% SiO_2 ir stabilākā, un to plašāk pēta zinātnieki. Ražojot keramiku no SiO_2 un Al_2O_3 , pie tam apdedzinot temperatūrās, kas augstākas par 1300°C , un ja tās sastāva veidošanai izmantots vairāk nekā 73 mas.% alumīnija oksīda (Al_2O_3), tad tās pamatfāzes būs mullīts un korunds. Ja alumīnija oksīds ir mazāk par 70 mas.%, tad iegūtā materiāla pamatfāzes būs mullīts un kristobalīts [128, 130].

Mullīts kā galvenais komponents sastopams keramiskajos izstrādājumos, kas iegūti viduslaikos. Mullīta tehniskās ugunsizturīgās keramikas strauja attīstība saistīta ar rūpniecisko revolūciju, kura sākas 18. gadsimta beigās un attīstās līdz mūsdienām. 20. gadsimtā visā pasaulē notiek mullīta keramikas pētīšana un ražošana no silimanīta, andaluzīta, kianīta un kaolinīta. Šie minerāli satur lielu Al_2O_3 daudzumu un apdedzināšanas laikā ($t = 950\text{--}1300^\circ\text{C}$) sadalās un veido galvenokārt mullītu. No 20. gs. 50-iem gadiem pastāv ugunsizturīgo materiālu klasifikācija. Ugunsizturīgie materiāli ir tādi, kas iztur temperatūru, kura ir lielākā par 1000°C , bet ugunsizturīgus materiālus klasificē pēc kopīgām, speciālām un papildus pazīmēm. Mullīta keramiku plaši izmanto tērauda liešanas procesā, piemēram, kā liešanas kausu aizvarus, kausu oderējumu, kā arī auto sveces, tīģeļus, ķieģeļus stikla kausēšanas krāsnīm. 1960.–1990.g. turpinās kaolīna mālu, kā arī alumīnija oksīda un silīcija oksīda modifikāciju pētīšana un izmantošana, iegūto mullīta materiālu īpašību uzlabošana, to pielietošana tehnisko iekārtu ugunsizturīgajās daļās, krāšņu oderējumos, kā augsttemperatūras

siltuma izolējošus materiālus, domnu krāšņu gaisa vados. Mullīta kompozītmateriāli izmantoti kosmisko kuģu *Shuttle* apvalkos. 21. gadsimta sākumā zinātnieki pēta legējošo piedevu ietekmi uz dažādām mullīta keramikas īpašībām [2, 69, 70, 78, 122].

Mullīta struktūra ir tuva silimanīta struktūrai, tomēr atšķiras ar mazāku Si un Al jonu izvietojuma regularitāti. Silimanīts ir bieži sastopams alumosilikātu minerāls, tas ir stabils pie augstiem spiedieniem, tā ķīmiskā formula ir $\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_{10}$, silīcija un alumīnija oksīdu attiecība ir 1:1 [128]. Silimanītam un mullītam ir rombiskās singonijas struktūra, ko veido AlO_6 oktaedru ķēdes, kurās tie savā starpā saistīti ar kopīgu šķautni. Savukārt oktaedru ķēdes caur virsotnēm ir saistītas ar AlO_4 un SiO_4 tetraedriem (1.2. att.) [2, 8, 44, 128, 135].



1.2. att. Alumosilikātu minerālu kristāliskās struktūras ar attiecīgo projekciju:

a, b – silimanīts $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$; c – mullīts $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$;
 $a - c$ - ass virziens [128]; $b, c - a$ - ass virziens [8]

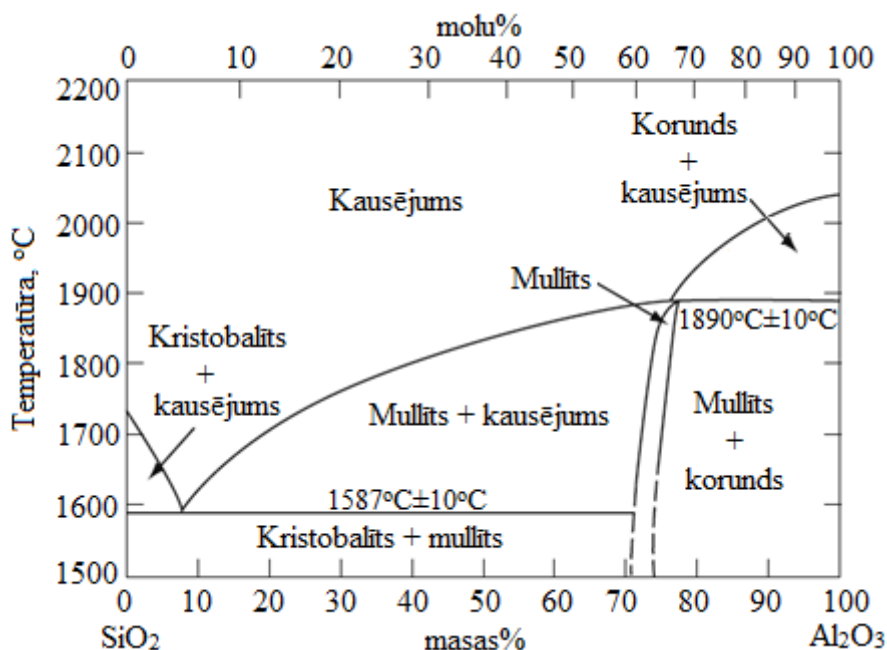
Mullīta ķīmiskā formula attiecas uz cieto šķīdumu sēriju $\text{Al}_2(\text{Al}_{2+2x}\text{Si}_{2-2x})\text{O}_{10-x}$ vai $\text{Al}_{4+2x}\text{Si}_{2-2x}\text{O}_{10-x}$, kur x ir skābekļa vakanču skaits elementāršūnas vienībā un tas svārstās no aptuveni 0,2 līdz 0,9, kas atbilst Al_2O_3 55–90 mas.% [2, 37, 135, 149]. Konkrētāk, ja $x=0$, tad tas atbilst silimanītam, ja $x=0,25$, tad atbilst 3:2 mullītam ($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$), kas bagāts ar silīcija oksīdu, ja $x=0,4$, tas atbilst 2:1 mullītam ($2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$), kas bagāts ar alumīnija oksīdu [44, 77, 128, 135].

Mullītu, kas sintezēts cietu vielu reakcijā, pieskaita pie saķepināta mullīta un to iegūst attiecīgo izejvielu apdedzināšanas rezultātā temperatūrās, kas zemākās par mullīta kristālu kušanas temperatūru (1810–1830°C). Mullītu var iegūt ar sola-gēla metodi. Tādā veidā iegūtu mullītu sauc par ķīmisko mullītu, jo sintēze notiek ķīmisku reakciju ceļā, kā arī ar pirolīzi un mullītizāciju temperatūrās, kas zemākās par 1200°C. No kausējuma iegūto mullītu sauc par kausēto, un to iegūst, izkausējot alumīnija un silīcija oksīdu izejvielu maisījumu ar sekojošu kausējuma atdzesēšanu un mullīta kristalizāciju [23, 130].

Mullīta-korunda keramikas iegūšana, fāžu veidošanās, to daudzums, tīrība, homogenitāte, kristalizācijas temperatūra, sablīvēšanās un īpašības ir stipri atkarīgas no izejvielām, kā arī no sintēzes metodes. Analizējot literatūru, galvenā uzmanība tiek pievērsta reakcijas procesiem cietā stāvoklī un mullīta keramikas iegūšanai no kaolinīta māliem ar lielu kaolinīta saturu, un no Al_2O_3 un SiO_2 pulveriem ar tīrību ap 99%. Salīdzinājumam īsi apskatīta mullīta iegūšanu no attiecīgo metālu alkoksīdiem [23, 130].

Mullīta fāzes rajons Al_2O_3 un SiO_2 fāžu līdzsvara stāvokļa diagrammā

Al_2O_3 – SiO_2 sistēmas līdzsvara stāvokļa diagramma (1.3. att.) nosaka fāžu stabilitātes temperatūras apgabalus. Tehnoloģiju attīstības procesā gan 19. un 20. gadsimtā, gan mūsdienās tiek pētīta mullīta fāzes stabilitāte un Al_2O_3 un SiO_2 fāžu līdzsvara stāvokļa diagramma. Galvenie jautājumi ir par mullīta savienojuma ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) rajonu fāžu diagrammā un par mullīta kušanas temperatūru. 1924. gadā *Bowen* un *Grieg* publicēja pirmo fāžu diagrammu, noteica mullītu $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ kā stabilo fāzi ar noteiktu Al_2O_3 un SiO_2 attiecību un attēloja stehiometriskā mullīta sastāva robežas fāžu diagrammā, bet diagrammā nebija parādīts cieto šķīdumu apgabals. Tika ziņots, ka $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ inkongurenti kūst 1810°C temperatūrā. 1954. gadā *Shear* un *Archibald* ziņoja, ka mullīta cietie šķīdumi eksistē diapazonā no $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ līdz $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ [2, 135].



1.3. att. Al_2O_3 - SiO_2 fāžu diagramma pēc *F.J. Klug* [135]

Viņi noskaidroja, ka, ja Al_2O_3 saturs ir lielāks par 72 mas.%, kas ir vairāk nekā mullītā, tad vienlaicīgi var pastāvēt kā mullīts, tā arī korunds Al_2O_3 [130, 135]. Mūsdienās tiek izmantota mullīta fāžu diagramma, kuru 1987. gadā publicēja Klug ar līdzautoriem. Zinātnieki noteica, ka līdzsvara stāvokļa gadījumā un $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ klātbūtnē mullīts kūst inkongurenti 1890°C temperatūrā, bet ja ir $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ iztrūkums (nav līdzsvara stāvoklis), tad mullīts kūst kongruenti [5, 63, 135, 141]. Sastāvu apgabalā no mullīta $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ līdz $2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$ eitektikai vai no Al_2O_3 satura 72 līdz 78,2 mas.% mullīts veido cietos šķīdumus ar alumīnija oksīdu. Tālāka Al_2O_3 satura paaugstināšana saistīta ar korunda fāzes satura pakāpenisku palielināšanos līdz 100%, kurš kūst 2050°C temperatūrā [5, 63, 141]. Keramika, kas satur mazāk par 70 mas.% Al_2O_3 , satur tikai vienu kristālisku fāzi – mullītu, bet stiklveida fāzes saturs var sasniegt 40–50 mas.%. Ar Al_2O_3 satura paaugstināšanu līdz 77–78 mas.%, mullīta daudzums palielinās, bet stiklveida fāzes daudzums samazinās [2, 63, 130, 135, 141].

1.2.1. Mullīta keramikas iegūšana ar suspensijas liešanu

Ar ūdeni sajaukti smalkdispersi oksīdu pulveri neuzrāda plastiskas īpašības salīdzinājumā ar māliem un mālu saturošām masām. Tāpēc no smalkiem ūdenī suspendētiem Al_2O_3 un SiO_2 pulveriem praktiski nav iespējams izveidot produktu ar plastiskas veidošanas paņēmienu. Tāpēc tiek izmantots liešanas paņēmiens, līdz ar to masai jābūt viegli lejamai formā, ko savukārt nodrošina destilētais ūdens un attiecīgas saistvielas [37, 38].

Šīs metodes priekšrocība saistīta ar to, ka var iegūt mullīta keramikas izstrādājumus ar sarežģītu konfigurāciju un homogēnu struktūru. Turklāt tā var būt keramika ar tilpuma masu lielāku par 2 g/cm^3 , kā arī viegla, poraina keramika ar porainību lielāku par 50% un ar tilpuma masu mazāku par 1 g/cm^3 [17]. Suspensijas stabilitāte ar augstu cietās fāzes saturu, attiecīgām reoloģijas īpašībām un pseidoplastisku izturēšanos ietekmē gala produkta īpašības [13, 45]. Savukārt gravitācijas spēki, daļiņu blīvums, daļiņu izmēru sadalījums, daļiņu mijiedarbības spēki, cietās un šķidrās fāzes daudzumu attiecība ietekmē keramikas suspensijas stabilitāti un tās reoloģiju. Lai novērstu daļiņu aglomerāciju, kā arī sedimentāciju, pievieno disperģentus un saistvielas, piemēram, polietilēna glikolu vai mālus, kas pārklāj daļiņas virsmu un novērš to savstarpēju pievilkšanos [13, 17]. Kaolīna suspensija kā tehnoloģiska saistviela slapina oksīdu pulvera daļiņas, un uz daļiņas virsmas veidojas plastiski viskozi sorbcijas apvalki un, pateicoties Van-der-Vaalsa un jonu pievilkšanās – atgrūšanās spēkiem, veidojas koagulācijas struktūra. Kaolīns ir netoksisks un nekaitīgs apkārtējai videi, turklāt nodrošina izžāvēto paraugu mehānisko izturību [37, 38]. Saistvielas kārtiņa starp oksīdu daļiņām atvieglo to

savstarpējo pārvietošanos. Ja saistvielas molekulas ir polāras, slapēšana uzlabojas, kā rezultātā masai rodas plastiskums vai plūstamība. Saistvielas daudzumu nepieciešams optimizēt, lai atrastu kompromisu starp šlikera īpašībām, liešanas ātrumu un žāvēšanas īpašībām [5, 38, 110].

Nestabilas suspensijas gadījumā daļiņas ar lielāku blīvumu nosēžas jeb sedimentējas visātrāk. Ja daļiņas ir ar ļoti dažādu izmēru, tad var notikt segregācija pēc daļiņu diametra. Tā rezultātā pēc liešanas paraugā veidojas daļiņu izmēru gradients, kura rezultātā rodas arī parauga tekstūras gradients: poru diametrs palielināts no lejas uz augšu paraugu šķērsgrīzumā [13]. Oksīdus saturošs liešanas šlikers veido sistēmu, kas sastāv no smalkām dispersā vidē esošām oksīdu daļiņām ar 4–80 μm izmēru. Lai novērstu daļiņu nosēšanos, tās nepieciešams suspensijā vairāk disperģēt, īpaši, ja to blīvums ir lielāks.

Lejamā šlikera īpašības nosaka cietās fāzes un šķidrās fāzes daudzumu attiecība, kā arī pievienotā ūdens daudzums. Saistvielas saturam palielinoties līdz zināmam daudzumam, samazinās šlikera viskozitāte, paaugstinās liešanas spēja, bet ar to ir iespējama apdedzināšanas sarukuma palielināšanās. Tāpēc viens no galvenajiem liešanas šlikera kvalitātes nosacījumiem ir pulveru un tehnoloģisko saistvielu optimālā attiecība, jo suspensijas stabilitāte nodrošina tādu keramikas īpašību kā homogenitāte. Ja cietās fāzes tilpums ir lielāks par 70%, tas palielina viskozitāti, samazina suspensijas plūstamību, palielina liešanas laiku un izraisa plaisu veidošanos, līdz ar to apgrūtinot ražošanas procesu. Ja cietās fāzes tilpums ir mazāks par 60%, notiek izejvielu sedimentācija, kā arī palielinās žāvēšanas laiks un paraugu sarukums, kas tālāk pasliktina keramikas īpašības. Optimālais cietās fāzes tilpums aizņem 66–68% no suspensijas tilpuma [13, 45, 110].

Homogēnas un stabilas suspensijas izgatavošanai nepieciešama bāziska vide ar $\text{pH} > 7$, bet ne skāba vide [45]. Suspensijas vide ietekmē paraugu porainību. Paraugiem, kas izgatavoti no suspensijas ar $\text{pH} = 8$, porainība ir lielāka, nekā tad, ja pH ir 4 [45]. Mikrostruktūra paraugiem, kas lieti no suspensijas ar bāzisku vidi, ir homogēnāka nekā tad, ja suspensijas $\text{pH} < 8$ [45].

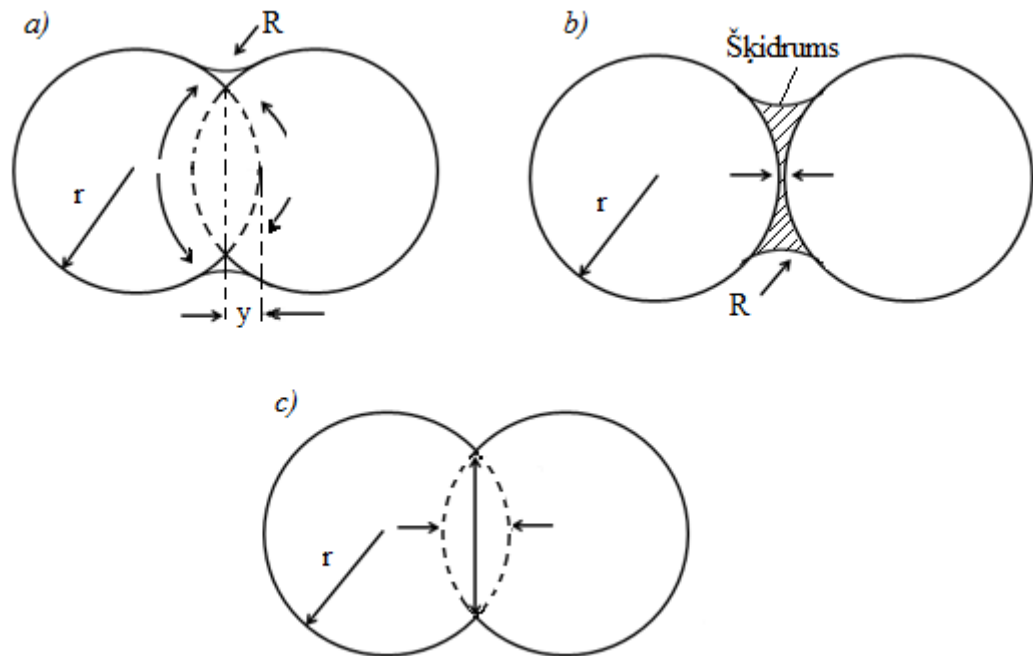
1.2.2. Mullīta iegūšana ar sola-gēla metodi

No 20. gadsimta 90-tajiem gadiem sola-gēla process kļuvis par vienu no populārām keramisko materiālo iegūšanas metodēm. Sola-gēla metode tiek izmantota mullīta sintēzei un produktu ar lielu tīrību un homogenitāti iegūšanai, izmantojot apdedzināšanas temperatūras no 980 līdz 1300°C. Atšķirībā no pulveru saķepšanas metodes, kurā izmantojamo daļiņu izmēri ir lielāki par $\approx 1 \mu\text{m}$, sola-gēla metode ļauj pazemināt mullitizācijas temperatūru, jo sola daļiņām ir mazāks izmērs (daži nanometri) un prekursoru samaisīšana notiek atomārā līmenī, kas ievērojami paātrina mullīta veidošanos apdedzināšanas procesā. Metodes būtība saistīta ar oksīdu režģa veidošanos pēc molekulāro prekursoru polikondensācijas procesa jeb materiāla veidošanu caur solu, sola gelēšanu un šķīdinātāja aizvadišanu. Kā mullīta sintēzes prekursorus izmanto gan neorganiskās, gan arī organiskās alumīnija savienojumu izejvielas, piemēram, alumīnija sāļus (alumīnija nitrāts un hlorīds), alumīnija alkoksīdus. Kā silīciju saturošus komponentus parasti izmanto tetraetilortosilikātu TEOS – $(\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si})$, nātrija silikātu un koloidālo silīcija dioksīdu [2, 7, 27, 67, 127, 131,135].

Mullīta sintēzes procesu ietekmē hidrolīzes un gelēšanas nosacījumi, gēla mikrostruktūra, ko savukārt ietekmē izejvielu daba, reakcijas spējas atšķirība starp silīcija un alumīnija alkoksīdiem, ūdens saturs prekursora šķīdumā, vides pH, temperatūra. Koloidālos vai divfāžu gēlos mijiedarbība starp komponentiem ir minimāla, un mullīta veidošanās notiek apdedzināšanas laikā temperatūrās, kas augstākas par 1250°C. Ja kserogēli ir no monofāzes gēliem un tiek apdedzināti temperatūras diapazonā no 980–1000°C, tad var notikt gan mullīta kristalizācija, gan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ un alumosilikāta špineļa tipa fāzes veidošanās. Mullīta iegūšanas 980–1000°C temperatūrā galvenais nosacījums saistīts ar alumīnija un silīcija oksīdu maisījuma augsto homogenitāti gēlā. Ja gēlā eksistē mikroieslēgumi vai nehomogenitātes, tad kristalizējas ar alumīnija oksīdu bagāta špineļa fāze, kura tikai augstākās temperatūrās reaģē ar palikušo amorfo SiO_2 un veido mullītu. Salīdzinājumā ar mullīta iegūšanu no pulveru izejvielām, pati pa sevi dārgā sola-gēla metode prasa stingru nosacījumu ievērošanu, lai iegūtu kvalitatīvu mullīta keramiku, turklāt šī metode var būt saistīta ar kaitīgu vielu un tvaiku rašanos, iegūstamiem materiāliem raksturīgs liels sarukums, kā arī mazs gala produkta iznākums. Sakarā ar to tiek meklēti alternatīvi mullīta iegūšanas procesi un ceļi [2, 7, 27, 31, 67, 127, 131].

1.2.3. Mullīta keramikas saķepšanas mehānisms

Keramiskā materiāla struktūra veidojas apdedzināšanas laikā saķepšanas procesu rezultātā. Izžāvēta izstrādājuma saķepšanas laikā notiek vairāki fizikāli ķīmiskie procesi: polimorfo modifikāciju maiņa, sadalīšanās vai savienošanos procesi ar jaunu kristālisku, amorfu vai gāzes fāžu veidošanos, kristālu augšana vai izšķīšana un citi. Keramisko masu saķepšana notiek vielu masas pārnese rezultātā un tā saistīta ar virsmas enerģijas izmaiņu. Mullīta keramikas iegūšana no pulverveida izejvielām un to saķepšana ir saistīta ar difūzo saķepšanu, šķidrās fāzes klātbūtni, iztvaikošanas un kondensācijas procesiem (1.4. att.) [2, 110, 135].



1.4. att. Sfērisko daļiņu saķepšanas modeļi:

a – saķepšana difūzijas ceļā; b – saķepšana šķidrās fāzes klātbūtnē bez reakcijas starp cieto un šķidro fāzi; c – saķepšana šķidrās fāzes klātbūtnē ar reakciju starp cieto un šķidro fāzi; r – sfēras rādiuss; R – izveidotā kakliņa rādiuss; y – starpība starp sfēras diametru un savienojošo sfēru centriem [110]

Difūzā saķepšana jeb saķepšana cietajā fāzē notiek bez šķidrās fāzes klātbūtnes (1.4. att. – a). Sīko kristālisko daļiņu kontaktu vietās apdedzināšanas laikā notiek vielas pārnese daļiņu virzienā ar mazāko brīvo enerģiju. Saķepšana difūzijas ceļā notiek, pateicoties vielu pārnesei no virsmas kontakta starp daļiņām līdz izveidotajam kakliņam (R). Sākuma stadijā notiek virsmas difūzija un pēc tam ar temperatūras paaugstināšanu sākas tilpuma difūzija, kura ar laiku dominē. Saķepšanas pakāpe un ātrums atkarīgi no temperatūras un apdedzināšanas laika, no daļiņu dispersitātes, no difūzijas koeficienta. Difūzijas koeficients

palielinās, palielinoties kristāliskā režģa defektu daudzumam. Difūzijas koeficientu var palielināt, pievienojot nelielu daudzumu piedevu, kuras palielina kristāliskā režģa defektu koncentrāciju. Difūzā saķepšana attiecīgā temperatūras intervālā saistīta ar kristālu augšanu, ko sauc par rekristalizāciju. Lielie kristāli veidojas masas pārnese rezultātā no mazā kristāla uz lielo kristālu, kad to robežvirsmas saskaras [2, 110].

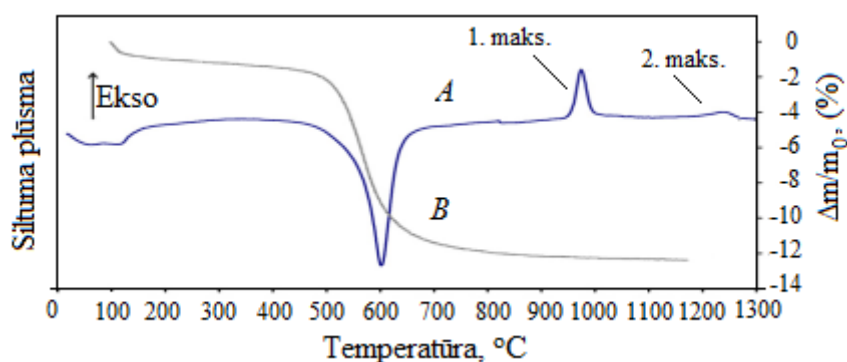
Saķepšana šķidrās fāzes klātbūtnē notiek keramikas materiālos (1.4. att. – *b* un *c*), ja to sastāvā ir izejvielas ar zemu kušanas temperatūru. Dažreiz šādus kušņus pievieno izejvielām speciāli vai tās veidojas izejvielu mijiedarbības rezultātā. Saķepšana šķidrās fāzes klātbūtnē var notikt bez reakcijas starp cieto un šķidro fāzi, kad no šķidrās fāzes veidojās kakliņš starp graudiem (1.4. att. – *b*). Sarukuma ātrums proporcionāls virsmas spraigumam uz fāžu robežvirsmas un apgriezti proporcionāls šķidrās fāzes viskozitātei un daļiņu lielumam. Otrs saķepšanas veids šķidrās fāzes klātbūtnē saistīts ar šķidrās un cietās fāzes mijiedarbību (1.4.att. – *c*). Šķidrajā fāzē izšķīst cietas vielas graudi, tā piesātinās ar izšķīdušo vielu un pēc tam kristalizējas cietā fāzē, galvenokārt uz palikušo kristālu virsmām. Notiek lielāko kristālu augšana un sistēmas saķepšana [2, 110].

1.2.4. Mullīta keramikas iegūšana no kaolinīta māliem

Mālu apdedzināšanas laikā notiek to sastāvdaļu (minerālu) savstarpējas reakcijas. Visizplatītākie māli mullīta iegūšanai ir kaolinīta māli – kaolīns: tas ir samērā izplatīts mīksts, bieži krītam līdzīgs nogulumu iezis ar zemes smaržu. Kaolinīta māli ir mazplastiski, un tīra kaolīna kušanas temperatūra ir 1770°C, savukārt piemaisījumi pazemina tā kušanas temperatūru [2, 23, 37, 78, 135, 168]. Šo mālu galvenais minerāls ir kaolinīts – kristalizācijas ūdeni saturošs, balts, pelēcīgi balts vai nedaudz iekrāsots alumīnija silikāts. Kaolinīta teorētiskā formula ir $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ jeb $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Al}_2\text{O}_7\text{Si}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Kaolinīts veidojās kaolinizācijas procesā no laukšpatu (kālija laukšpats), granīta vai alumīnija silikātiem. No literatūras datiem zināms, ka dažādu atradņu kaolīnu galveno oksīdu procentuālais daudzums var maz atšķirties, vai atšķiras pat par 10 mas.%. Tā, piem., SiO_2 un Al_2O_3 saturs Francijas kaolīnā - 53,7 mas.% un 41,8 mas.% atbilstoši, Alžīrijas ir 53,1 mas.% un 44,4 mas.%, Malajas kaolīnā 62,1 mas.% un 36,8 mas.%, Amerikas kaolīnā - 52,8 mas.% un 44,7 mas.% [23, 102, 168]. Kaolīna mālu sastāvā ir arī citi oksīdi un minerāli, kuru daudzums ir mainīgs, piem., 0,05 mas.% Fe_2O_3 un CaO , 0,04 mas.% MgO , Na_2O un TiO_2 , 0,03 mas.% K_2O . Parasti kaolīns papildus satur kvarcu un vizlu, retāk laukšpatus, illītu, montmorilonītu,

hematītu, boksītu, cirkonu, rutilu, kianītu, silimanītu un citus [23, 102, 168]. Kaolinīta māli ir svarīga izejviela mullīta iegūšanai arī to zemās cenas dēļ.

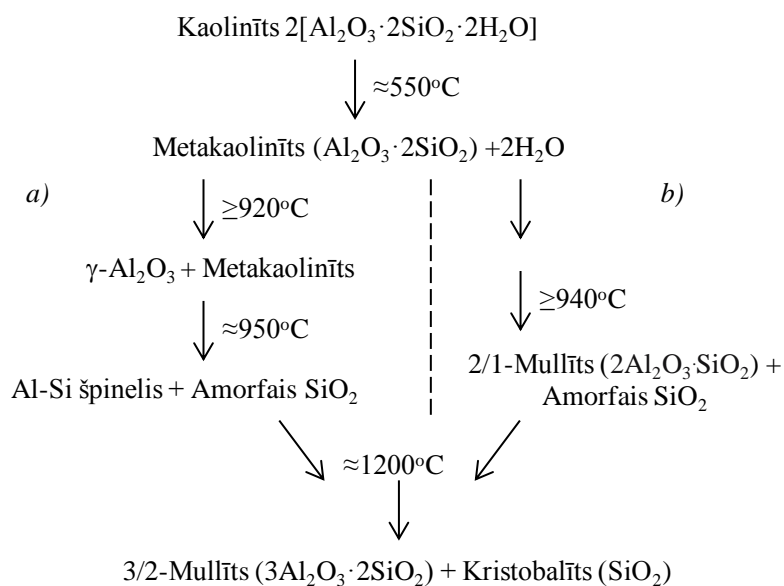
Apdedzinot kaolinīta mālus no 1000 līdz 1300°C temperatūrās, neveidojas šķidrā fāze, bet iegūst savienojumu ar alumīnija un silīcija oksīdu molāro attiecību 3:2, kas atbilst mullītam. Kaolinīta transformācija par mullītu tiek pētīta ilgu laiku, lai noskaidrotu visus iespējamās tā veidošanās mehānismus. Pat mūsdienās nav vienota viedokļa par šo procesu, jo to ietekmē kaolinīta mālu izcelsme, tos raksturojošā kristāliskuma pakāpe, daļiņu lielums un piemaisījumu klātbūtne [23, 38, 130].



1.5. att. Kaolinīta mālu termiskā analīze:

A – diferenciāļtermiskās analīzes līkne (DTA); B – termogravimetriskā līkne (TG) [38]

Vairāki zinātnieki kaolinīta mālu diferenciālas termiskās analīzes (DTA) līknēs atzīmē divus endotermiskus efektus, kas atrodas apmēram 120°C un 550°C temperatūrās (1.5. att.) un kuri ir saistīti ar atbilstošiem svara zudumiem kopā 12%. Pirmais ($\approx 120^\circ\text{C}$) endotermiskais process raksturo mālu dehidratāciju. Otrais izteiktais endotermiskais maksimums $\approx 550^\circ\text{C}$ ir saistīts ar kaolinīta dehidroksilāciju un metakaolinīta veidošanos [38, 77, 130]. Tālākajā kaolinīta apdedzināšanas procesā $\approx 950^\circ\text{C}$ temperatūrā ir viens izteikts eksotermiskais maksimums un vājš plats eksotermiskais maksimums $\approx 1200^\circ\text{C}$ temperatūrā (1.5. att.). Par šiem diviem eksotermiskiem procesiem un to saistību ar kaolinīta pāreju mullītā ir divi pamatviedokļi, kas shematiski atspoguļoti 1.6. attēlā.



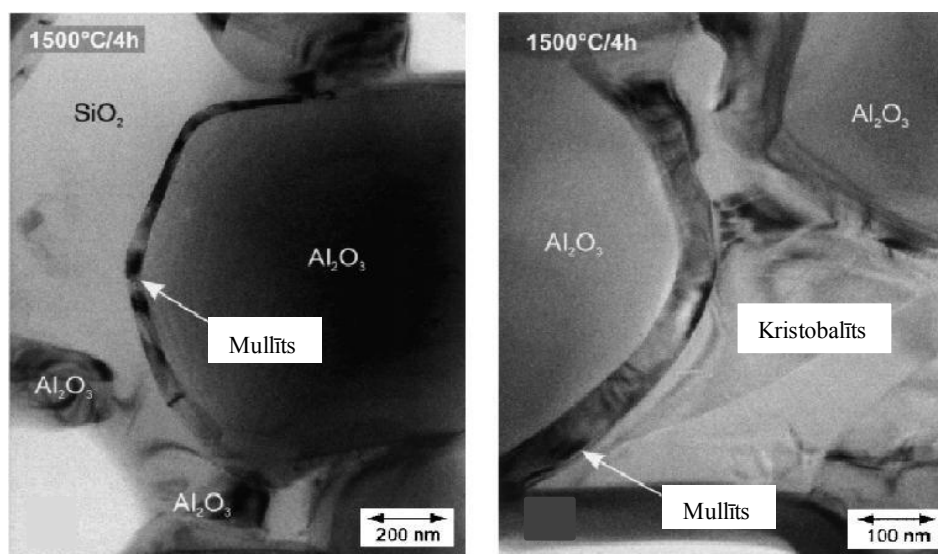
1.6. att. Mullīta veidošanās no kaolinīta:
a – pirmā interpretācija; *b* – otrā interpretācija [77]

Pirmā variantā apskatīts (1.6. att. – *a*), ka metakaolinīts saglabā tuvo sakārtojumu vismaz līdz 920°C . Virs šīs temperatūras veidojas špineļa tipa fāze ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), kas ir topotaktiskajā attiecībā ar metakaolinītu [25, 130]. Šāda sākotnējā špineļa tipa fāze var būt bagāta ar Al_2O_3 - tīrs alumīnija špinelis. Tālāk sadaloties metakaolinītam ($\approx 950^\circ\text{C}$), sākotnējā špineļa tipa struktūrā papildus iesaistās Si^{4+} joni, un beidzot veidojas Al-Si špineļa fāze [130, 156]. Līdz ar to tika uzskatīts, ka pirmais eksotermiskais maksimums 950°C temperatūrā saistīts ar špineļa tipa savienojuma un brīva amorfa silīcija dioksīda SiO_2 veidošanos. Špineļa tipa fāze saglabājas apmēram līdz 1150°C . Kaolīna DTA līknē redzamais otrais eksotermiskais maksimums 1200°C ir saistīts ar mullīta nukleāciju jeb kristālu dīgļu veidošanos, kad mullīta kristālu izmēri ir mazāki par 10 nm. Sākuma periodā mullīta kristālu augšana aizkavēta, jo gan mullīta struktūras veidošanai, gan špinelim nepieciešami silīcija joni no amorfa silīcija dioksīda. $\approx 1200^\circ\text{C}$ temperatūrā notiek špineļa tipa fāzes pilna sadalīšanās, kas palielina SiO_2 daudzumu un vienlaicīgi paātrina mullīta veidošanos. Palielinās mullīta kristālu izmēri, kā arī sāk veidoties kristāliskais SiO_2 – kristobalīts [77, 130, 132]. Šo divu eksotermisko maksimumu otrais izskaidrojums saistīts ar dažāda tipa mullīta veidošanos. Tā $\approx 950^\circ\text{C}$ temperatūrā veidojas primārais mullīts ar defektīvu struktūru. Domājams, ka primārais mullīts ir bagāts ar Al (2/1- mullīts). Temperatūras diapazonā no 1200 līdz 1250°C (1.5. un 1.6. att.) primārā mullīta kristāli turpina augt, reaģējot ar amorfo SiO_2 fāzi un veidojot sekundāro mullītu – stabilāko formu ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Šāda fāze parasti parādās adatveida kristāliņu formā, kas uzlabo keramikas materiālu mehāniskās un termiskās

īpašības [25, 77, 90, 130, 140, 146, 170]. Dažreiz silīcija dioksīda saturs kaolinīta mālos ir lielāks nekā mullītā, kas saistīts ar kvarca smilšu klātbūtni, tāpēc ir nepieciešams pievienot papildus alumīnija oksīdu, lai iegūtu stehiometrisku mullīta sastāvu un materiālā nesaglabātos kristobalīts. Pievienošanai var izmantot gan alumīnija oksīdu, gan alumīnija hidroksīdu [53, 90, 95, 140, 146].

1.2.5. Mullīta iegūšana no alumīnija un silīcija oksīdiem

Mullīta un mullīta-korunda keramikas iegūšana pamatojas uz alumīnija oksīda un silīcija oksīda izejvielu izmantošanu un to saķepināšanu (1.7. att.). Kristālisku mullītu no pulverveida izejvielām grūti iegūt, jo tas saistīts ar lēnu jonu difūziju. *Ghate, Dokko, Sacks* attiecīgi 1975., 1977. un 1982. gados noteica, ka mullitizācijas aktivācijas enerģija E_a ir 800–1400 kJ/mol ir relatīvi liela un maksimāla tā ir 1000°C temperatūrā, un tā ir atkarīga no mullīta nukleācijas un kristālu augšanas aktivācijas enerģijām, kā arī no Si^{4+} jonu lielas difūzijas aktivācijas enerģijas Al_2O_3 - SiO_2 sistēmā ($E_a=702$ kJ/mol) [102, 135].



1.7. att. Mullīta veidošanās SEM attēls [141]

Mullitizācijas reakcijas pabeigšana, mullīta saķepšana un pilnīga sablīvēšanās notiek augstās temperatūrās $>1700^\circ\text{C}$ Si^{4+} un Al^{3+} jonu salīdzinoši lēnas savstarpējas difūzijas dēļ [102, 130]. Sakarā ar to, mullitizācijas kinētika stipri atkarīga no mullīta iegūšanas metodēm, izejvielām, parauga sagatavošanas veida un apdedzināšanas temperatūras. Tiek pētītas dažādas stratēģijas un metodes, lai samazinātu mullīta fāzes veidošanās temperatūru. Piemēram, mullīts var veidoties 1400–1500°C temperatūrā no Al_2O_3 daļiņām, kas pārklātas ar

amorfū silīcija oksīda slāni [14]. Mullīta graudu augšanu un saķepšanu var paātrināt, samazinot izejvielu daļiņu izmēru vai samazinot alumīnija un silīcija jonu difūzijas attālumu, sablīvējot izejvielas. Tā izmantojot Al_2O_3 nanodaļiņas, mullitizācijas temperatūru var pazemināt līdz 1300°C [67, 130]. Sola-gēla process ir vēl viena iespēja, kā iegūt mullītu zemākās temperatūrās ($980\text{--}1300^\circ\text{C}$) [67].

Par alumīnija oksīda izejvielām izmanto $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ un $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, bet par silīcija dioksīda izejvielu avotu izmanto kvarcu, kristobalītu un amorfū SiO_2 . Mullīta veidošanās un saķepšana no šīm izejvielām ir daudzpakāpju process (1.8., 1.9., 1.10. un 1.11 attēlos), kas atkarīgs no izejvielu veida un kurš sastāv no mullīta dīgļu veidošanās – *A* posms, ātrās mullitizācijas – *B* posms, lēnās mullitizācijas – *C* posms un nobeigumā *D* posms ar lielu mullīta veidošanās ātrumu [130, 135].

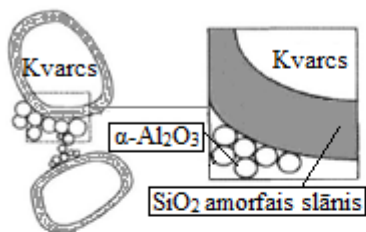
Mullīta iegūšana no $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ un kvarca maisījuma

Izmantojot $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ un kvarca maisījumu, reakcija sākas temperatūrās, kas zemākas par 1100°C . Savukārt reakcijas secība sakās no šķidrās fāzes formēšanas uz kvarca graudu robežvirsmas (1.8. att. – *a*). Kvarca daļējas kušanas cēlonis ir alumīnija jonu difūzija kvarca režģī (1.10. att.). Zemas temperatūras kausējuma subsolidusa veidošanās izskaidrojama ar $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ metastabīlu fāzi. Mullīta kristāli veidojas uz α -alumīnija oksīda graudiem, kad aptuveni 4 mol% Al_2O_3 tiek izšķīdināti kausējumā. Piemaisījumu klātbūtne, īpaši sārnu metālu oksīdi, nobīda pseidoitektikas punktu zemāku temperatūru virzienā. Piemaisījumi kvarca izejvielās arī ietekmē šķidrās fāzes daudzumu un viskozitāti [34, 124, 130].

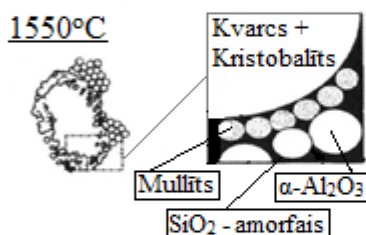
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ un kvarca reakcijas rezultātā mullīta dīgļu veidošanās periods ir $1450\text{--}1470^\circ\text{C}$ temperatūrā (1.9. att. – *A* posms). Tad seko strauji augoša līknes daļa ar lielu reakcijas ātrumu no 1470 līdz 1530°C (1.9. att. – *B* posms). Tas tiek skaidrots ar šķidrās fāzes klātbūtni reakcijā, kā arī ar SiO_2 bagāta kausējuma iespīšanās $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ graudu agregātos (1.8. att. – *a*). Mullīta veidošanās ātrums strauji samazinās pieaugot temperatūrai no 1530 līdz 1580°C , (1.9. att. – *C* posms). Iemesls tam ir kristobalīta veidošanās. Turklāt izveidojies mullīts ir kā barjera silīcija dioksīda un alfa alumīnija oksīda tālākai reakcijai, attiecīgi alumīnija un silīcija jonu savstarpēja difūzija palēninās. Mullitizācijas ātrums atkal pieaug temperatūrās, kas pārsniedz 1650°C (1.9. att. – *D* posms) [124, 130]. Sākumā mullīta kristāli ir pseidoamorfī, kamēr sistēmā tiek sasniegts ķīmiskais līdzsvars. Tālākā šķīšanas-nogulsnēšanās procesā kristāli iegūst taisnstūrveida formu ar noapaļotiem stūriem. Sekojošas termiskas apstrādes rezultātā to forma pārveidojas par prizmatisku vai izstieptu.

a) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ + Kvarcs

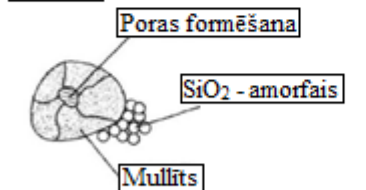
1475°C



1550°C

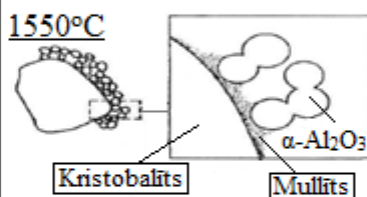


1600°C

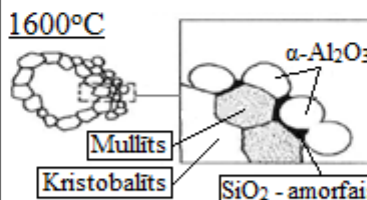


b) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ + Kristobalīts

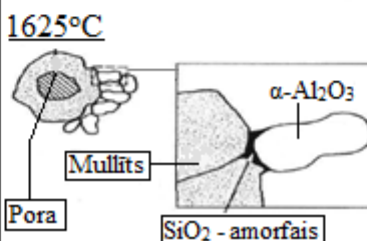
1550°C



1600°C

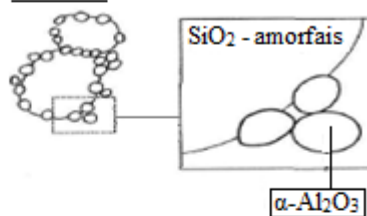


1625°C

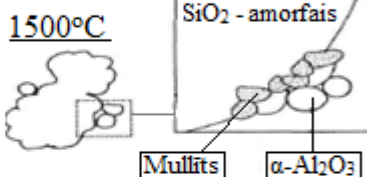


c) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ + Amorfais SiO₂

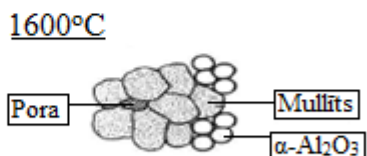
1450°C



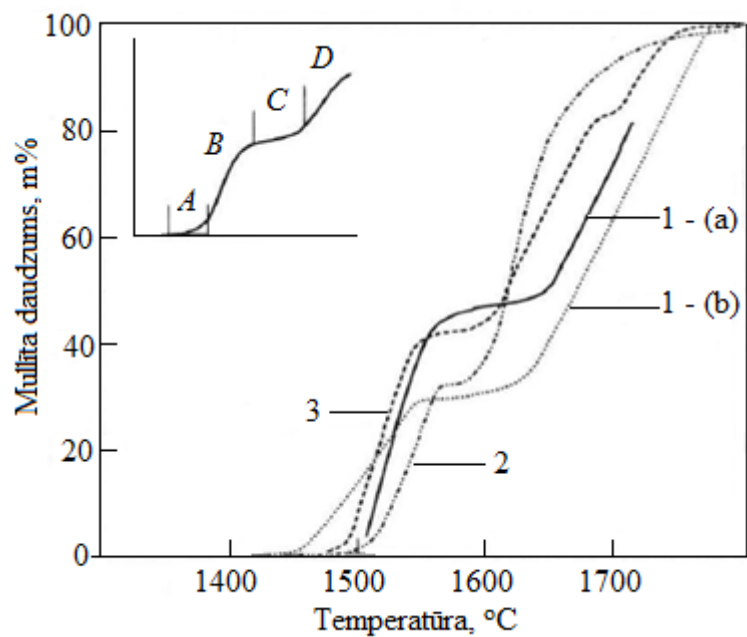
1500°C



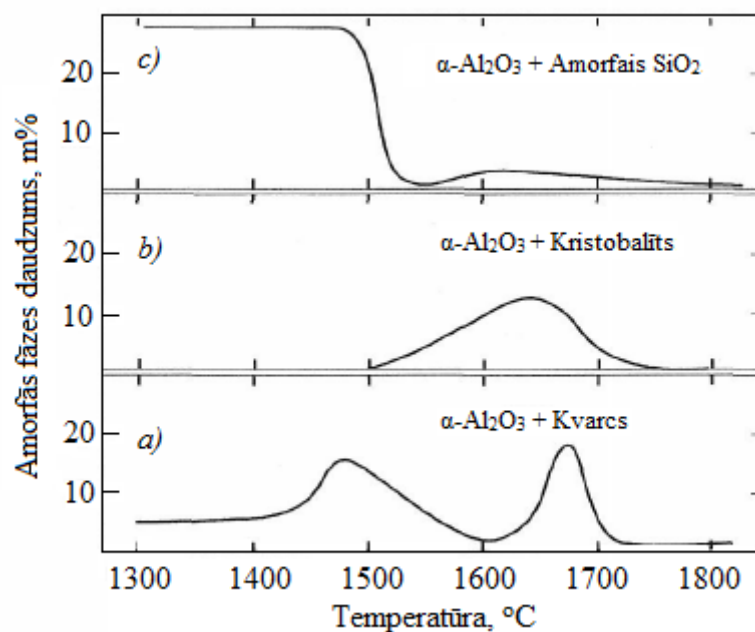
1600°C



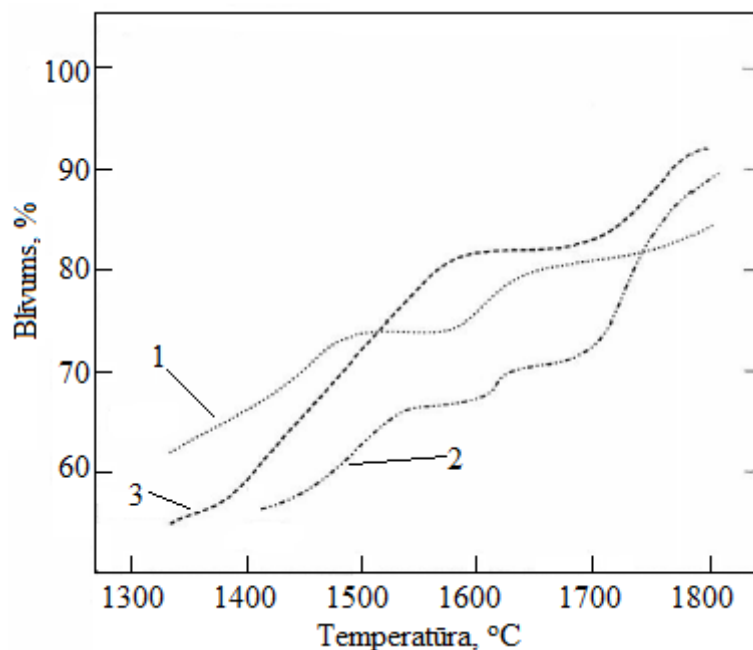
1.8. att. Mullīta veidošanās no $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ un SiO_2 izejvielām dažādās temperatūrās:
a – no $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ un kvarca; *b* – no $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ un kristobalīta; *c* – no $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ un amorfā SiO_2 [130]



1.9. att. Mullīta veidošanās Al_2O_3 un SiO_2 izejvielu saķepšanas rezultātā:
 1 – no $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ un kvarca; 2 – no $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ un kristobalīta; 3 – no $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ un amorfā SiO_2 .
 A, B, C, D – mullīta veidošanās stadijas, paskaidrojums tekstā. 1 - (b), 2 un 3 – materiāls veidots ar presēšanas metodi; 1 - (a) – materiāla veidošanas paņēmieni liešana ar spiedienu [130]



1.10. att. Amorfās fāzes daudzums Al_2O_3 un SiO_2 reakcijas rezultātā [130]



1.11. att. Al_2O_3 un SiO_2 saķepšanas reakcijas līknes:

1 – no $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ un kvarca; 2 – no $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ un kristobalīta; 3 – no $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ un amorfā SiO_2 [130]

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ un kvarca reakcijas līknes (1.11. att. – 1) liecina par intensīvu sarukumu no 1000 līdz 1400°C temperatūras intervālā, un tas saistīts ar īslaicīgas šķidrās fāzes veidošanos apkārt kvarcam temperatūrās zemākās par 1100°C $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sistēmas metastabīlas fāzes dēļ. Virs 1520°C sarukuma ātrums ievērojami samazinās gandrīz līdz nullei, jo izveidojusies mullīta fāze darbojas pretī sarukumam. Virs 1650°C sablīvēšanās atkal pastiprinās, pateicoties šķidrās fāzes klātbūtnei. Svarīgi, ka gandrīz pilnīga sablīvēšanās notiek jau līdz sekundārā mullīta izveidošanai [124, 130].

Mullīts no $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ un kristobalīta maisījuma

Alfa Al_2O_3 un kristobalīta sistēmas (1.9. att. – 2) mullitizācijas atkarība no temperatūras būtiski atšķiras no $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ un kvarca sistēmas gadījuma. Mullitizācija sākas 1470°C temperatūrā. Sākumā mullīta veidošanās ir lēna, bet paātrinās starp A un B posmu, t.i., 1470–1570°C temperatūru intervālā (skat.1.9. att.). Mullitizācijas ātrumu nosaka cieto fāžu reakcija starp $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ un kristobalīta graudiem to saskares punktā. Ar laiku mullīta slāņa biezums starp Al_2O_3 un SiO_2 graudiem pieaug, un rezultātā, kā jau tika rakstīts agrāk, difūzijas ceļa attālums palielinās, un 1580–1600°C temperatūrā mullīta veidošanās palēninās (1.9. att. – C posms). Temperatūrās, kas augstākas par 1600°C, notiek kristobalīta kušana, un paātrinās mullitizācija šķidrās fāzes dēļ (1.8., 1.9. un 1.10. att.) [130].

1100°C un 1450°C temperatūrās α -Al₂O₃ - kristobalīta sistēmas sastāvam ir mazs sarukums (1.11. att. – 2) un tas saistīts ar neliela daudzuma SiO₂ šķidrās fāzes klātbūtni, kas veidojas no kristobalīta, paaugstinot temperatūru. Virs 1450–1520°C sarukums palielinās, pateicoties difūzijai cietā stāvoklī. Virs 1520°C temperatūras sarukums samazinās α -Al₂O₃ un izveidota kvarca reakcijas dēļ. Virs 1650°C temperatūras atkal sākas sarukums, pateicoties saķepšanai šķidrās fāzes klātbūtnē kristobalīta kušanas rezultātā. Pirms mullīta izveidošanās paraugiem no α -Al₂O₃ un kristobalīta sablīvēšanās ir mazāka nekā α -Al₂O₃ un kvarca gadījumā [130].

Mullīts no α -Al₂O₃ un amorfa SiO₂ maisījuma

Mullīta veidošanās no α -Al₂O₃ un amorfa SiO₂ ir līdzīga procesiem no α -Al₂O₃ un kristobalīta (1.9. att. – 3). Pirms pilnas mullitizācijas sākotnēji amorfa SiO₂ kristalizējas par kristobalītu. Tālāk mullīts veidojas galvenokārt no alfa alumīnija oksīda un kristobalīta cieto fāžu reakcijā temperatūrās, kas augstākas par 1500°C (1.9. att. – A un B posmi). Mullīta veidošanās no α -Al₂O₃ un amorfa SiO₂ B posmā notiek ātrāk nekā no α -Al₂O₃ un kristobalīta tāpēc, ka šajā laikā izveidojusies šķidrā fāze sablīvē materiālu. Pateicoties tam, difūzijas ceļš samazinās, un paātrinās mullitizācija (1.9. un 1.10. attēlos) [14, 130, 135].

α -Al₂O₃ un amorfā silīcija saķepšana ir jau liela temperatūrās <1300°C (1.11. att. – 3). Sablīvēšanas mehānisms saistīts ar amorfa silīcija dioksīda mīksttapšanu un graudu satuvināšanu. Amorfā silīcija daudzums samazinās ar tā pāreju kristobalītā temperatūrās no 1450 līdz 1520°C. No šā brīža paraugu sablīvēšanas uzvedība līdzīga paraugiem no α -Al₂O₃ un kvarca, α -Al₂O₃ un kristobalīta maisījumiem [14, 130, 135].

α -Al₂O₃ un kvarcs, α -Al₂O₃ un amorfā silīcija gadījumos, materiālu sablīvējuma lielāka daļa notiek līdz pilnai mullitizācijai, jo šķidrā fāze rodas temperatūrās zemākās par \leq 1500°C. Savukārt, kad cietā-stāvokļa difūzija ir galvenais saķepšanas process, α -Al₂O₃ un kristobalīta gadījumā, tad tikai daļa no materiāla sablīvējuma notiek līdz mullitizācijai, un tālāka daļa notiek kopā ar mullīta formēšanu. Līdz ar to α -Al₂O₃ un kristobalīta saķepšanas reakcijas procesā veidojas produkti ar mazāku blīvumu, nekā α -Al₂O₃ un kvarca, α -Al₂O₃ un amorfā silīcija gadījumā [14, 130, 135].

Mullīta veidošanās līkņu salīdzinājums parāda, ka mullitizācija ir būtiski atkarīga no graudu sakārtojuma neapdedzinātā materiālā (1.9. att., – 1-a un 1-b). Pulveru daļiņu blīvāka sakārtojuma gadījumā mullīta veidošanās temperatūra pazeminās [14, 130, 135]. Mullīta keramika, kas iegūta pēc tehnoloģijas, kur izmanto liešanu ar spiedienu, ir ar lielāku blīvumu

nekā mullīta keramika, kas iegūta ar pussausās presēšanas metodi. Izmantojot submikronu daļiņu izmēra pulverus un apdedzinot tos temperatūrās ap 1600°C, var iegūt gandrīz tīru mullītu, kura blīvums tuvs teorētiskam blīvumam. Al₂O₃ un SiO₂ daudzumu attiecība ir vissvarīgākais kritērijs. Vislabākā sablīvēšanās ir tādā gadījumā, kad Al₂O₃ saturs ir tuvs 3/2-mullītam (apmēram 72 mas.% Al₂O₃). Ja Al₂O₃ saturs kompozīcijās ir lielāks par 75 mas.%, sablīvēšanās ir mazāka [130, 135].

1.3. Mullīta keramikas īpašības

Mullīta keramikas nozīmīgums un izmantošanas iespējas ir saistītas ar tādām īpašībām, kā augsta ugunsizturība, maza termiskā izplešanās un siltumvadāmība, zema dielektriskā konstante, augsta šķūdes pretestība un ķīmiskās korozijas izturība. Mullīta keramikas īpašības atkarīgas no vairākiem faktoriem: no mullīta un korunda fāžu daudzuma keramikā, no to kristālu izmēriem un savstarpējās sakārtojības struktūrā, no keramikas porainības un poru veida. Ugunsizturīga materiāla ilgstoša izmantošana augstās temperatūrās var izsaukt tā fāžu sastāva tālākas izmaiņas, pārkristalizēšanos un papildu saķepšanu. Šo izmaiņu rezultātā var izmainīties keramikas īpašības [75, 149].

Mullīta keramikas mehāniskās īpašības

Mullīta keramikas mehāniskās īpašības ir atkarīgas no materiāla struktūras un no tās elastības rādītājiem, kuri savukārt atkarīgi no kristālisko fāžu savstarpējās mijiedarbības, kā arī tie cieši saistīti ar kristālisko fāžu režģa enerģiju. Mullīta elastību var izskaidrot ar silimanīta piemēru, jo tā struktūra atbilst vienkāršotai mullīta modeļa struktūrai [9, 128]. Silimanīta kristālisko struktūru veido saistītas ķēdes, kas ir paralēlas [001] skaldnei un kas sastāv no AlO₆ oktaedriem, kuri savienoti ar kopīgu šķautni (1.2. att.). Silimanīta oktaedru ķēdes pastiprina AlO₄ un SiO₄ tetraedri, kas savienoti ar blakus esošo oktaedru brīvajām virsotnēm. AlO₄ un SiO₄ tetraedri savā starpā veido tetraedru dubulto ķēdi [54, 128]. Gan silimanīta, gan mullīta struktūras elastības modulis ir lielākais paralēli c asij, tad tā radītājs ir mazāks paralēli a asij un vismazākais ir paralēli b asij. Ar alumīnija oksīda daudzuma pieaugumu mullīta struktūrā izturīgākos SiO₄ tetraedrus pakāpeniski aizstāj AlO₄ tetraedri, tādējādi lineāri samazinot struktūras stigrumu un mullīta mehāniskās īpašības. Mullīta gadījumā Si⁴⁺ ar Al³⁺ daļējas savstarpējas aizvietošanās rezultātā nekompensētu lādiņu dēļ

veidojas skābekļa vakances. Tas izraisa tetraedru dubulto ķēžu pavājināšanos, kas savukārt samazina oktaedru pastiprināšanu c ass virzienā [9, 54, 128].

Mullīta keramikas mehāniskā izturība ir arī saistīta ar plaisu rašanos keramikas materiālā, ar to attīstību un bremsēšanu. Plaisu izplatīšanos un augšanu kavē vāja graudu robežu saistība starp alumīnija oksīda un mullīta graudiem kompozītmateriāla gadījumā, poru klātbūtne un adatveida mullīta kristālu neliels garums un kristālu haotisks izvietojums. Tāpēc palielinās virsmas sagraušanas enerģija un lūzumu stigrība [4, 79]. Uzmanība pievērsta mullīta vai mullīta-korunda keramikas mehānisko un termisko īpašību uzlabošanai, veicinot mullīta „ūsu” veidošanos vai ievadīšanu keramikas struktūrā [94, 95]. „Ūsas” ir speciāli sintezēti ar augstu mehānisko izturību monokristāli, izskatās kā relatīvi īsas šķiedras, kuru diametra lielums ir no dažiem nanometriem līdz dažiem mikroniem, un kuru garuma attiecība pret diametru L/D apmērām ir līdz 50 [96, 161]. Šādas mullīta „ūsas” darbojas kā stiegrojuma elementi mullīta matricā, kuri arī aizkavē plaisu attīstību. Rezultātā materiāla tilpuma masa nepalielinās, bet keramikas mehāniskās un termomehāniskās īpašības uzlabojas [19, 51, 150].

Mehāniskās iedarbības rezultātā mullīta keramika var būt pakļauta šļūdei. Nelielu slodžu un zemu temperatūru gadījumā šļūdes procesi stiepes, lieces un spiedes gadījumos ir ļoti līdzīgi. Spriegums, pie kura notiek šāda tipa deformācijas, atkarīgs no slodzes un testēšanas metodes, bet galvenokārt no graudu izmēra, no stiklveida fāzes daudzuma materiālā un plaisu izplatīšanās, kā arī no temperatūrām keramikas pielietošanas laikā [149].

Mullīta keramikas termiskās īpašības

Atkarībā no literatūras avota, blīva mullīta siltumvadāmība uzrādīta no 4,63 līdz 5,7 W/m·K 25°C temperatūrā un līdz 3,15 W/m·K 1000°C temperatūrā. Porains mullīta keramikas materiāls ir divfāžu materiāls, kas sastāv no mullīta matricas un porām, kurās ieslēgts gaiss. Siltuma vadītspēja ir apgriezti proporcionāla paraugu porainībai. Noteikts, ka mullīta materiālam ar porainību $\geq 45\%$ siltumvadāmība atkarībā no temperatūras mainās ļoti maz, tā ir no 1,10 W/m·K 25°C temperatūrā līdz 0,91 W/m·K 1000°C temperatūrā. Ja mullīta porainība ir 57%, tā siltuma vadītspēja ir par 76% mazākā nekā blīvam mullītam [12, 55, 120].

Keramikas termiskā izplešanās ir tās atomu vai jonu svārstību amplitūdas palielināšanās no vidēja līdzsvara stāvokļa temperatūras iedarbības iespaidā. Tāpēc, keramikas lineārās izplešanās temperatūras koeficients (α) nav konstants dažādās temperatūrās. Vairākumam keramikas materiālu α palielinās līdz ar temperatūras paaugstināšanu [57, 128]. Parasti materiāliem nenosaka tilpuma termiskās izplešanās

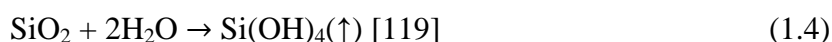
koeficientu, bet lineārās izplešanās temperatūras koeficientu, kas praktiski ir 1/3 no tilpuma izplešanās koeficienta. Šāda attiecība atbilst izotropiem polikristāliskiem materiāliem, tajā skaitā arī keramikas materiāliem. Karsējot mullīta materiālu no 25 līdz 300°C temperatūrai, to lineārās termiskās izplešanās koeficienta izmaiņa ir maza un nelineāra. Savukārt mullīta monokristāla režģa a, b, c asu virzienā un šūnas tilpuma izplešanās izmaiņas ir lineāras un relatīvi zemas [21, 57, 128]. Lielāka termiskā izplešanās notiek mullīta monokristālu b ass virzienā visā temperatūras diapazonā no 25 līdz 1600°C. Izplešanās gar a un c asīm ir dažādas, un paralēli a ass virzienam tā ir vismazākā (1.2. att.). Temperatūrās, kas zemākas par 1000°C, c ass virzienā izplešanās ir lielāka nekā a ass virzienā, bet temperatūrās, kas augstākas par 1000°C, izplešanās a un c ass virzienos kļūst līdzīgas. Ar x-vērtības palielinājumu $Al_{4+2x}Si_{2-2x}O_{10-x}$ savienojumā (x atbilst skābekļa vakanču skaitam) oktaedru ķēžu saistība ar dubultām tetraedriskajām ķēdēm tiek pakāpeniski samazināta. No tā izriet, ka, paaugstinot temperatūru, struktūra kļūst irdenāka un vairāk paplašināma c ass virzienā [21, 128]. Pierādīts, ka process, kas saistīts ar mullīta termisko izplešanos karsēšanas laikā un izmēru atgriešanos atdzesēšanas rezultātā, visos temperatūru apgabalos ir atgriezenisks [21]. No 300 līdz 1000°C temperatūru intervālā mullīta keramikas termiskā izplešanās ir lineāra un lēni palielinās, vienāda ar $5,3 \cdot 10^{-6} \cdot ^\circ C^{-1}$. Karsējot virs 1000°C, izplešanās notiek lēcienveidīgi un temperatūrās, kas augstākas par šo temperatūru, izplešanās atkal notiek lineāri, bet ievērojami straujāk, vidēji tā kļūst vienāda ar $7,5 \cdot 10^{-6} \cdot ^\circ C^{-1}$ [5, 21, 44, 114].

Ugunsizturīgie mullīta keramiskie izstrādājumi izmantošanas laikā var būt pakļauti termiskā trieciena iedarbībai straujas temperatūras izmaiņas rezultātā. Termiskā trieciena rezultātā materiālā var rasties jaunas plaisas vai attīstīties jau esošās. Tas noved pie keramikas mehāniskās izturības samazināšanās. Materiāla termiskā trieciena izturība saistīta ar izstrādājuma maksimālu kalpošanas laiku [3, 57, 105]. Mullīta keramikas termiskā trieciena izturība ir atkarīga no materiāla fāžu sastāva, struktūras, kristālu un graudu robežvirsmām, termiskās izplešanās īpašībām, kā arī no temperatūras izmaiņām. Ja keramika sastāv no fāzēm ar dažādiem termiskās izplešanās koeficientiem, tad fāžu nevienmērīgas izplešanās rezultātā rodas iekšējie termiskie spriegumi. Nevienmērīgas temperatūras izmaiņas rezultātā temperatūras gradients arī izraisa iekšējos spriegumus materiālā, pat ja mullīta keramikas materiāls ir homogēns vai satur fāzes ar aptuveni līdzīgiem termiskās izplešanās koeficientiem. Šie spriegumi, pārsniedzot attiecīgu lielumu, ar laiku sagrauj mullīta keramiku [3, 57, 105].

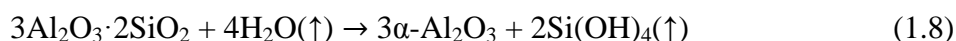
Mullīta keramikas ugunsizturība saistīta ar to, cik stipri izstrādājums deformējas zem pieliktas slodzes paaugstinātās temperatūrās. Deformācija augstās temperatūrās stipri atkarīga no mikrostruktūras īpašībām, tādām kā graudu izmērs un forma, kristāliskās un amorfas fāzes relatīvā tilpuma, amorfas fāzes viskozitātes, porainības [75, 114].

Mullīta keramikas ķīmiskā izturība

Mullīta kristāli parasti ir adatveida formas, kas ir paralēla kristalografiskai *c* asij, un šis virziens saistīts ar struktūru veidojošo AlO_6 oktaedru ķēžu virzienu. Mullīta šķīšanu un koroziju agresīvās vidēs var aptuveni interpretēt kā kristālu augšanas procesam apgrieztu parādību [125, 126, 128]. Mullīta Al^{3+} un Si^{4+} katjoni veido viegli gaistošus nestabilus hidroksīdus un oksihidroksīdus pēc sekojošām reakcijām:



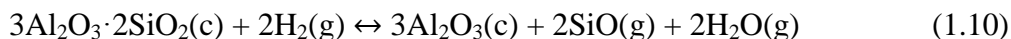
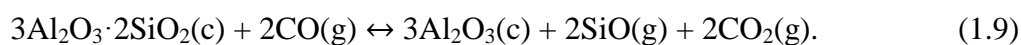
Lietojot mullīta keramiku augstās temperatūrās, ūdens tvaiks var radīt mullīta koroziju, kas var ierobežot mullīta pielietojumu. Zinātniskie pētījumi pierada, kā mullīts stabils pret ūdens tvaika iedarbībai kamēr tvaika daudzums un plūsmas ātrums ir relatīvi mazi. Līdz ar to mullīta sadalīšanos ūdens tvaika klātbūtnē apraksta vispārīgā reakcija:



Savukārt, ja mullīta monokristāls ir pakļauts ūdens tvaiku plūsmai ar masu plūsmu 3 kg/h iedarbībai pietiekami augstās temperatūrās no 300 līdz 1200°C, tad $\text{Si}(\text{OH})_4$ tiek aizvadīts ar tvaika plūsmu, un rezultātā uz mullīta virsmas veidojas diezgan bieza un poraina (līdz 50 μm) α -alumīnija oksīda kārtiņa. Mullīta korozija un ar to saistītā mullīta-alumīnija oksīda transformācija nav tik plaši izpētīta, bet ir konstatēts, ka korozijas pirmais cēlonis ir mullīta struktūras hidroksilēšana [119, 125, 126, 128]. Mullīta polikristāliskiem materiāliem ar stehiometrisko sastāvu: Al_2O_3 – 60 mol% (72 mas.%) un SiO_2 – 40 mol% (28 mas.%) korozija notiek tikai $\text{Si}(\text{OH})_4$ iztvaikošanas dēļ, tādēļ stehiometriskais sastāvs izmainās un materiālā palielinās Al_2O_3 saturs un veidojas α -alumīnija oksīds. Polikristāliskas mullīta keramikas korozija nav izotropisks process, un intensīvāka korozija notiek kristalografiskās *c* ass virzienā, bet perpendikulāri strukturālām ķēdēm $\text{Si}(\text{OH})_4$ iztvaikošana ir ievērojami zemāka [126, 128]. Pēc $\approx 1,5$ st. H_2O tvaika iedarbības uz mullīta keramiku notiek tās

selektīva korozija. Noteikta graudu daļa ir būtiski pakļauta korozijai ar α -alumīnija oksīdu veidošanos uz virsmas, bet uz citiem graudiem korozija gandrīz nenotiek. Ilgstošāka mullīta keramikas apstrāde ar H_2O tvaiku (3st.) izraisa pilnīgu nepārtrauktas alumīnija oksīda plānas kārtas veidošanos uz keramikas virsmas. Parasti pēc mullīta korozijas izveidoti alumīnija oksīda kristāli ir iegareni un veido šķiedrainas tekstūras klasterus, starp kuriem nav mullīta. Izveidoto alumīnija oksīda kristālu blīvums ir lielāks, ja korozijai tika pakļauts polikristāliskais paraugs, un mazāks, ja korozijai tika pakļauts mullīta monokristāls [126, 128].

Mullīta keramikas dekompozīcija un SiO_2 zaudēšana arī notiek paaugstinātās temperatūrās un reducējošā vidē, piemēram, oglekļa oksīda (CO) – temperatūrās no 1000 līdz 1600°C un ūdeņraža gāzes (H_2) klātbūtnē gan 1250°C, gan augstākās temperatūrās 1350–1500°C, kā arī hēlija atmosfērā temperatūrās no 1650 līdz 1800°C. Proporcioniāli izturēšanas laikam un temperatūras palielinājumam samazinās mullīta daudzums, bet veidojas porains α - Al_2O_3 slānis un silīcija monoksīda gāze. Šos procesus paskaidro attiecīgie vienādojumi (1.9) un (1.10). Ir konstatēts, ka šāda korozija, izraisot masas zuduma palielinājumu, pasliktina mullīta keramikas mehāniskās īpašības [53, 167].



Mullīta sadalīšanās mehānisms 1900–2000°C temperatūrās, kas ir augstākas par tā kušanas temperatūru (1830°C), pamatojas uz SiO_2 - Al_2O_3 sistēmas fāžu diagrammas un cietā stāvokļa reakcijām paaugstinātās temperatūrās. Pēc fāžu diagrammas 3/2-tipa mullīts sadalās par α - Al_2O_3 un alumosilikāta kausējumu. Ja 3/2-tipa mullīta paraugus karsē līdz 1950°C, tad veidojas SiO_2 - Al_2O_3 kausējums ar Al_2O_3 saturu 60 mol%. Tad sistēma tiecas veidot līdzsvaru starp gāzveida fāzi (Al_2O_3 gaistošais un SiO_2 gaistošais) un šķidro fāzi (SiO_2 - Al_2O_3 kausējums) [167].

1.4. Mullīta keramikas modificēšana ar metālu oksīdiem

Mullīta keramiku var leģēt ar sārmu metālu oksīdiem, sārmzemju metālu oksīdiem un pārejas metālu oksīdiem. Līdz ar to tiek analizēta leģēšanas ietekme gan uz mullīta keramikas mullitizācijas procesu un fāžu intensitāti, gan tās morfoloģijas un mikrostruktūras attīstību, kā arī tās porainību, sarukumu, mehāniskajām un termiskajām īpašībām [5, 60, 62, 67, 68, 160].

Mullīta keramikas leģēšana ar sārmu metālu oksīdiem.

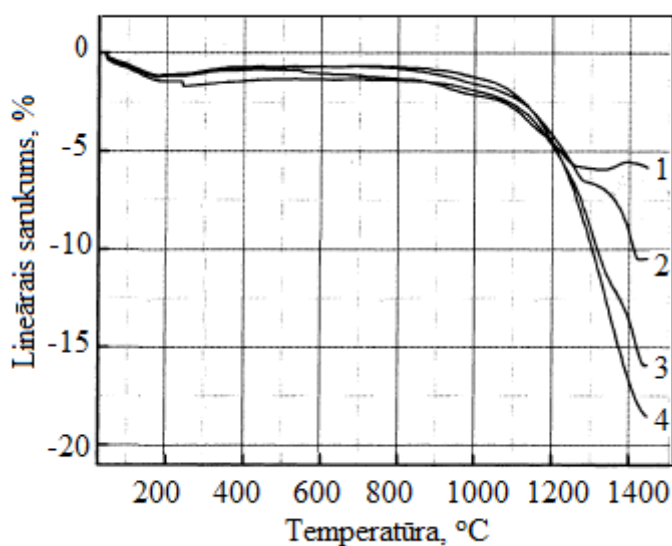
Sārmu metālu oksīdi tādi, kā Li_2O un Na_2O , ir spēcīgi kušņi. Li_2O pievienošana samazina mullīta veidošanās temperatūru, bet palielina stikla fāzes saturu paraugos. Na_2O piedeva ievērojami izmaina materiāla mikrostruktūru, jo rodas stiklveida fāze, kura aptver mullīta un alumīnija oksīda graudu virsmu. Svarīgs ir Na_2O piedevas daudzums. Termiskā trieciena izturība ir labāka, ja Na_2O saturs ir 4 vai 6 mas.%, jo šajā gadījumā uzlabojas materiāla viskozā elastība un radušos termisko spriegumu intensitāte ir mazāka. Sārmu metālu oksīdu pievienošana lielākos daudzumos - $\text{Li}_2\text{O} > 1,2$ mas.% un $\text{Na}_2\text{O} > 6$ mas. %, samazina mehānisko izturību lielā stikla fāzes daudzuma dēļ [11, 101]. Sārmu metālu oksīdu izmantošana porainas keramikas ražošanā nav vēlama, jo negatīvi ietekmē keramikas sarukumu (palielina) un samazina porainību.

Mullīta keramikas leģēšana ar sārmzemju elementu oksīdiem.

Biežāk lietotie mullīta keramikas leģēšanas sārmzemju elementu oksīdi ir MgO , CaO , SrO un BaO . Plašāk tiek pētītas mullīta keramikas īpašību izmaiņas atkarībā tieši no pielietotā MgO daudzuma, jo MgO ir lielāka ietekme uz mullīta veidošanos paraugos nekā CaO gan no samaltiem Al_2O_3 un SiO_2 pulveriem, gan no andaluzīta [104, 108]. Tā tiek secināts, ka mullitizācijas temperatūra samazinās ar MgO daudzuma pieaugumu, īpaši sākot no 1–1,5 mas.% MgO [35, 60, 138]. Korunda - mullīta - špineļa fāžu laukā šķidrā fāze ar zemu kušanas temperatūru veidojas salīdzinoši zemā peritektiskā temperatūrā (1578°C) pateicoties MgO klātbūtnei. Savukārt MgO un CaO pievienošana Al_2O_3 - SiO_2 pazemina sistēmas šķidrās fāzes veidošanās temperatūru, palielina šķidrās fāzes daudzumu, kā arī samazina šķidrās fāzes viskozitāti, kas palielina jonu difūzijas ātrumu. Atdzesēšanas laikā, pateicoties šķidrās fāzes klātbūtnei starp graudu robežām un tā daļējai kristalizācijai, notiek izstieptas formas mullīta kristālu veidošanās jeb anizotropa paātrināta augšana, kuru virsmas ir paralēlas $\{1\ 1\ 0\}$ kristālu plaknēm. Līdz ar to paraugos, kas leģēti ar nelielu MgO daudzumu (0,1– 0,5 mas.%),

novērojama homogēna mikrostruktūra, bet palielinot MgO saturu līdz 5 mas.%, tā kļūst vairāk heterogēna, novērojama iegarenu ar regulārām skaldnēm mullīta kristālu veidošanās, kuru izmēri palielinās, paaugstinot apdedzināšanas temperatūru. Atkarībā no apdedzināšanas temperatūras un MgO daudzuma var palielināt mullīta keramikas lieces un spiedes izturību [104, 108, 138].

Pārējie sārmezņu elementu oksīdi negatīvi ietekmē mullīta fāzes veidošanos, jo mullītizācijas temperatūra pieaug attiecīgi metālu oksīdu izmantošanas secībā: MgO<CaO<SrO<BaO. Pēc apdedzināšanas 1000°C temperatūrā paraugos ar MgO un CaO veidojas kristobalīts, bet paraugos ar SrO un BaO piedevu 1000°C temperatūrā nav kristobalīta, jo šie divi oksīdi kavē kvarca pāreju kristobalītā. Paraugos ar MgO mullīts veidojas jau 1100°C temperatūrā, kamēr ar citiem sārmezņu oksīdiem leģētos sastāvos mullīta vēl nav. Pēc apdedzināšanas 1200°C temperatūrā mullītizācija ir gandrīz pabeigta paraugos ar MgO piedevu, paraugos ar CaO un SrO piedevu mullīta fāze kļūst dominējoša, savukārt paraugos ar BaO tā ir maz izteikta. Paraugos, kas leģēti ar CaO, SrO un BaO, mullīta graudu anizotropija maz izteikta, kristālu adatveida forma nav novērojama [35, 60, 67, 138].



1.12. att. Ar sārmezņu elementu oksīdiem leģētas mullīta keramikas sarukums:
1 – leģēta ar MgO; 2 – leģēta ar CaO; 3 – leģēta ar SrO; 4 – leģēta ar BaO [67]

Pētnieki secina, ka paraugiem, kas leģēti ar sārmezņu elementu oksīdiem MgO, CaO, SrO un BaO, sarukums ir relatīvi mazs un līdz 1200°C līdzīgs ar visām piedevām (1.12. att.). Ja apdedzināšanas temperatūra augstāka par 1200°C, lineārais sarukums ar dažādiem oksīdiem leģētiem paraugiem ievērojami atšķiras. Paraugu sarukumu vismazāk ietekmē leģēšana ar MgO [67]. Paraugu sarukums ir atkarīgs no MgO daudzuma paraugos iedalāms trijos dažādos etapos: pirmais sarukuma etaps apmēram no 900 līdz 1200°C, tad otrais -

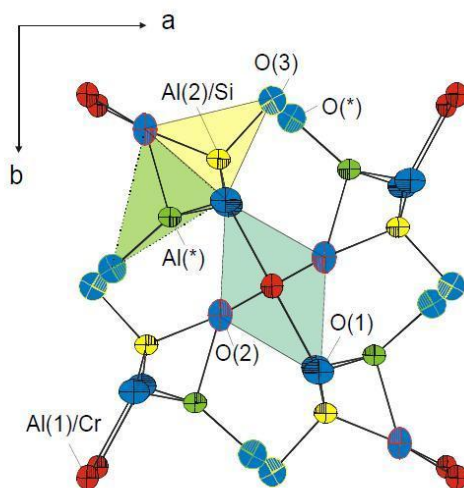
paraugu pašizplešanās, kas sākas pie 1289°C un turpinās līdz 1400°C, trešais ir otrreizējais sarukums 1400–1500°C. Secināts, ka ar MgO daudzuma pieaugumu otrreizējā sarukuma sākuma temperatūra arī samazinās [35, 60, 132]. Legēšana ar MgO palielina kopīgo paraugu sarukumu un tilpuma masu temperatūrās, kas augstākas par 1400°C, bet šajās temperatūras notiek intensīva mullīta veidošanās [60]. Citi sārzmzemju metālu oksīdi (CaO, SrO un BaO) ievērojamāk palielina mullīta keramikas sarukumu. Legēto paraugu blīvums ir lielāks nekā mullīta teorētiskais blīvums un palielinās attiecīgā secībā: MgO<CaO<SrO<BaO. Legēšana ar BaO visvairāk palielina blīvumu, jo pašam BaO ir liels blīvums [67, 138].

Mullīta keramikas legēšana ar pārejas metālu oksīdiem.

Mullīta kristāliskajā struktūrā iespējama ievērojama Al³⁺ jonu aizvietošana. Tie galvenokārt ir pārejas metālu oksīdu TiO₂, V₂O₃, Cr₂O₃, Fe₂O₃ un Ga₂O₃ joni - Ti⁴⁺, V³⁺, Cr³⁺, Fe³⁺ un Ga³⁺, kuri aizvietošanas rezultātā ietekmē mullīta režģa šūnas parametrus. Jonu aizvietošanās jeb šķīdības pakāpe atkarīga no pārejas katjonu rādiusiem un oksidācijas pakāpēm. Pārejas metālu katjoni V³⁺, Cr³⁺, Fe³⁺, Ti⁴⁺, Ti³⁺ un citi ar jonu rādiusu diapazonā no 0,54–0,62Å aizvieto Al³⁺ (0,53Å) AlO₆ oktaedros. Aizvietošana notiek līdz zināmai koncentrācijai. Pārejas metālu oksīdu katjoni, kas nav aizvietojuši Al³⁺ jonus mullīta struktūrā, veido attiecīgo metālu un Al₂O₃ špineļus. Lielāki metālu katjoni, piemēram, Fe²⁺, Ni²⁺, Co²⁺ un Cu²⁺ ar rādiusiem attiecīgi 0,80Å, 0,79Å, 0,78Å un 0,80Å, neiekļaujas mullīta režģī, bet ietekmē mullīta veidošanās ātrumu [68, 87, 109, 118].

Ar TiO₂ un Cr₂O₃ oksīdiem legētas mullīta keramikas struktūras termiskā izplešanās temperatūras diapazonā no 20 līdz 1000°C ir lielāka b ass virzienā, nekā a ass virzienā ($\Delta b > \Delta a$). Ti⁴⁺ jonu ievadīšana ietekmē mullīta struktūru un parādās relatīva izplešanās tendence dažādu kristalografisko asu virzienos $\Delta c > \Delta b > \Delta a$. Tomēr Cr³⁺ jonu ievadīšanas rezultātā termiskās izplešanās izmaiņas ir lielākas b ass nekā c ass virzienā un tad $\Delta b > \Delta c > \Delta a$ (1.13. att.). Līdz ar to mullīta režģis vismazāk izplešas a ass virzienā. Pamatojoties mullīta režģa izplešanās uzvedības temperatūras iedarbības rezultātā, ir secināts, ka nelegēta mullīta un ar pārejas metālu joniem legēta mullīta termiskās izplešanās koeficienta izmaiņa atkarībā no temperatūras ir lineāra. Legēta mullīta paraugiem vidējās izplešanās koeficienta vērtības augstākās temperatūrās ir mazākas nekā tīram mullītam. Ar Ti⁴⁺ jonu koncentrācijas pieaugumu mullītā aksiālā termiskā izplešanās visu asu virzienos palielinās. Cr³⁺ jonu koncentrācija būtiski neietekmē aksiālo izplešanos salīdzinājumā ar nelegēto mullītu [123, 128].

Pētnieki secina, ka Cr^{3+} daudzuma maksimālākā un efektīvākā iekļaušana mullīta struktūrā ir atkarīga no mullīta iegūšanas metodes, un līdz ar to leģēšanai pielietota Cr_2O_3 daudzums variējas no ≈ 8 [148, 160] līdz 15,9 mas.% [123]. Cr^{3+} un Fe^{3+} jonu koncentrācijas pieauguma rezultātā elementāršūnas aksiālā izplešanās samazinās visu asu virzienos. Al^{3+} jonu aizvietošana ar lielākiem Cr^{3+} un Fe^{3+} joniem mullīta struktūrā darbojas kā iekšējus spriegumus izraisošs faktors, jo mullīta režģa šūnas parametri lineāri pieaug, palielinoties pievienotajam Cr_2O_3 daudzumam. Ar Cr_2O_3 leģētam mullītam visvairāk palielinās c, tad a un b režģa parametri (attiecīgi $\Delta c/c=0,089\%$, $\Delta a/a=0,061\%$ un $\Delta b/b=0,045\%$ uz molu Cr_2O_3). Rezultātā jauni spriegumi darbojas pret tālāku izplešanos ar temperatūras pieaugumu [123, 128]. Cr^{3+} saturs paraugos veicina progresīvu kristālu poligonizāciju jeb kristālu sadalīšanos subgraudos dislokāciju slīdēšanas un pārvietošanas rezultātā un ietekmē mullīta graudu augšanu. Leģēšana ar Cr_2O_3 arī samazina stikla fāzes daudzumu starp graudu robežvirsmām. Al^{3+} aizvietošana ar Cr^{3+} sekmē Al^{3+} reakciju ar amorfo fāzi un attiecīgu jaunu mullīta kristālu veidošanos, kā arī stimulē jau esošo kristālu augšanu [160]. Kad Cr_2O_3 daudzums pārsniedz augstāk minētos daudzumus, tad reaģējot ar Al_2O_3 , veidojās vēl otrā špineļa fāze $(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$ [109, 148].



1.13. att. Ar Cr^{3+} joniem leģēta mullīta struktūra [167]

Leģēšana ar V_2O_5 palielina mullīta režģa šūnas parametrus, jo vanādijs katjoni ar lielāku rādiusu, attiecīgi V^{3+} ($0,74\text{Å}$) un V^{4+} ($0,63\text{Å}$), aizvieto alumīnija katjonu ar mazāku rādiusu Al^{3+} ($0,53\text{Å}$) [82]. 2–4 mas. % V_2O_5 pievienošana pazemina sintēzes temperatūru par 50°C un palielina mullīta daudzumu, jo V_2O_5 sekmē šķidrās fāzes veidošanos, jo V_2O_5 ir zema kušanas temperatūra (690°C). Līdz ar to V_2O_5 daudzuma palielināšana samazina mullīta keramikas porainību, uzlabo saķepšanu. Pieaug leģētās mullīta keramikas mehāniskā izturība,

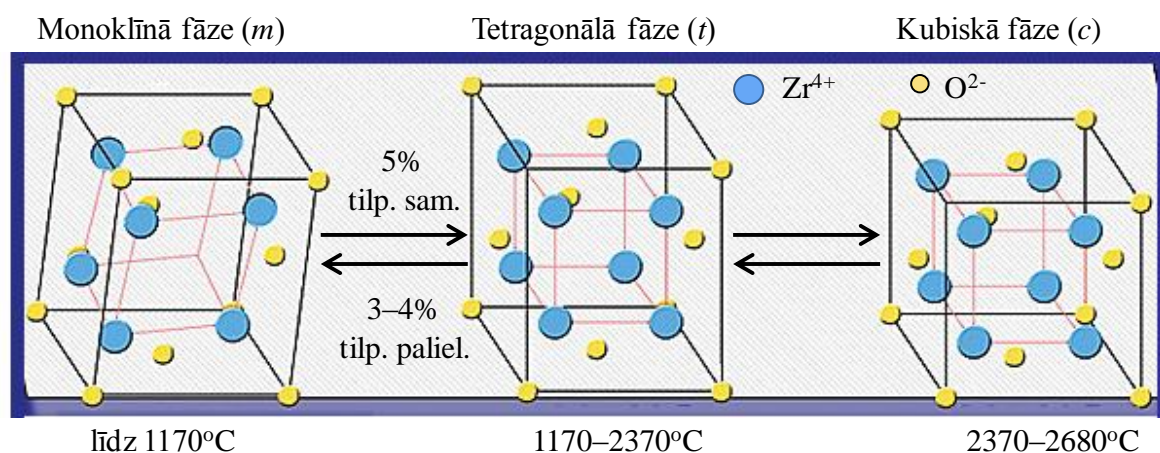
un pieaug arī keramikas tilpuma masa. V_2O_5 piedeva palielina mullīta kristālu garumu un to malu attiecība ir 6 pēc apdedzināšanas 1500°C temperatūrā [82].

Literatūras avotos arī analizēta mullīta leģēšana ar Fe_2O_3 , CoO un NiO . Ar Fe_2O_3 piedevas izmantošanu mullīta veidošanās temperatūra ir līdzīga nelegētiem paraugiem no Al_2O_3 un SiO_2 pulveriem, un mullīta fāzes relatīvs minimums novērojams jau pēc 1000°C (4 stundas) [68]. Savukārt CoO un NiO klātbūtne inhibē mullīta veidošanos. Līdz ar to mullītizācijas sākuma temperatūra paaugstinās atkarībā no leģējošās piedevas šādā secībā: $\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{CoO} > \text{NiO}$. Šādā secībā palielinās arī mullīta kristālu izmēri. Ar CoO leģētiem paraugiem mullīta „ūsas” jeb kristāli ir lielāki nekā paraugos, kas leģēti ar Fe_2O_3 un NiO . Tas izskaidrojams ar dažādu nukleācijas mehānismu dažādos izejvielu maisījumos. Turklāt ar CoO leģēto paraugu matrica sastāv no sīkiem mullīta kristāliem, starp kuriem atrodas lieli kristāli, jo mullīta nukleācija notiek divos etapos. Lielie mullīta kristāli veidojas no primāriem dīgļiem, bet sīkie kristāli no otrreizējiem dīgļiem. Paraugos ar Fe_2O_3 un NiO piedevu mullīta kristāli ir vienādi [58, 68, 76, 87].

Vairāki autori analizē arī itrija, lantāna un cērija oksīdu (Y_2O_3 , La_2O_3 un CeO_2) pievienošanu Al_2O_3 un SiO_2 maisījumam. Y un La metāli ir periodiskās sistēmas vienā grupā, bet lantāns un cerijs ir pirmie divi lantanoīdu grupas elementi. Visi trīs oksīdi pozitīvi ietekmē mullītizācijas procesu, bet palielina keramikas blīvumu. Atkarībā no Y_2O_3 , La_2O_3 un CeO_2 daudzumiem samazinās šķidrās fāzes (kausējuma) viskozitāte, un alumīnija oksīda daļiņas ātrāk šķīst šajā kausējumā, piesātina silikātu kausējumu, un mullīta kristālu nukleācija izejvielu šķīšanas - izgulsnēšanās procesa rezultātā notiek ļoti īsā laikā [70, 112, 136, 139]. Šādā veidā mullīts veidojas apdedzinot jau 1200°C temperatūrā, kas nozīmē to, ka mullīta veidošanās temperatūra samazinās par 100°C [70, 136]. Pieaugot Y_2O_3 daudzumam, mullītizācija notiek ātrāk. Leģējot ar nelielu La_2O_3 daudzumu, apdedzinot 1200°C temperatūrā, mullīts tikai sāk veidoties ļoti mazos daudzumos, bet Al_2O_3 un kristobalīts vēl ir galvenās fāzes. Mullītizācija pabeidzas apdedzinot $\approx 1240\text{--}1300^\circ\text{C}$ temperatūrā, kas ir tuva $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ eitektikas punkta temperatūrai un pēc literatūras datiem vienāda ar $1230^\circ\text{C} \pm 30^\circ\text{C}$ (*Kolitsch u.c.*) vai $1380^\circ\text{C} \pm 30^\circ\text{C}$ (*Murakami un Yamamoto*) [62, 112]. Gandrīz tīru mullītu var iegūt, palielinot La_2O_3 daudzumu no 5 līdz 20 mas.% un apdedzinot tikai 1200°C temperatūrā. Mullīta veidošanās atkarībā no La_2O_3 daudzuma ir lielāka, nekā no Y_2O_3 daudzuma [70, 112]. La_2O_3 pievienošana stiprāk ietekmē paraugu saķepšanu nekā Y_2O_3 un CeO_2 [70]. Ja izmantoto Y_2O_3 un CeO_2 daudzums pieaug divreiz, tad saķepšanas temperatūra samazinās apmēram par $10\text{--}15^\circ\text{C}$. Paraugiem ar ≈ 20 mas.% Y_2O_3 un CeO_2 saķepšanas temperatūras ir attiecīgi 1360°C un 1331°C , un maksimālais sarukums attiecīgi ir 12 un 13%

[70], jo saķepšanas temperatūras maksimums ir ļoti tuvs $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ eitektikas punkta temperatūrai ($1371^{\circ}C \pm 5^{\circ}C$) [136, 137]. Tātad saķepšana ir saistīta ar šķidrās fāzes veidošanos karsēšanas laikā, un tā aizpilda tukšumus un poras starp mullīta graudiem. [136, 137]. Līdzīgs process notiek arī leģēšanas gadījumā ar CeO_2 . Mullīta keramikas leģēšana ar Y_2O_3 , La_2O_3 un CeO_2 sekmē mullīta kristālu adatveida augšanu, kuri savukārt veido heterogēnu struktūru, kā arī oksīdi sekmē keramikas saķepšanu, kas kopumā uzlabo šādas keramikas lieces izturību [62, 70, 137, 139].

Vairāki zinātnieki pēta gan stabilizētā, gan nestabilizētā ZrO_2 ietekmi uz mullīta keramiku un tās īpašībām. Paša ZrO_2 kušanas temperatūra ir $2680^{\circ}C$, tam ir laba pretestība termiskajam triecienam, zems termiskās izplešanās koeficients ($5,3 \cdot 10^{-6}C$), zems siltuma vadītspējas koeficients ($4,0 W/mK$ $1400^{\circ}C$), $Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$ sistēmā stikla fāze sāk veidoties 1750 līdz $1850^{\circ}C$ temperatūrās, kas ir augstākas nekā, piemēram, Li_2O , Na_2O un MgO , gadījumā. Līdz ar to ZrO_2 izmantošana kā leģējošo piedevu mullīta keramikas īpašību modificēšanai ir populāra pētnieku vidē [5, 172]. Savukārt nestabilizētais cirkonija oksīds pastāv trīs kristāliskās polimorfās modifikācijās: monoklīnā (*m*), tetragonālā (*t*) un kubiskā (*c*) fāze. Karsējot cirkonija oksīdu, tas iziet fāžu transformācijas procesus (1.14. att.), kas attiecīgi izsauc tilpuma samazināšanu vai palielinājumu [5, 65, 92, 172].



1.14. att. ZrO_2 polimorfās modifikācijas un to stabilitātes apgabali [43]

Lai novērstu ZrO_2 polimorfās modifikācijas, izmanto cirkonija oksīda ZrO_2 stabilizāciju ar CaO , Y_2O_3 vai MgO . Stabilizācija atkarīga no stabilizatora veida un daudzuma, no tā, vai ZrO_2 ir pilnīgi stabilizēts vai daļēji, kā arī no citiem piemaisījumiem. Ar CaO un Y_2O_3 stabilizēti cirkonija oksīdi ir mazāk pakļauti destabilizācijai nekā tie, kas stabilizēti ar MgO [29, 43].

Pēc literatūras datiem mullīta keramikas tilpuma masa pieaug ar ZrO_2 izmantota daudzuma pieaugumu, kā arī pieaug termiskā triecienu izturība, bet pretēji samazinās mullīta kristālu garums, jo ZrO_2 klātbūtne ir kā mullītu kristālu augšanas kavējošais aģents. Palielinot ZrO_2 saturu līdz 20 mas.% ZrO_2 – Al_2O_3 – SiO_2 sistēmā veidojas eitektikas un zemas temperatūras kausējums [65, 162].

Leģēšana ar pārejas metālu oksīdiem ietekmē arī mullīta kristālu veidošanās ātrumu un to morfoloģiju. Mullīta „ūsu” veidošanās ir ļoti vēlama, jo tās uzlabo keramikas mehāniskās īpašības. WO_3 pievienošana Al_2O_3 un SiO_2 maisījumam arī veicina mullīta veidošanos. Ja WO_3 daudzumi ir 2,8, 5,8 un 12 mas.%, tad no DTA līknēm eksotermiskie maksimumi attiecīgi $951^\circ C$, $912^\circ C$ un $835^\circ C$ temperatūrās atbilst mullīta fāzes veidošanai. No literatūras datiem zināms, ka paraugos ar 2,8 mas.% WO_3 mullīts veidojas pēc apdedzināšanas $1000^\circ C$ (izturēšana 4 stundas), bet dominējošās fāzes paliek Al_2O_3 un SiO_2 . Savukārt mullīts ir dominējošā fāze jau pēc apdedzināšanas $1100^\circ C$ temperatūrā, bet praktiski vienīgā fāze tas kļūst pēc apdedzināšanas $1200^\circ C$ temperatūrā. Palielinot WO_3 daudzumu (5,8 un 12 mas.% WO_3) iespējams samazināt apdedzināšanas temperatūru un sasniegt mullīta fāzes dominanci. Mullīta „ūsas” labāk veidojas augstākā temperatūrā. Mullīta „ūsas”, kas veidojas temperatūrās virs $1100^\circ C$, ir ļoti tievas, un to diametrs pieaug, paaugstinot apdedzināšanas temperatūru. Tas nozīmē, ka mullīta kristāli aug uz sīkāko kristālu rēķina, un to augšana beidzas pēc 1300 – $1400^\circ C$. Turklāt mullīta kristāli kļūst īsāki un to diametrs palielinās, palielinoties WO_3 daudzumam. Tāda aina ir novērojama gan pēc apdedzināšanas $1100^\circ C$, gan $1400^\circ C$ temperatūrās [69]. *Kong* un *Huang* pieņem, ka WO_3 piedeva ir kā heterogēnie kristālu dīgļu centri, kuros mullīta nukleācija sākas zemākās temperatūrās, līdz ar to pazeminās arī mullītizācijas temperatūra. Mullīta dīgļu skaita palielinājums veicina īsu „ūsu” veidošanos [1, 69, 147].

Leģētās mullīta keramikas apdedzināšanas temperatūras un izturēšanas laika izvēle atkarīga no izmantoto metālu oksīdu īpašībām, piem., sublimācijas un kušanas temperatūras, to daudzuma un attiecīgo MeO – Al_2O_3 – SiO_2 trīskomponentu sistēmas īpašībām, piem., fāžu veidošanās un eitektikas temperatūras.

SECINĀJUMI PAR LITERATŪRAS APSKATU

Literatūrā plaši tiek analizēta ugunsizturīgā keramika, kuras galvenā kristāliskā fāze ir mullīts, kuras stehiometriskais sastāvs atbilst formulai: $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (3:2 mullīts). Neskatoties uz to, ka mullīta keramika pazīstama jau no viduslaikiem, porainai mullīta keramikai ir svarīga nozīme, un tās pielietojums vēl arvien palielinās.

Keramikas izgatavošanas paņēmieni un sintēzes apstākļi ietekmē tās īpašības, fāžu veidu un to daudzumu keramikā. Porainas mullīta keramikas īpašības atkarīgas no vairākiem faktoriem: mullīta fāzes daudzums keramikā, citu fāžu klātbūtne, to veida un daudzuma, kristālu izmēriem un savstarpējā novietojuma, porainības un poru veida. Savukārt mullīta fāzes veidošanās apstākļi un sākuma temperatūra galvenokārt atkarīgi no Al_2O_3 un SiO_2 saturošu izejvielu veida, to daļiņu izmēra un leģējošo piedevu veida.

Senākais porainas mullīta keramikas iegūšanas veids ir izdegošu piedevu metode. Pēc tam parādījušies arī citi paņēmieni, piem., augsti porainas polimēru matricas piesūcināšana ar mullīta izejvielu suspensiju. Katra no metodēm ļauj iegūt porainu mullīta keramiku ar stipri atšķirīgām īpašībām un pielietojumu. Pēdējo 10 gadu laikā populāra kļuva uzputošanas metode vai poru veidošanās ķīmiskas reakcijas ceļā.

Dažāda veida metālu oksīdu piedevu izmantošana mullīta keramikas leģēšanai ļauj secināt, ka sārmu metālu oksīdi, tādi kā Li_2O un Na_2O pazemina mullīta fāzes veidošanās temperatūru, jo $\text{MeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_3$ sistēmā relatīvi pazeminātā temperatūrā rodas šķidrā fāze, kas veicina mullīta kristālu dīgļu veidošanos. Rezultātā samazinās keramikas mehāniskā izturība un porainība. Izmantojot par leģējošām piedevām sārmzemju elementu oksīdus, mullītizācijas sākuma temperatūra pieaug metālu oksīdu izmantošanas secībā $\text{MgO} < \text{CaO} < \text{SrO} < \text{BaO}$.

Izmantojot mullīta keramikas leģēšanai pārejas metālu oksīdus, atkarībā no attiecīgo metālu jonu rādiusiem un oksidācijas pakāpēm iespējama to iekļaušanās mullīta struktūrā aizvietojo Al^{3+} jonus AlO_6 oktaedros, t.i., tie ietekmē mullīta kristāliskā režģa šūnas parametrus un īpašības. Pārejas metālu oksīdu jonu efektīvākā iekļaušana mullīta struktūrā arī ir atkarīga no mullīta iegūšanas metodes un no apdedzināšanas temperatūras. Metālu joni ar lielāku rādiusu neiekļaujas mullīta kristāliskajā režģī, bet ietekmē mullīta veidošanās ātrumu un temperatūru.

Literatūrā galvenokārt apskatīta blīvas mullīta keramikas (blīvums 95–99% no teorētiskā) leģēšana ar metālu oksīdiem. Salīdzinoši maz ir pētījumu par dažādu metālu oksīdu piedevu ietekmi uz porainas keramikas struktūru un īpašībām, tādām kā porainības izmaiņas, termiskās un mehāniskās īpašības.

2. METODISKĀ DAĻA

2.1. Izejvielu specifikācija un paraugu sastāvi

Izmantotās izejvielas

Materiālu paraugu izgatavošanai izmantotas komerciāli pieejamas izejvielas, kuru specifikācija dota 2.1. tabulā. Tiek izmantoti *NABALOX*[®] sērijas divu veidu alumīnija oksīdi: α -Al₂O₃ *NO 725* un γ -Al₂O₃ *NO 201*, kurus ražo vācu firma *Nabaltec AG*. *NABALOX*[®] alumīnija oksīdus izmanto galvenokārt keramikas un ugunsizturīgo materiālu ražošanā, kurus izmanto katalizatoros, pulēšanas un slīpēšanas iekārtās, automašīnu detaļās [80, 107, 175]. Kalcinēšanas process nosaka α -Al₂O₃ saturu, primāro kristālu struktūru, izmērus un morfoloģiju. Katras alumīnija oksīda markas īpašības nodrošina malšana, sijāšana, granulācija un klasificēšana pēc frakcijām. *NABALOX*[®] alumīnija oksīdiem ir zināmas priekšrocības: zema saķepšanas temperatūra, plats saķepšanas diapazons, izmantojamības iespēja dažādos veidošanas nosacījumos [97]. Kaolīnu *MEKA* ražo Vācijas firma *Amberger Kaolinwerke*, kura nodrošina mālu rūpniecisko ieguvu un bagātināšanu. Kaolīna mineraloģiskais sastāvs: kaolinīts - 72%, kvarcs - 21%, illīts un montmorillonīts - 7% [6, 32]. Kā leģējošās vielas tiek izmantoti divi pārejas metālu oksīdi: ar 10 mas.% MgO pusstabilizēts ZrO₂ (tālāk tekstā ZrO₂) un WO₃, kā arī sārmezemju oksīds – MgO. Al pasta izmantota poru veidošanos ķīmiskās reakcijas rezultātā.

Izmantojamo izejvielu specifikācija

Parametrs	Mērvienība	Izejviela							
		NO 725 α -Al ₂ O ₃	NO 201 γ -Al ₂ O ₃	Kaolīns	SiO ₂ amorfs	ZrO ₂	WO ₃	MgO	Al pasta
Ražotais		NABALOX [®] , Nabaltec, Vācija		МЕКА, Amberger Kaolinwerke, Vācija	Реахим, Криevija	Raushert, Vācija	Реахим, Криevija	Реахим, Криevija	„Aquapor-9008”, Schlenk, Metallpulver GmbH & Co, Vācija
Al ₂ O ₃	[%]	99,8	99,5	56,0					Al – 70±2%, pārējais dietilēnglikols
SiO ₂	[%]	0,03	0,02	31,5	99,5				
Na ₂ O	[%]	0,1	0,3	0,02					
Fe ₂ O ₃	[%]	0,03	0,03	0,32					
ZrO ₂	[%]					99,0			
WO ₃	[%]						99,0		
MgO	[%]							99,0	
Īpatnējā virsma (BET)	[m ² /g]	2	75						
α -Al ₂ O ₃ daudzums	[%]	98	< 5						
Vidējais graudu (daļiņu izmērs (d ₅₀))	[μ m]	2	80	1,5	6,9	0,9	7	0,9	12
Primāro kristālu izmērs	[μ m]	2	0,5						
Frakcija < 45 μ m	[%]	-	15	0,50					
Frakcija < 2 μ m	[%]	-	-	58					
Īpatnējais svars	[g/cm ³]	3,9	3,6	0,8					1,8 g/cm ³
Tilpuma masa	[kg/m ³]	850	850	-					

Paraugu sastāvi

Izgatavotās keramikas sastāvi parādīti 2.2. tabulā. Eksperimentālā darba gaitā izgatavotas divas paraugu sērijas. Pirmajā sērijā paraugu izgatavošanai kopā ar Al_2O_3 un SiO_2 tiek izmantots kaolīns. Kaolīna satura palielināšana veikta uz Al_2O_3 un SiO_2 kopīgā daudzuma samazināšanas rēķina. Kaolīna daudzums ir 10, 20 un 30 mas.%, attiecīgi Al_2O_3 un SiO_2 daudzums 90, 80 un 70 mas.%. Otrajā sērijā pēc pirmās sērijas rezultātiem paraugu sastāvs ar 30 mas.% kaolīna tiek leģēts ar metālu oksīdiem - ZrO_2 , WO_3 un MgO , kuru daudzums visos gadījumos ir 5 mas.%. Visos paraugu sastāvos komerciālo Al_2O_3 un SiO_2 attiecība ir 2,57:1, kas atbilst mullīta stehiometriskajam sastāvam ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) ar $\text{Al}_2\text{O}_3 = 72$ mas.% un $\text{SiO}_2 = 28$ mas.%. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ un $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ savstarpējā attiecība ir 1:3, kas nepieciešams pH vērtības nodrošināšanai [142]. Al pastas daudzums ir 0,18 mas.%. Pirmās sērijas paraugi tiek apdedzināti trijās temperatūrās: 1650°C, 1700°C un 1750°C. Otrās sērijas paraugu apdedzināšanas temperatūras ir 1200 līdz 1650°C intervālā un atkarīgas no modificēšanai izmantoto metālu oksīdu individuālajām īpašībām un MeO- Al_2O_3 - SiO_2 trīskomponentu sistēmas sastāvu kušanas temperatūrām. Attiecīgo sastāvu paraugu apdedzināšanas temperatūras parādītas 2.2. tabulā.

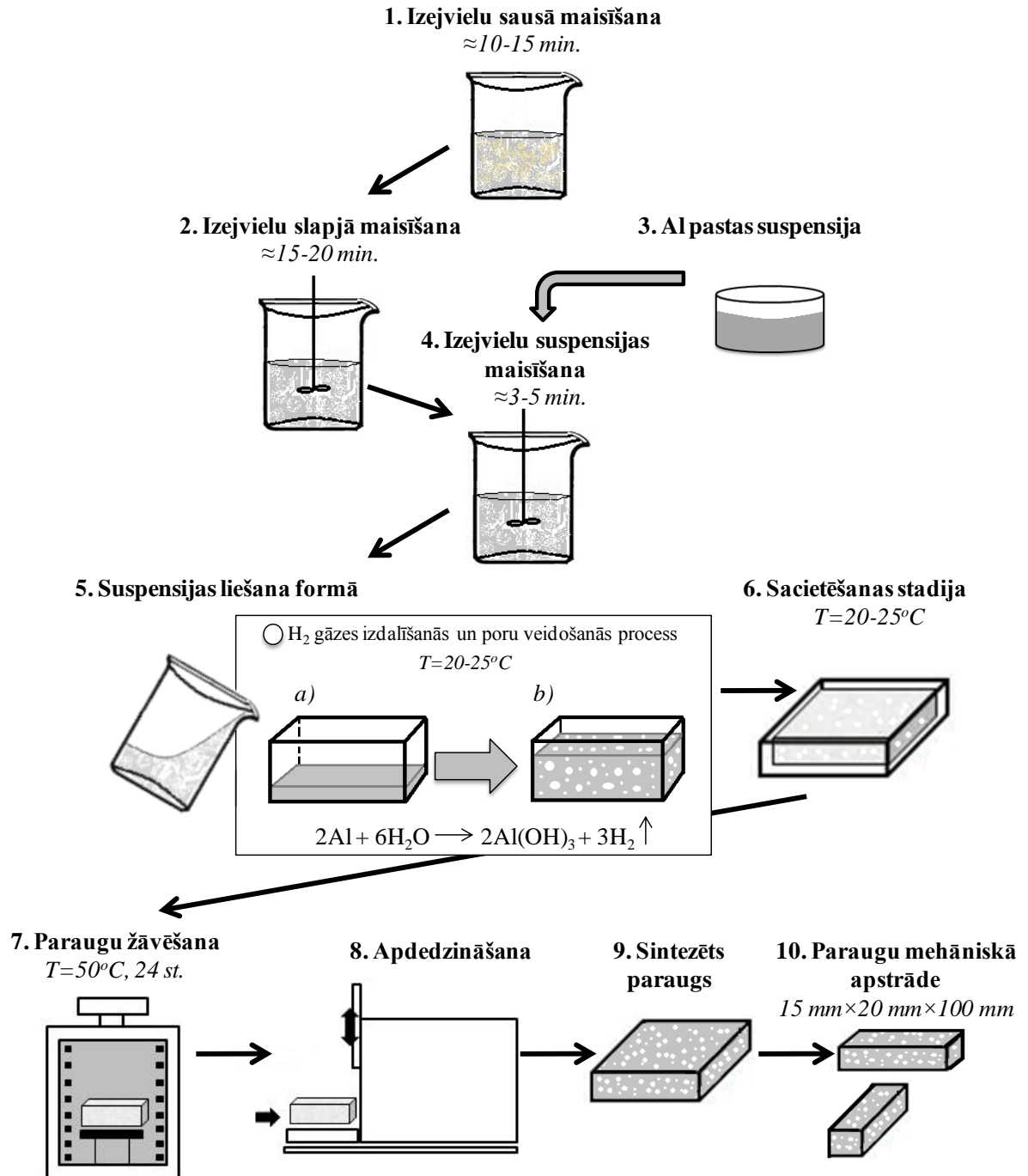
2.2. tabula

Pētāmo paraugu sastāvi

	Paraugu 1. sērija			Paraugu 2. sērija		
	Paraugu nosaukums					
	<i>Neleģēti paraugi</i>			<i>Leģēti paraugi</i>		
	10K	20K	30K	ar ZrO_2	ar WO_3	ar MgO
Izejvielu saturs, mas.%	Kaolīna/Al_2O_3+SiO_2 attiecība, masas daļas					
	1/9	2/8	3/7	3/7	3/7	3/7
Kaolīns	10	20	30	30	30	30
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	16,2	14,4	12,6	12,6	12,6	12,6
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	48,6	43,2	37,8	37,8	37,8	37,8
SiO_2	25,2	22,4	19,6	19,6	19,6	19,6
ZrO_2	-	-	-	5	-	-
WO_3	-	-	-	-	5	-
MgO	-	-	-	-	-	5
Al pasta	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18
Destilēts ūdens	40	40	40	40	38	115
Apdedzināšanas temperatūra, °C	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

2.2. Paraugu izgatavošana

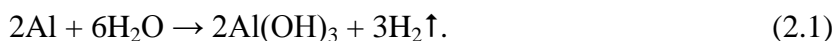
Poraina mullīta keramika iegūta ar suspensijas liešanas metodes palīdzību no pulvera izejvielām. Sastāvu paraugu iegūšanas shēmu var redzēt 2.1.attēlā.



2.1. Sastāvu paraugu veidošanās shēma

Masas sagatavošanas procesa sākuma stadijā kaolīnu, alumīnija oksīdus un SiO₂, kā arī attiecīgas piedevas – metālu oksīdus samaisa sausā veidā. Pēc tam sausam maisījumam pakāpeniski pievieno destilēto ūdeni un iegūto suspensiju samaisa ar mehānisko maisītāju. Kaolīnu izmanto kā saistvielu, lai veidotu Al₂O₃ un SiO₂ pulveru stabilu suspensiju, un arī kā Al₂O₃ un SiO₂ papildus izejvielu. Trešajā posmā atsevišķi sagatavo Al pastas un 10 ml destilēta ūdens suspensiju, kuru pievieno pamatizejvielu suspensijai. Kopīgais ūdens daudzums suspensijā ir 38–40 mas.%. Pēc Al pastas suspensijas pievienošanas visu suspensiju maisa apmērām 5 minūtes (4. posms). Rezultātā iegūtai suspensijai jābūt homogēnai un viegli lejamai poliuretāna formā ar izmēriem 162x110x70 mm (5. posms).

Poru veidošanās procesu var novērot jau apmērām pēc 5–15 minūtēm alumīnija reakcijas rezultātā ar destilēto ūdeni istabas temperatūrā, 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. Izžāvēti paraugi jeb jēlizstrādājumi tiek apdedzināti attiecīgajā temperatūrā (skat.2.2.tabulu) ar temperatūras celšanas ātrumu 250°C/h un izturēšanu šajā temperatūrā 1 stundu.

Sintezēto porainas mullīta keramikas plākšņu izmēri pēc apdedzināšanas ir 160x100x20 mm. Plāksnes tiek nosvērtas un aprēķināts apdedzināšanas sarukums, un tās tiek sazāģētas 150x20x20 mm stienīšos, lai veiktu attiecīgas testēšanas un pārbaudes.

2.3. Izmantotās pārbaudes iekārtas un testēšanas metodes

Rentgendifraktometrija

Sintezētās keramikas mineraloģiskais sastāvs noteikts ar rentgenstaru difraktometra „*Rigaku Ultima+*” (kompānija *Rigaku*, Japāna) palīdzību. Rentgena fāžu analīzei izmantoti sekojošie difraktometra parametri: $CuK\alpha_1$ starojums ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$), grafitā monohromators, spriegums rentgenstaru caurulē - 30 kV, strāvas stiprums 20 mA, soļa lielums 0,01–0,03° (2θ), filmēšanas diapazons 5–70° (2θ), goniometra griešanās ātrums – 2°/minūtē. Rentgendifraktometrijas jutība atkarīga no rentgenstaru difraktometra darba režīma, kā arī no analīzei sagatavotu paraugu pulveru kvalitātes, no kristālu izmēriem un defektiem kristālā. Vielu identificēšanai to daudzumam materiālā jābūt ne mazākam par 3–5%, paraugu pulveru daļiņu izmērs ne lielāks par 5–10 μm . Lai novērstu režģa defektu un spriegumu rašanu kristālos, paraugi tiek smalcināti manuāli, neizmantojot lielas enerģijas smalcinātājus. Pulvera paraugi tika novietoti vienmērīgi, bez kādas orientācijas un precīzi centrēti uz goniometra, tā virsma bija relatīvi gluda, bez izteikta reljefa. Šo nosacījumu ievērošana nodrošina fāžu noteikšanas precizitāti, novērš intensitātes zudumus. Identificēšana tika uzskatīta par drošu, ja rentgenogrammā tika novērotas ne mazāk kā trīs visintensīvākās difrakcijas maksimumi [29, 30, 111, 154].

Enerģijas dispersijas spektroskopija

Rentgenstaru enerģijas dispersijas spektroskopijas (EDS) metode tika veikta, lai noteiktu paraugu sastāvā esošos elementus, kā arī analizējot attiecīgus rentgenstarojuma emisijas spektrus un to savstarpējo attiecību, noteikt materiāla pētāmā apgabala iespējamo fāžu analīzi. Šādai analīzei izmantots rentgenstaru fluorescences spektrometrs *TEAMTM Integrated EDS* ar *Apollo X SDD*. Ar šādas metodes palīdzību tiek veikta tā saucamā, punktu analīze, kura ļauj ātri un viegli analizēt izvēlētos liela parauga individuālus un vairākus mazus apgabalus (ieslēgumus, kristālus u.c.). Analizētā apgabala minimālais laukums ir ar diametru vienādu $\approx 0,5 \mu\text{m}$. Savukārt pētīšanas gaitā ir iespēja atzīmēt atsevišķo individuālo apgabalu ar nevienmērīgu kontūru, un kuru laukums var būt lielāks par $0,5 \mu\text{m}$. Tāpat šāda metode nodrošina noteikta materiāla apgabala nepārtraukto analīzi, notiek tā saucamā kartografēšana, kuras rezultātā gan elementu izplatīšana, gan fāžu sastāva sadalījums parādīts kā krāsains shematisks attēlojums, kas palīdz secināt par ķīmisko elementu sadalījumu, materiāla fāžu un struktūras īpatnībām un niansēm [15, 49, 83].

Diferenciālā termiskā analīze (DTA) un termogravimetrija (TG)

Lai identificētu procesus, kas notiek paraugu apdedzināšanas laikā, izmantota diferenciāli termiskā analīze (DTA) un termogravimetrija (TG), kuru noteikšanai savukārt pielietots derivatogrāfs „*SETSYS Evolution TGA-DTA/TMA SETARAM*” temperatūrām līdz 1750°C. Testēšanai izmantoti izžāvēti un smalki saberzti pulveri, kuri paņemti no neapdedzināta keramikas jēlizstrādājuma. Derivatogrammas uzņemtas un analizētas temperatūru diapazonā no 25 līdz 1300°C ar karsēšanas ātrumu 7,5°C/min. Analizējot derivatogrammas, noteikts siltuma daudzums, kurš izdalījies vai patērēts analīzes laikā, kas saistīts ar eksotermiskajiem vai endotermiskajiem procesiem, tai skaitā ar fāžu pāreju karsēšanas laikā, dehidratāciju un sadalīšanos [15, 133, 134].

Tilpuma masas, šķietamās porainības un ūdens uzsūces noteikšana

Paraugu šķietamais blīvums un šķietamā porainība, kā arī ūdens uzsūce tika noteikta ar hidrostatiskās svēršanas metodi paraugus piesūcinot ar ūdeni saskaņā ar Eiropas standartu EN623-2 [84].

Šķietamais blīvums $\rho_{\text{šk}}$ aprēķināts pēc formulas:

$$\rho = [m_1 / (m_3 - m_2)] \cdot \rho_{\text{ūd}} \quad (2.2)$$

Šķietamā porainība Π aprēķināta pēc formulas:

$$\Pi = (m_3 - m_1) / (m_3 - m_2) \cdot 100 \quad (2.3)$$

Ūdens uzsūce W aprēķināta pēc formulas:

$$W = [(m_3 - m_1) / m_1] \cdot 100, \quad (2.4)$$

kur $\rho_{\text{šk}}$ – materiāla šķietamais blīvums, g/cm³;

Π – materiāla porainība, %;

m_1 – sausa parauga masa gaisā, g;

m_2 – ar ūdeni piesātinātā parauga masa ūdenī, g;

m_3 – ar ūdeni piesātinātā parauga masa gaisā, g;

$\rho_{\text{ūd}}$ – ūdens blīvums 20°C temperatūrā, (0,99823 g/cm³) [28].

Skenējošā elektronu mikroskopija

Sintezēto paraugu mikrostruktūras pētījumiem izmantota augstas izšķirtspējas skenējošā elektronu mikroskopija (SEM). SEM izmanto informācijas ieguvei par cietas vielas kristāliskās un stikla fāzes klātbūtni, kristālu formu un relatīvo izmēru, kristālu

sakārtojumu un to robežvirsmām. Kopumā darbā gaitā tika izmantoti vairākas SEM iekārtas, kuras apkopotas 2.3. tabulā [56, 155, 156, 157].

2.3. tabula

SEM iekārtas un to galveni raksturlielumi

	Ražotājs	Izcelsmes valsts	Modelis	Maksimālā izšķirtspēja, nm	Maksimālā jauda, kV	Maksimālais palielinājums, reizes
1.	Hitachi	Japāna	TM3000	30	15	$3,0 \cdot 10^4$
2.	Hitachi	Japāna	S4800	1	15	$8,0 \cdot 10^5$
3.	FEI	Nīderlande	Nova NanoSEM 650	0,8	15	$1,0 \cdot 10^6$

Mehānisko īpašību noteikšana ar sagraujošo metožu palīdzību

Keramikas paraugu mehāniskās īpašības noteiktas ar RTU Polimēru materiālu institūta universālo materiālu deformatīvo īpašību pārbaudes iekārtu „Zwick ProLine BDO-FB020TN”, Vācija. Materiālu izturību un elastības moduli lieces deformācijas gadījumā nosaka ar trīs punktu lieces metodes palīdzību pēc EN 658-3:2003 standarta [85]. Uz diviem atbalsta punktiem tiek novietots parauga stienītis un slogota tā vidusdaļa, līdz ar to veidojas trīspunktu slogošana. Standarta testēšanas iekārtas slodzes uzgalis spiež uz paraugu ar konstantu ātrumu 1 mm/min [160]. Taisnstūra šķērsriezuma paraugu gadījumā to garākai malai jābūt perpendikulārai atbalsta un slodzes pielikšanas punktiem.

Sagraušanas spriegumu σ_s (N/mm², MPa) lieces izturības gadījumā aprēķina pēc formulas:

$$\sigma_s = \frac{3FL}{2bh^2}, \quad (2.5)$$

kur F – sagraušanas spēks, N;

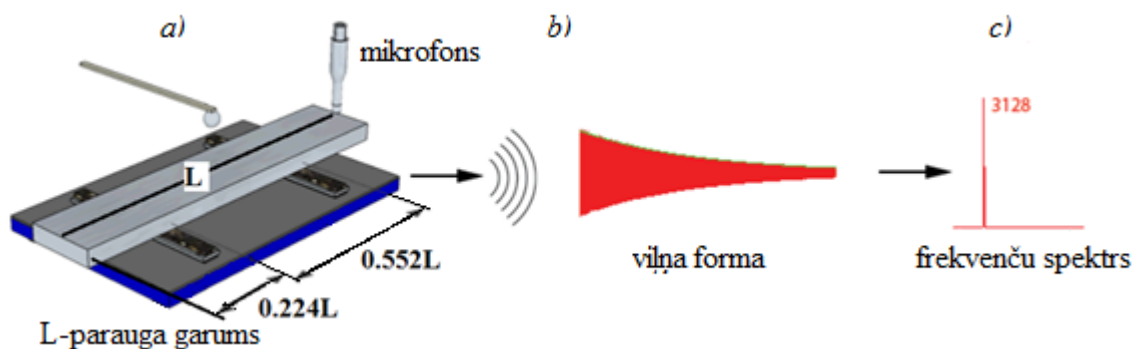
L – attālums starp atbalsta punktiem, mm;

b – parauga platums, mm;

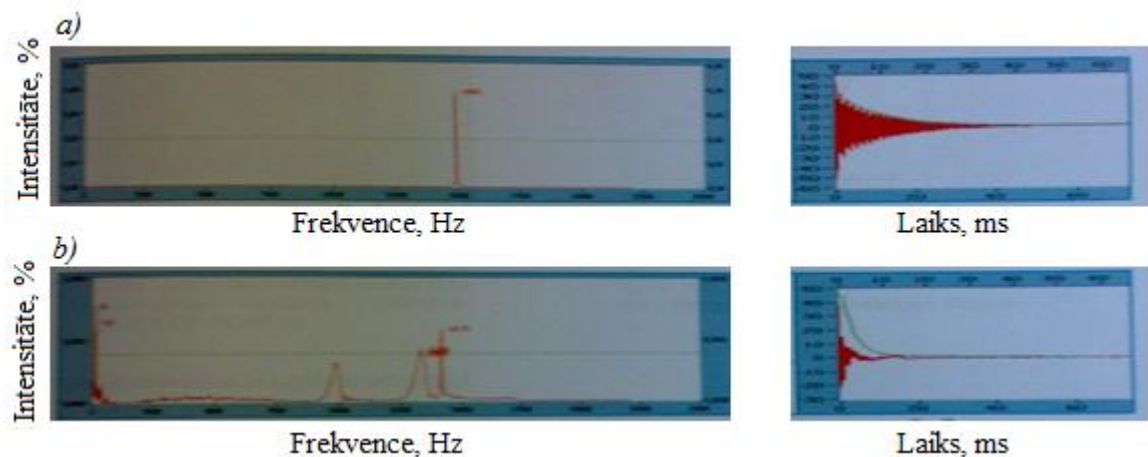
h – parauga augstums, mm.

Mehānisko īpašību noteikšana ar nesagraujošas metodes palīdzību

Elastības moduļa noteikšanai pirms un pēc parauga termiskā trieciena izturības pārbaudes tiek lietota nesagraujošas pārbaudes metode – akustiskā sistēma „Buzz-O-Sonic 5.0” (BuzzMac International, LLC, ASV). Sistēmas darbības princips parādīts 2.2. attēlā un pamatojas uz elastisko svārstību ierosināšanas ar impulsu materiālā, izveidotas skaņas uztveres ar mikrofonu savienotu ar datoru. Akustiskā sistēma analizē skaņu, izmantojot Furjē ātro transformācijas algoritmu [22]. Šāda metode un iekārta ļauj pētīt dažādas formas paraugus. Tie var būt cilindri, diski, kvadrātveida plāksnes, dobi cilindri, kā arī, izmantotie mūsu eksperimentos, regulārie taisnstūrveida paraugi – (stienīši). Regulārā taisnstūra gadījumā paraugu uz turētājiem novieto tā, lai garumi no parauga galiem (malām) līdz turētājiem būtu vienādi ar $0,224L$, kur L ir parauga garums (2.2. att. – a) [22]. Atšķirībā no sagraujošās metodes akustiskā un nesagraujošā metode dod iespēju pārbaudīt vienu un to pašu paraugu pēc katra termiskā trieciena cikla [18, 22, 72].



2.2. att. Akustiskās sistēmas „Buzz-O-Sonic 5.0” darbības princips:
a – sitiens pa paraugu ar speciālo āmurīti; *b* – vibrāciju mērīšana; *c* – frekvences noteikšana un attiecīga fizikālā parametra matemātiskais aprēķins [22]



2.3. att. Akustiskās sistēmas „Buzz-O-Sonic 5.0” uzņemto parametru grafiki:
a – Svārstību intensitātes un frekvences grafiskais attēlojums; *b* – svārstību amplitūdas atkarība no laika;
a, b – paraugs bez defektiem; *a', b'* – paraugs ar defektiem [22]

Impulsa rezultātā izraisīto svārstību intensitātes un frekvences, kā arī svārstību amplitūdas atkarība no laika grafiskais attēlojums pēc „Buzz-O-Sonic 5.0” programmatūras izmantošanas parādīts 2.3. attēlā, kad tiek pārbaudīts materiāls bez defektiem (*a un b*) un attiecīgi materiāls ar defektiem (*a' un b'*). Līdz ar to šāda metode palīdz noteikt defektu klātbūtni vai plaisu esamību paraugā, kuri ietekmē parauga mehānisko izturību un attiecīgi kavē un traucē viļņa izplatīšanos paraugā. Paraugiem bez ievērojamiem defektiem grafikā ir viens skaidri izteikts maksimums, kas raksturo noteiktas intensitātes un frekvences svārstības, kā arī skaņas izplatīšanās jeb svārstību amplitūda laikā samazinās vienmērīgi un pakāpeniski (2.3. att. – *a un b*). Ja paraugā eksistē vairāki defekti vai plaisas, tad grafikā novērojami dažādas frekvences un intensitātes vairāku svārstību maksimumi, un šajā gadījumā svārstību amplitūda ir izkropļota laikā (2.3. att. – *a' un b'*). Metode ļauj ekonomēt izejvielas, un, galvenais, samazina kļūdas varbūtību un rezultātu novirzi, atšķirībā no sagraujošām metodēm, kur katrā ciklā tiek pārbaudīts jauns materiāla paraugs [18, 22, 72].

Šlikera pH noteikšana

Testēšanas laikā sastāva pulveris tiek iemaisīts destelēta ūdenī, un šlikeru pH vērtības tiek noteiktas ar „Mettler Toledo SevenMulti” pH-metru (elektrods InLab[®] 413).

Poru izmēru sadalījuma un poru īpatnējā virsmas laukuma noteikšana

Poru izmēru sadalījuma, kopīgo poru tilpuma un poru īpatnējā virsmas laukuma noteikšanai izmantots zema un augsta spiediena dzīvsudraba porozimēturs „Pore Master 33” (Quantachrome Instruments, ASV) (porām no 0,0064–950 μm). Dzīvsudrabu-Hg lieto tādēļ,

ka tas ir neslapējošs šķidrums attiecībā pret lielāko materiālu daļu. Testēšanas laikā tiek izmatots no materiāla izzāģēts parauga stienītis, kuru izmēri ir 15 mm x 5 mm x 5 mm un kurš ievietots cilindriskā parauga turētājā - penetrometrā [164].

Ar Hg porozimetriju nosakāmo poru izmērs ir saistāms ar izmantojamo spiedienu diapazonu. Iespējamais nosakāmais poru diametrs ir apgriezti proporcionāls spiedienam. Zema spiediena dzīvsudraba porozimetrija nosaka makroporas ar poru diametru 14–200 μm, bet vakuumā 360–950 μm. Augsta spiediena porozimetrijā tiek noteiktas mezoporas un makroporas, attiecīgi ar poru diametru no 6 nm līdz 14 μm. Sākumā dzīvsudrabs iekļūst lielākajās porās, un tad, lēni palielinot kopējo spiedienu, iespiežas mazākajās porās, turklāt poru forma ietekmē kopīgo poru izmēra sadalījuma grafiku. Praktiski tiek pieņemts, kā porām ir cilindrisks forma (2.4. att.), kuru raksturo ar modificēto *Junga-Laplasa* jeb *Washburna* vienādojumu [121, 152, 164]:

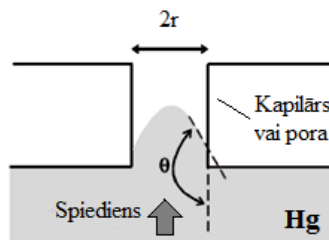
$$\Delta P = \frac{2\gamma \cos \theta}{r_{pora}}, \quad (2.6)$$

kur ΔP – spiedienu izmaiņa, iespiežoties dzīvsudrabam porā, N/m², Pa;

r_{pora} – attiecīgais poru rādiuss, μm;

γ – dzīvsudraba virsmas spraigums, N/m;

θ – slapēšanas leņķis starp materiāla cieto virsmu un dzīvsudrabu.



2.4. att. Materiālu neslapējošais dzīvsudrabs vertikālā cilindriskā kapilārā [42]

Poru izmēru noteikšanas precizitāte atkarīga no parauga kvalitātes, piemēram, no parauga lieluma un mehāniskās izturības (trausluma), kā arī iekārtas raksturojumiem. Testējamā parauga relatīvi mazais lielums ierobežo lielākā diametra poru analīzi. Tā kā ar Hg porozimetriju var sasniegt spiedienu līdz pat 400 MPa, ir svarīgi, lai materiāls spētu izturēt šādu spiedienu bez sagrūšanas. Mazākā diametra poru noteikšanas precizitāte saistīta ar to dzīvsudraba daudzumu, kas ir iespējams ar maksimāli sasniedzamo spiedienu [1, 42, 81, 117, 152].

Termiskā trieciena izturības noteikšana

Keramikas termiskā trieciena izturības novērtēšanas tradicionālā pieeja ir balstīta uz rūdīšanas vai temperatūras ekstremālām straujām izmaiņām [158]. Mūsu keramikas testēšanas laikā vienā ciklā straujas temperatūras izmaiņas notiek, sākumā ievietojot paraugus krāsnī, kurā temperatūra ir 1000°C, un šajā temperatūrā paraugus izturot 1 stundu, pēc tam paraugus izņem no krāsns un atdzesē gaisā. Termiskā trieciena izturība noteikta pēc 1, 2, 3, 5, 8 un 10 termiskā trieciena cikliem. Tiek novērtēta maksimālā stiepes sprieguma ietekme uz parauga pretestību plaisāšanai un sagraušanai. Neņemot vērā siltuma apmaiņu un paraugu izmēru ietekmi, maksimālo termisko spriegumu (σ), kas rodas materiālā termiskā trieciena rezultātā, aprēķina pēc formulas:

$$\sigma = \frac{E\alpha\Delta T}{1-\nu}, \quad (2.7)$$

kur E – Elastības modulis;

α – termiskās izplešanās koeficients;

ν – Puasona koeficients;

ΔT – temperatūras starpība starp maksimālo temperatūru un dzesēšanas vides temperatūru, kuru novērtē kā 20°C.

Paraugu elastības modulis tiek noteikts pēc katra cikla ar nesagraujošo ultraskaņas metodi [116, 129, 158].

Termiskās izplešanās koeficienta noteikšana

Sintezēto keramisko paraugu lineārā izplešanās atkarībā no temperatūras noteikta ar horizontālo dilatometru „L76/1600 D”. Dilatometra testēšanas temperatūras diapazons ir no istabas temperatūras līdz maksimālai temperatūrai - 1600°C. Sintezētās keramikas lineārais pagarinājums un termiskās izplešanās koeficienti noteikti no 20 līdz 1300°C temperatūras intervālā [93].

Siltumvadāmības un īpatnējās siltumietilpības noteikšana

Iegūtās mullīta keramikas siltumvadāmība un īpatnējā siltumietilpība noteiktas ar bezkontakta lāzera uzliesmojuma metodi, izmantojot universālo „Netzsch LFA 457 MicroFlash[®]” iekārtu. Ar šo iekārtu siltumvadāmību un īpatnējo siltuma ietilpību iespējams noteikt -125–1100°C temperatūras diapazonā, nosakāmais siltumvadāmības lieluma diapazons 0,1–2000 W/m·K, kļūdas robeža ±5%. Darbības princips pamatojas uz plakana

cieta parauga augšējās virsmas uzsildīšanu ar Nd:YAG (neodima joniem leģēts itrija alumīnija granāts) lāzera impulsu. Siltumvadāmību λ (W/m·K) var aprēķināt pēc formulas:

$$\lambda(T) = \alpha(T) \cdot c_p(T) \cdot \rho(T), \quad (2.8)$$

kur α – temperatūras vadītspēja, mm²/s;

ρ – parauga blīvums, g/cm³;

C_p – īpatnēja siltumietilpība, (J/g/K);

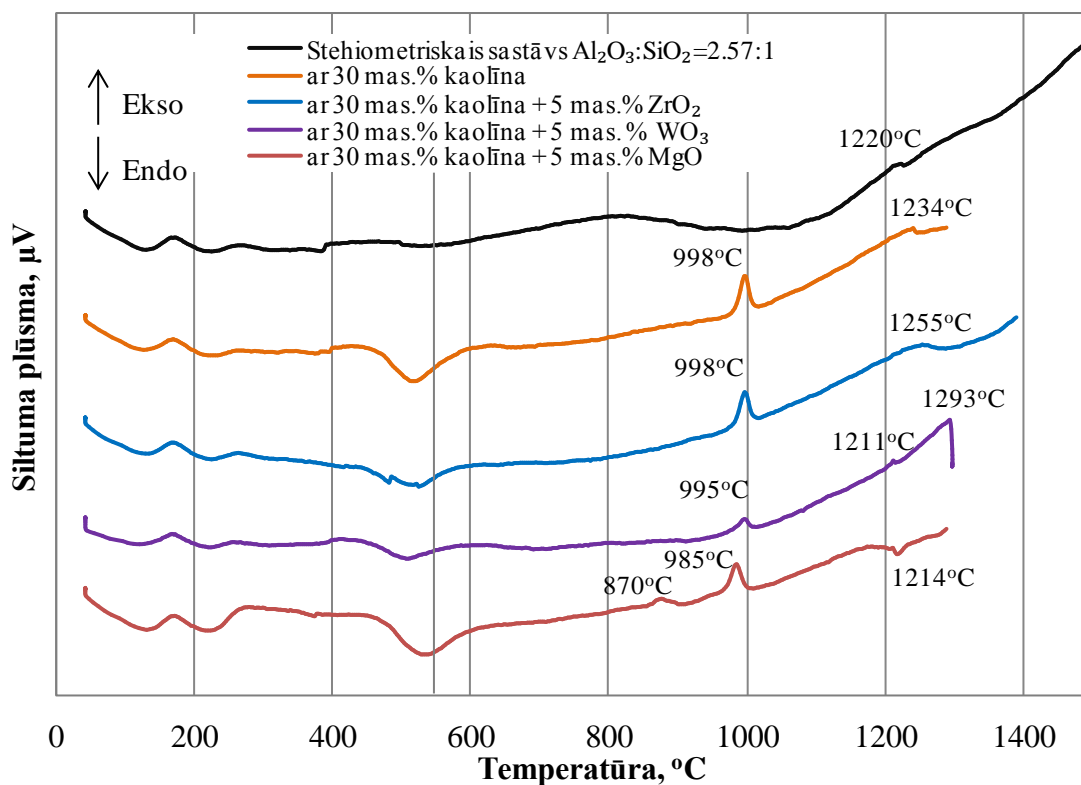
T – temperatūra paraugā, °C, K.

3. EKSPERIMENTĀLĀS DAĻAS REZULTĀTI

3.1. Sastāvu ietekme uz fāžu veidošanos un struktūru

Diferenciālās termiskās analīzes rezultāti

Diferenciālā termiskā analīze (DTA) veikta stehiometriskajam sastāvam un sastāvam, kas satur 30 mas.% kaolīna, kā arī sastāviem ar 5 mas.% metālu oksīdu (ZrO_2 , WO_3 un MgO) piedevu, lai varētu noteikt šo piedevu ietekmi uz procesiem, kas notiek keramikas sastāvu apdedzināšanas laikā (3.1. att.). Visu sastāvu endotermiskais minimums $\approx 120^\circ C$ temperatūrā saistīts ar dehidratāciju jeb ūdens iztvaikošanu.



3.1. att. Sastāvu diferenciālās termiskās analīzes (DTA) rezultātu salīdzinājums

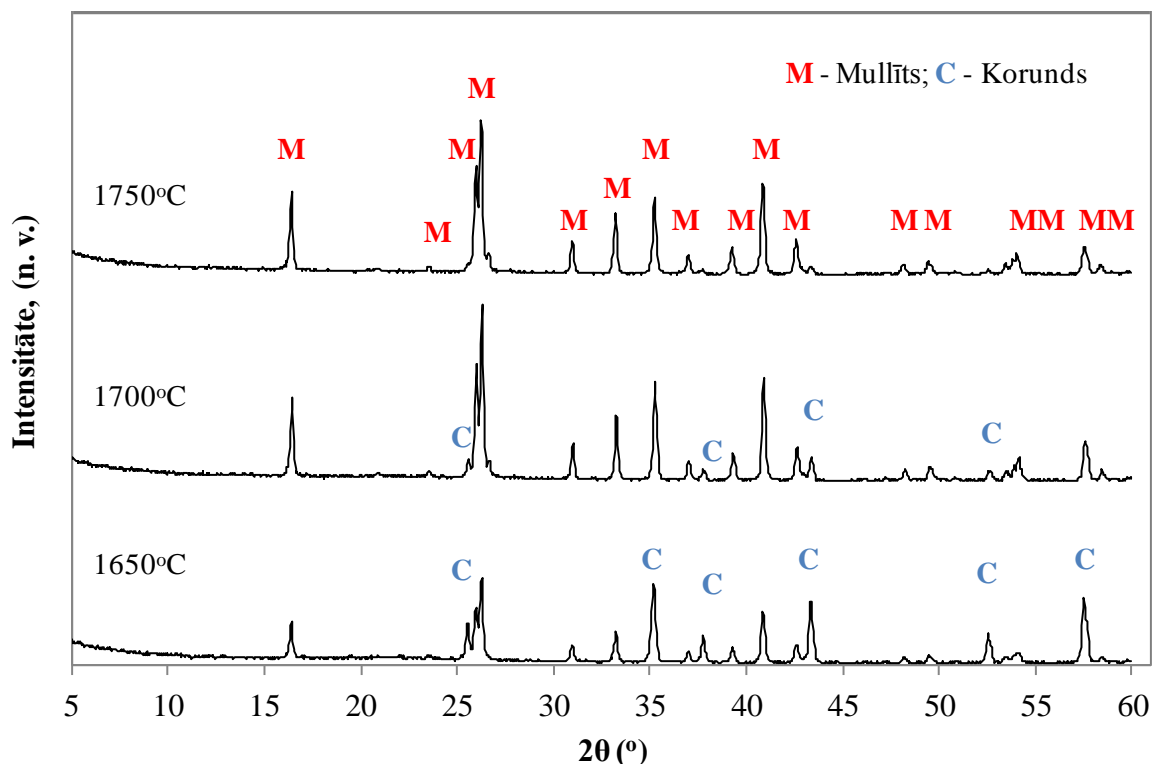
Paraugiem ar stehiometrisko sastāvu plats eksotermiskais maksimums $\approx 850^\circ C$ temperatūrā izskaidrojams ar $\gamma-Al_2O_3$ pakāpenisku polimorfo pāreju $\alpha-Al_2O_3$ – korundā [66]. Šajā sastāvā $\approx 1220^\circ C$ temperatūrā veidojas ar alumīniju (2/1 mullīts) bagāti primārā mullīta kristāli.

Visiem sastāviem ar kaolīnu kaolinīta dehidroksilācija un metakaolinīta veidošanās notiek $\approx 550^\circ C$ temperatūrā. Šo paraugu intensīvs eksotermiskais maksimums temperatūrā, kas $\geq 980^\circ C$, atbilst Al-Si špineļa tipa fāzes veidošanai, kas savukārt atbilst kaolinīta pārējai

mullītā pēc pirmās interpretācijas principa (1.6. att.). Savukārt mullīta ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) fāze paraugiem ar 30 mas.% kaolīna bez metālu oksīdu piedevs sāk veidoties ap 1234°C temperatūrā. Analizējot metālu oksīdu ietekmi uz mullīta veidošanās sākumu, redzams, ka leģēšana ar ZrO_2 to paaugstina. Šajos sastāvos sekundārais mullīts veidojas $\approx 1255^\circ\text{C}$ temperatūrā, kas ir augstāka nekā neleģētiem sastāviem. Leģēšana ar WO_3 un MgO savukārt nedaudz pazemina mullitizācijas sākuma temperatūru. Leģējot ar WO_3 , mullitizācijas sākuma temperatūra ir 1211°C . Šo paraugu diferenciālās termiskās līknes strauja novirze uz leju 1293°C temperatūrā saistīta ar šādā sastāvā notiekošiem kušanas procesiem. Ar MgO leģētiem sastāviem 870°C temperatūrā novērojams eksotermisks maksimums, kas saistīts ar kvarca modifikāciju maiņu. Šāda sastāva DTA līknes eksotermiskais maksimums 985°C raksturo Al-Si špineļa veidošanos. $1150\text{--}1200^\circ\text{C}$ temperatūras diapazonā veidojās mullīts. Endotermiskais minimums 1219°C temperatūrā saistīts ar šķidrās fāzes veidošanos $\text{MgO}\text{--}\text{SiO}_2\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3$ sistēmā.

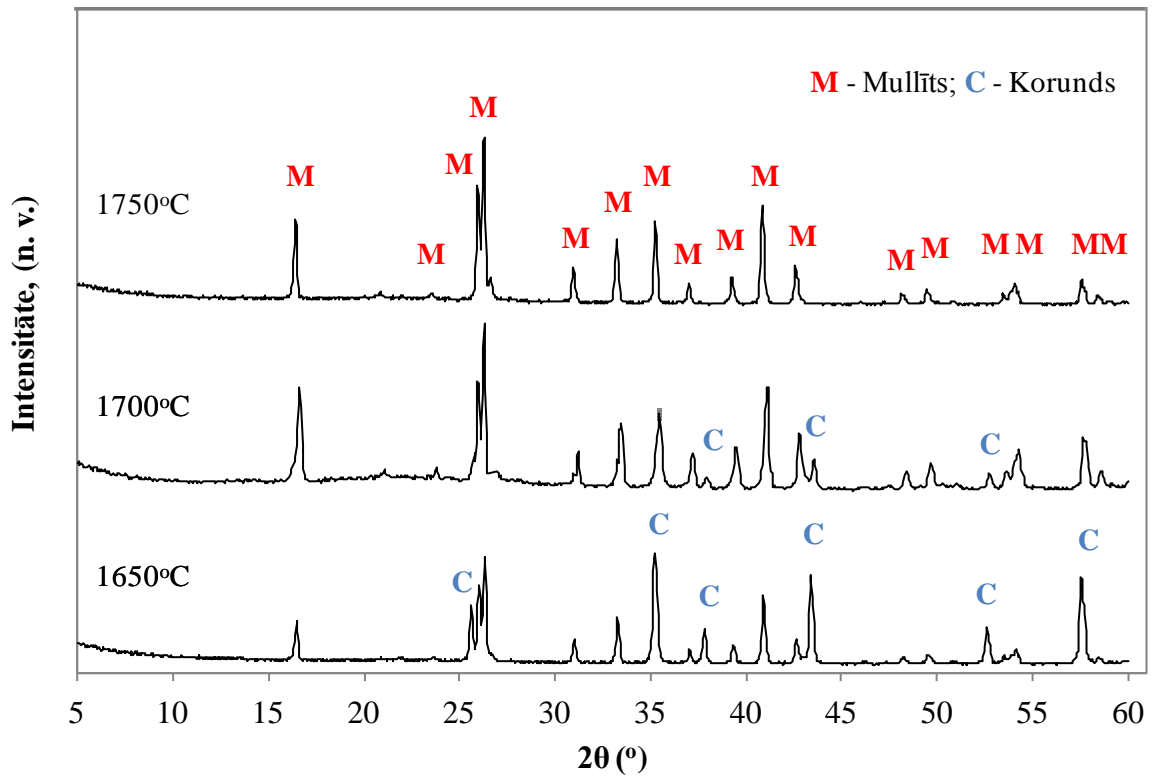
Fāžu sastāva analīze

3.2., 3.3. un 3.4. attēlos parādīta paraugu, attiecīgi ar 10, 20 un 30 mas.% kaolīna daudzumu, fāžu sastāva atkarība no dažādām apdedzināšanas temperatūrām. Redzams, ka visiem sastāviem rentgenogrammās novērojami difrakcijas maksimumi, kas atbilst mullīta un korunda fāzei. Paraugiem ar 10 mas.% kaolīna, kas apdedzināti 1650°C (3.2. att.), nav novērojama kristobalīta fāze, mullīta fāze maz izteikta rentgenogrammā, bet korunds ir dominējoša fāze, kuru difrakcijas maksimumu intensitāte savukārt samazinās, paaugstinot apdedzināšanas temperatūru.

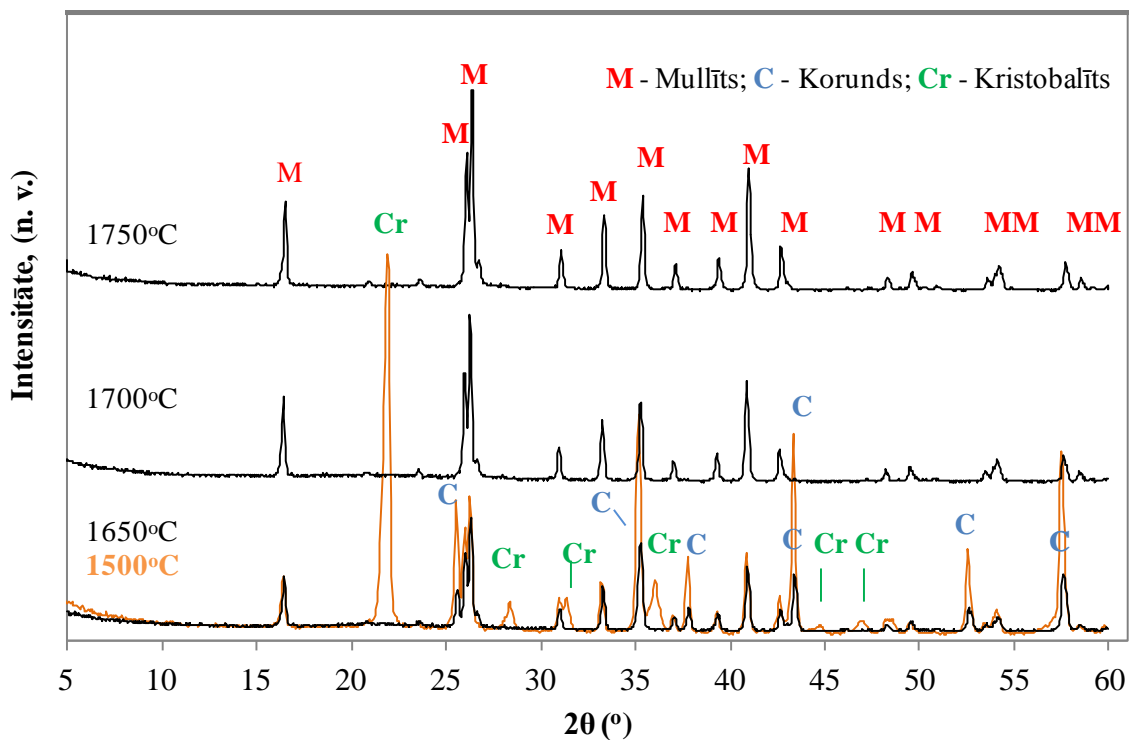


3.2. att. Dažādās temperatūrās apdedzinātu paraugu rentgenogrammas sastāvam ar 10 mas.% kaolīna

Korunda fāzes dominance paraugos ar 10 mas.% kaolīna un apdedzinātiem 1650°C (3.2. att.), varētu būt saistīta ar to, ka paraugu iegūšanai izmantots γ - Al_2O_3 ar lielu daļiņu izmēru (80 μm). Polimorfo modifikāciju maiņas rezultātā lieli γ - Al_2O_3 graudi pārvēršas par porainiem α - Al_2O_3 agregātiem. Zināms, ka viens no mullitizācijas ātrumu noteicošiem faktoriem ir α - Al_2O_3 un kristobalīta reakcija to kontaktpunktā. Lielu α - Al_2O_3 agregātu samazina kontaktpunktu skaitu, un samazinās mullīta veidošanās ātrums. Tādā veidā paliek liels neizreāģējušā korunda daudzums. 1700°C un 1750°C temperatūrā apdedzinātos paraugos no sastāva ar 10 mas.% kaolīna difraktogrammās pārsvarā ir mullīts.



3.3. att. Dažādās temperatūrās apdedzinātu paraugu rentgenogrammas sastāvam ar 20 mas.% kaolīna



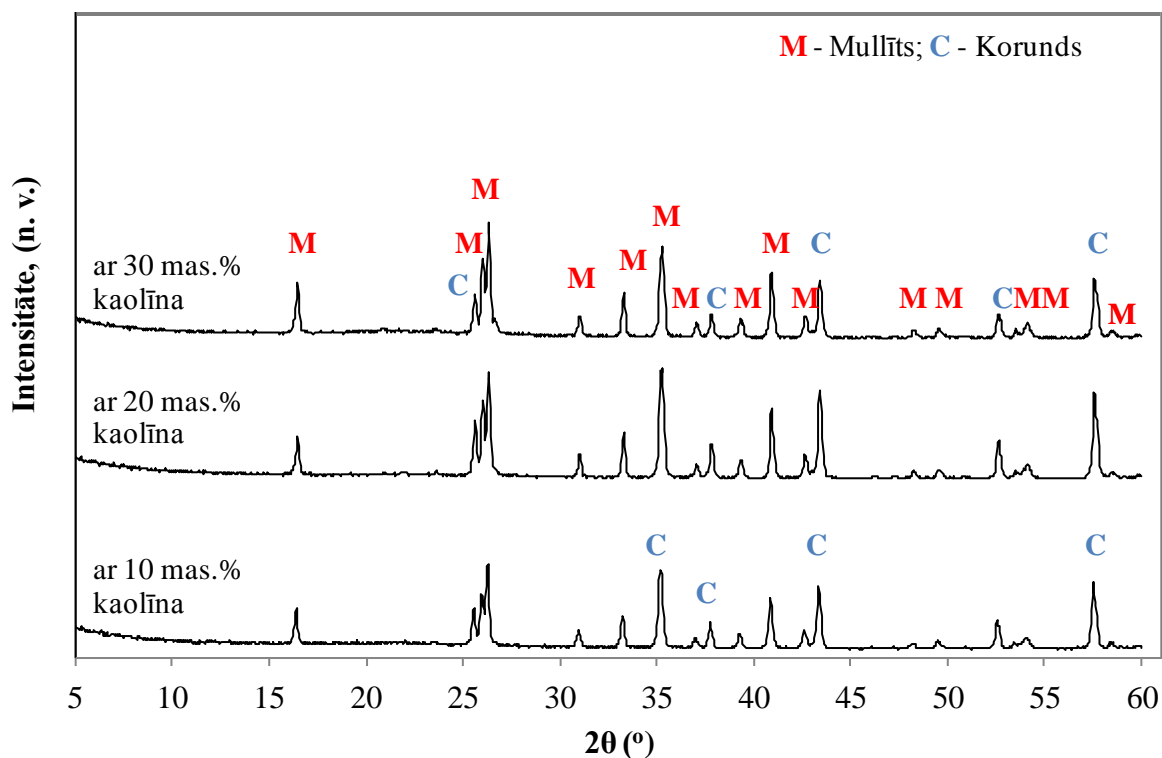
3.4. att. Dažādās temperatūrās apdedzinātu paraugu rentgenogrammas sastāvam ar 30 mas.% kaolīna

Novērojama tendence, ka sastāviem ar 20 un 30 mas.% kaolīna daudzumiem pēc apdedzināšanas 1650°C temperatūrā korunda fāze dominē virs mullīta fāzes, bet ar

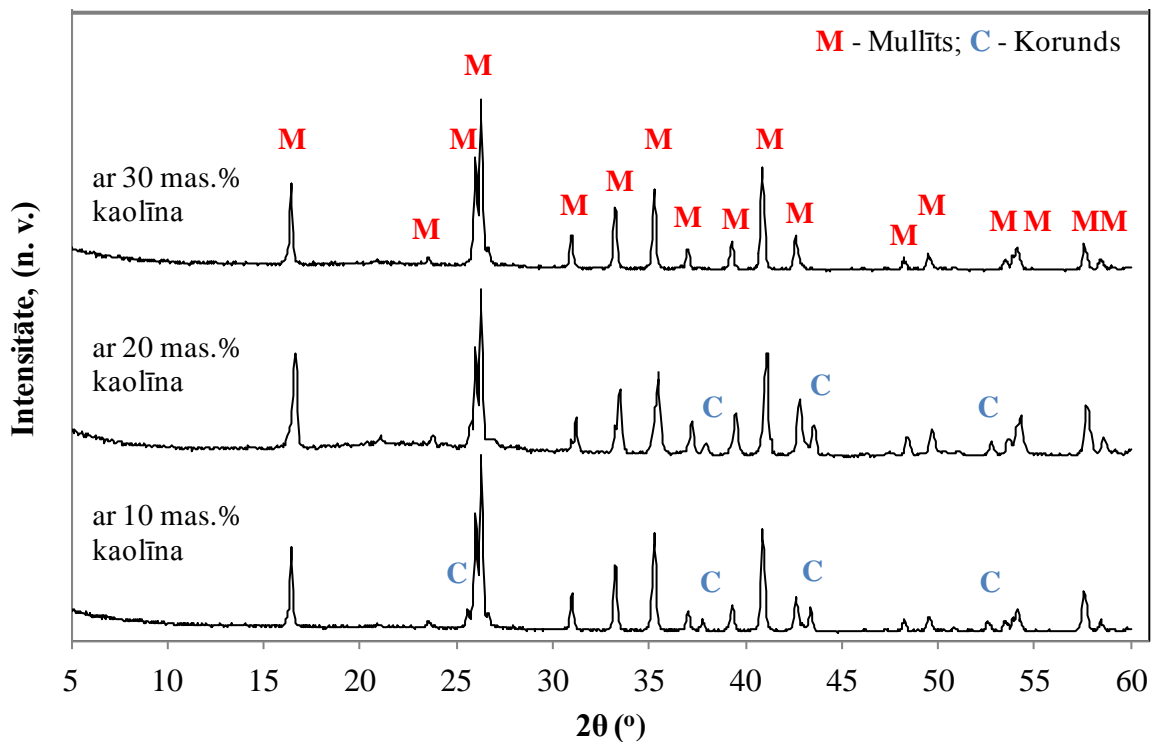
apdedzināšanas temperatūras palielinājumu mullīta dominance pieaug, un paraugiem ar 20 mas.%, kas apdedzināti 1750°C un ar 30 mas.% kaolīna, kas apdedzināti 1700°C un 1750°C, rentgena staru fāžu analīze uzrāda tikai mullītu.

Savukārt paraugiem ar 30 mas.% kaolīna, bet apdedzinātiem zemākā temperatūrā – 1500°C (3.4. att.) relatīvi vairāk kristobalīta un korunda nekā mullīta. Tas saistīts ar to, ka kristobalīta fāze veidojās kristalizējoties amorfam SiO₂, kurš, pirmkārt, bija izmantots paraugu sastāvu veidošanai, un, otrkārt, rodas kaolinīta sadalīšanās rezultātā (1.6. att.). Ja nav nekādu citu ietekmējošo faktoru, tad, palielinot kaolīna daudzumu, pieaug kristobalīta fāzes intensitāte, un ja keramikas apdedzināšanas temperatūra ir nepietiekama, tad kristobalīts nereaģē ar korundu un tas paliek nesaistītā veidā, bet mullīta fāze neveidojas. Savukārt paraugiem ar 10 mas.% un paraugiem ar 20 un 30 mas.% kaolīna attiecīgi kristobalīta un korunda fāžu daudzums samazinās ar apdedzināšanas temperatūras pieaugumu, rezultātā mullīta fāzes līniju intensitāte kļūst lielākā.

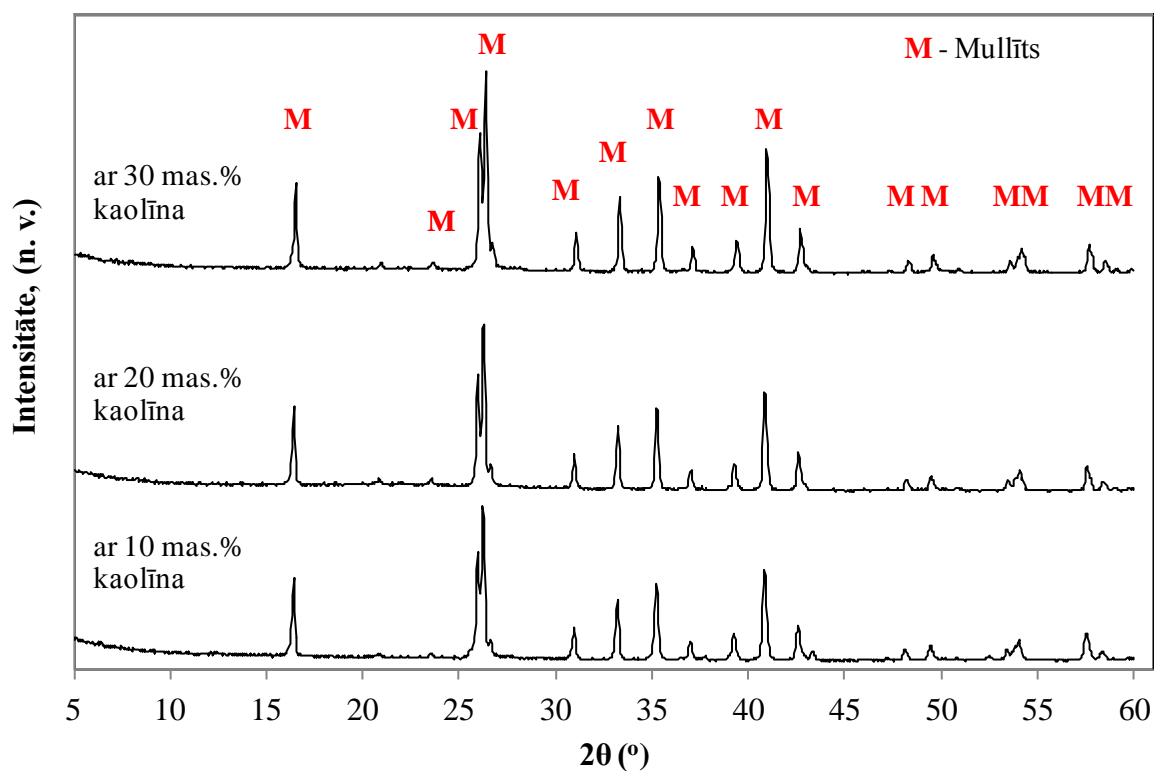
3.5., 3.6. un 3.7. attēlos redzamas 1650°C, 1700°C un 1750°C temperatūrās apdedzinātu paraugu rentgenogrammas sastāviem ar dažādu kaolīna daudzumu. Visās analizētās temperatūrās apdedzinātiem paraugiem ar kaolīna daudzuma palielinājumu samazinās korunda fāzes līniju intensitāte, pieaugot mullīta fāzei.



3.5. att. 1650°C temperatūrā apdedzinātu paraugu rentgenogrammas sastāviem ar dažādu kaolīna daudzumu



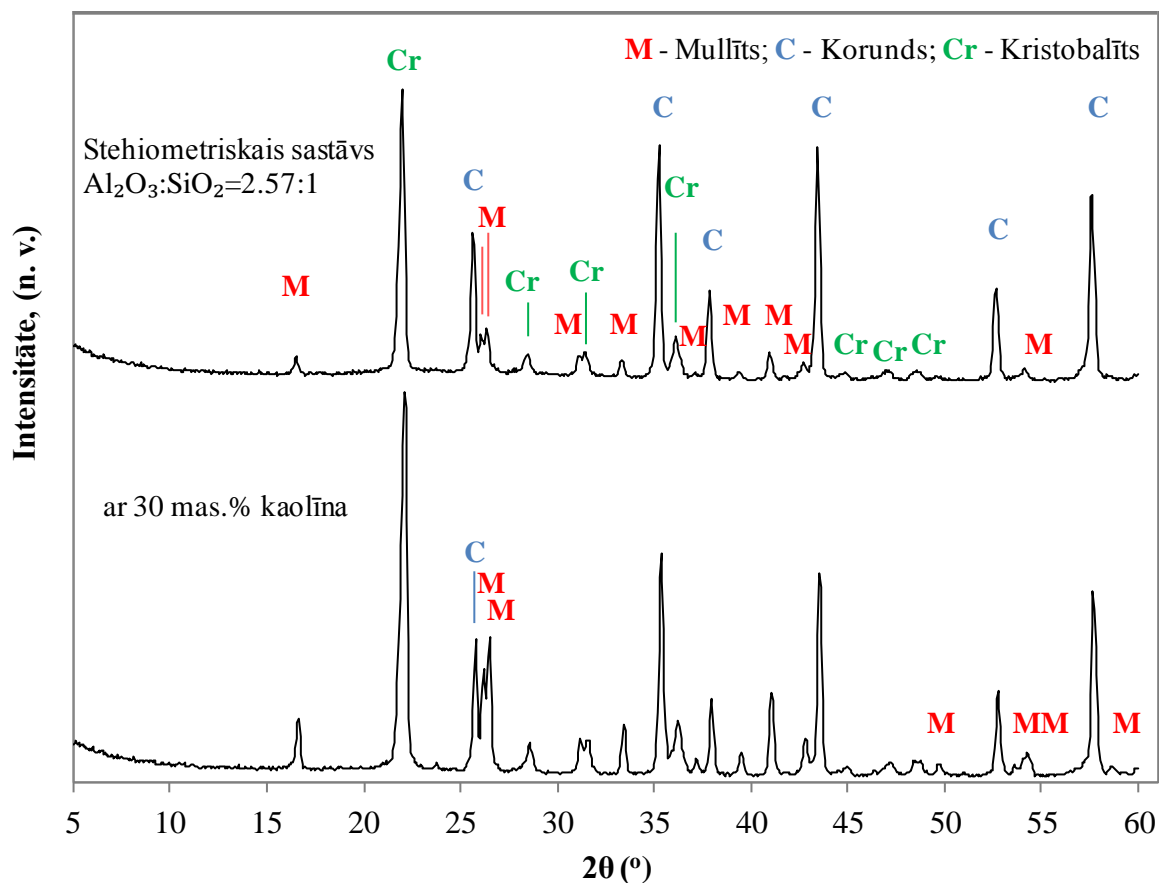
3.6. att. 1700°C temperatūrā apdedzinātu paraugu rentgenogrammas sastāviem ar dažādu kaolīna daudzumu



3.7. att. 1750°C temperatūrā apdedzinātu paraugu rentgenogrammas sastāviem ar dažādu kaolīna daudzumu

No 3.5., 3.6. un 3.7. attēlos esošām rentgenogrammām redzams, ka, neatkarīgi no apdedzināšanas temperatūras, ar kaolīna daudzuma palielinājumu nepaliek neizreaģējis kristobalīts, jo parasti kopīgais SiO_2 daudzuma pieaugums noved pie kristobalīta fāzes daudzuma palielināšanās mullīta keramikā. Savukārt mūsu gadījumā, palielinot sastāvos kaolīna daudzumu līdz 20 un 30 mas.%, komerciālo Al_2O_3 un SiO_2 attiecība paliek konstanta, bet izmantoto amorfā SiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ un $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ daudzumi proporcionāli samazinās, bet vienlaicīgi amorfā SiO_2 daudzums palielinās kaolinīta sadalīšanās rezultātā [144]. Pieaugot SiO_2 daudzumam izmantotā kaolīna dēļ, pieaug arī kontaktpunktu skaits un attiecīgajās temperatūrās tiek nodrošināta SiO_2 reakcija ar lieliem $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ agregātiem, kuri veidojas pēc $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ modifikācijas maiņas, palielinot mullīta fāzes daudzumu sintezētā keramiskā materiālā. Vienlaicīgi izzūd kristobalīts un korunds.

Tādā veidā liels kontaktpunktu skaits nodrošina sākotnēju mullīta slāņu veidošanos, bet temperatūras paaugstināšana palielina Si^{4+} un Al^{3+} jonu kustīgumu, kas sekmē mullīta kristālu augšanu, un rezultātā palielinās mullīta fāzes intensitāte. Zemāku apdedzināšanas temperatūru gadījumā sākotnēji izveidojies mullīta slānis bremzē tālāku attiecīgo jonu difūziju un kavē mullīta tālāku veidošanos.

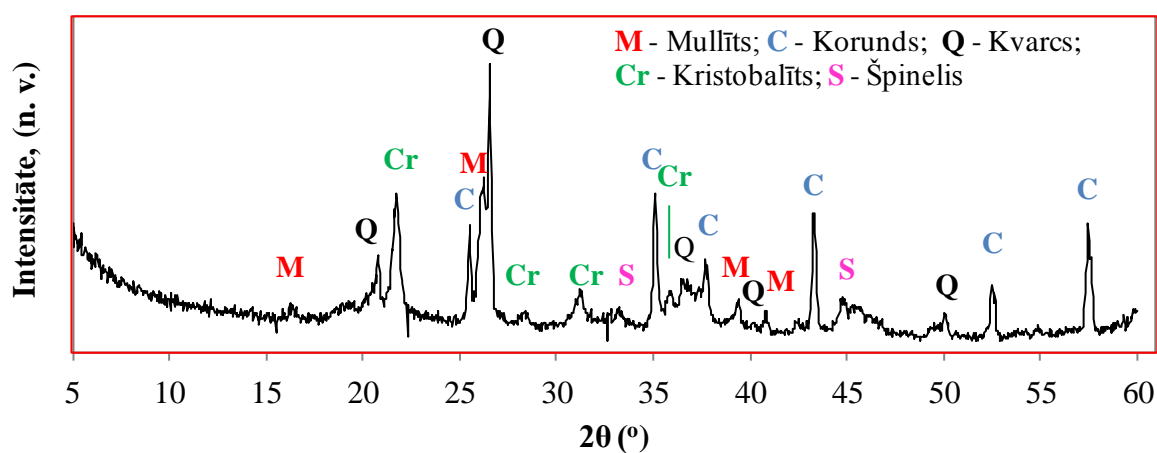


3.8. att. Stehiometriskā sastāva un ar 30 mas.% kaolīna 1500°C temperatūrā apdedzinātu paraugu rentgenogrammas

Lai salīdzinātu izejvielu un 1500°C apdedzināšanas temperatūras ietekmi uz keramikas materiāla fāžu sastāvu, tika analizēti divi sastāvi: mullīta stehiometriskais sastāvs, kurā $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3:\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 = 3:1$ un sastāvi, kas satur 30 mas.% kaolīna (3.8. att.) Šo apdedzināto paraugu fāžu sastāvu un to relatīvo daudzumu salīdzinājums ir redzams 3.8. attēlā. Abos gadījumos galvenā fāze ir korunds, bet kristobalīta un mullīta kristālisko fāžu difrakcijas līniju intensitāte ir salīdzinoši neliela. Mazs mullīta daudzums stehiometriskajā sastāvā izskaidrojams ar DTA (3.1. att.) analīzes rezultātu palīdzību un $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sistēmas fāžu līdzsvara stāvokļa diagrammu (1.3. att.), no kuriem redzams, ka mullitizācija sākas tikai 1220°C temperatūrā un 1500°C temperatūrā apdedzinātos paraugos bez mullīta pastāv arī kristobalīts. Apdedzinot 1500°C temperatūrā paraugu ar 30 mas.% kaolīna, korunda fāze arī dominē. Savukārt mullīta fāzes daudzums pieaug, kā arī nedaudz pieaug kristobalīta fāzes daudzums, kas saistīts ar kaolīnā esošā kaolinīta pāreju mullītā un kristobalītā. Tātad šāds sintēzes režīms (1500°C un 1 st. izturēšana) nav pietiekams, lai abu sastāvu keramikā mullīta fāze kļūtu par dominējošo.

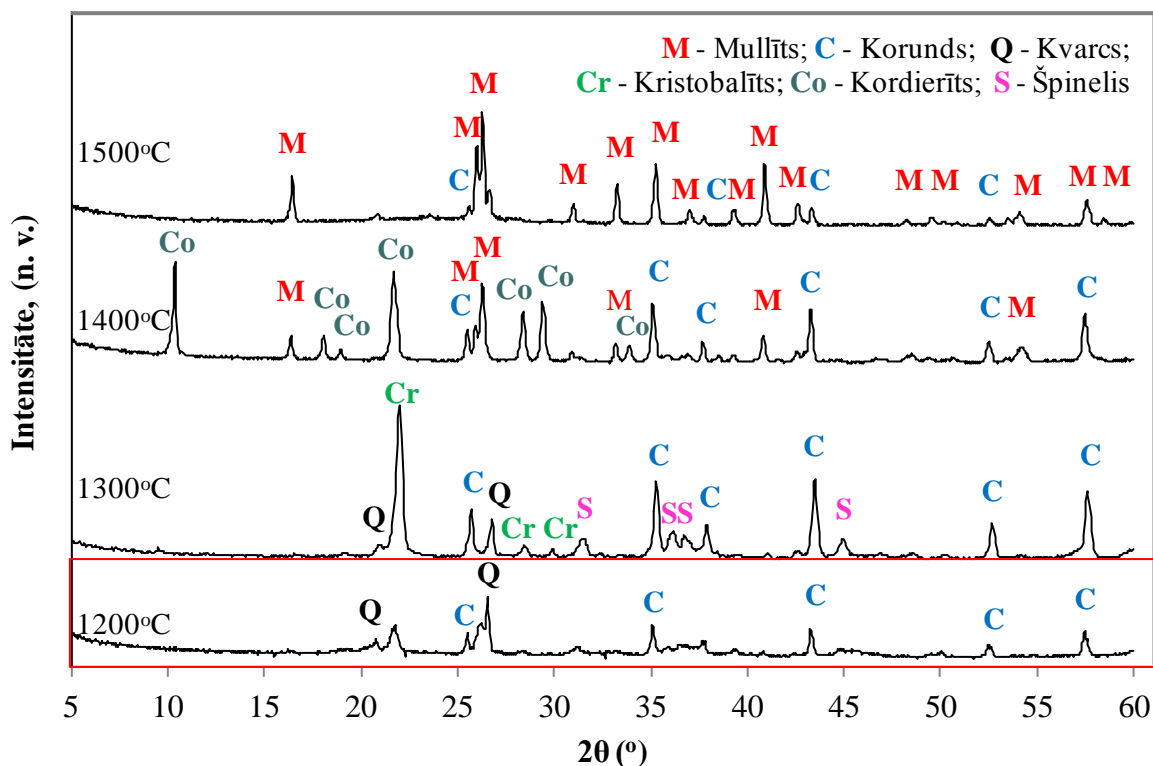
Analizējot kaolīna daudzuma ietekmi uz mullīta fāzes daudzuma palielināšanos sintezētajos paraugos, secināts, ka optimālais sastāvs ir ar 30 mas.% kaolīna. Tādēļ šis sastāvs tika izvēlēts, lai analizētu legējošo piedevu - MgO, ZrO₂, WO₃ ietekmi gan uz mullīta fāzes veidošanos, gan struktūru, mehāniskajām, termiskajām un citām īpašībām.

Līdz ar to darba gaitā tiek salīdzināti rentgena fāžu analīzes rezultāti sastāviem ar 30 mas.% kaolīna un ar 5 mas.% MgO piedevu, kas apdedzināti četrās dažādās temperatūrās no 1200 līdz 1500°C.



3.9. att. Ar MgO legēto sastāvu un 1200°C temperatūrā apdedzināto paraugu rentgenogramma

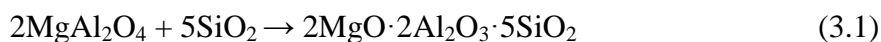
Ar MgO legēto un 1200°C temperatūrā apdedzināto paraugu XRD dati sakarā ar izveidojušos kristālisko fāžu mazo intensitāti atsevišķi parādīti 3.9. attēlā, kā arī 3.10. attēlā kopā ar citiem MgO saturošo un pārējās temperatūrās apdedzināto paraugu XRD datiem. 1200°C temperatūrā apdedzināta MgO saturošā keramikā galvenās kristāliskās fāzes ir korunds, kvarcs un kristobalīts. Redzama arī MgAl₂O₄ špineļa fāze, bet mullīta fāze vāji izteikta (3.9. att.). Kvarca un kristobalīta fāzes veidojas no amorfā SiO₂. Līdz ar to iespējams, ka tikai neliels SiO₂ daudzums reaģē ar α-Al₂O₃, veidojot mullītu. Šāda sastāva paraugiem 1200°C apdedzināšanas temperatūra nav pietiekama, lai palielinātu mullīta fāzes daudzumu.



3.10. att. Ar MgO legēto sastāvu dažādās temperatūrās apdedzināto paraugu rentgenogrammas

1300°C temperatūrā apdedzinātos MgO saturošos paraugos korunda fāzes līniju intensitāte pieaug, kā arī pieaug kristobalīta fāzes līniju intensitāte (3.10. att.). 1200°C un 1300°C gadījumā kristobalīta fāze attiecināma uz tās zemas temperatūras modifikāciju – α -kristobalītu, kas noteikts un precizēts pēc XRD fāžu datubāzes. Virs 1300°C temperatūras intensīvāk veidojas magnija alumīnija špinelis $MgAl_2O_4$.

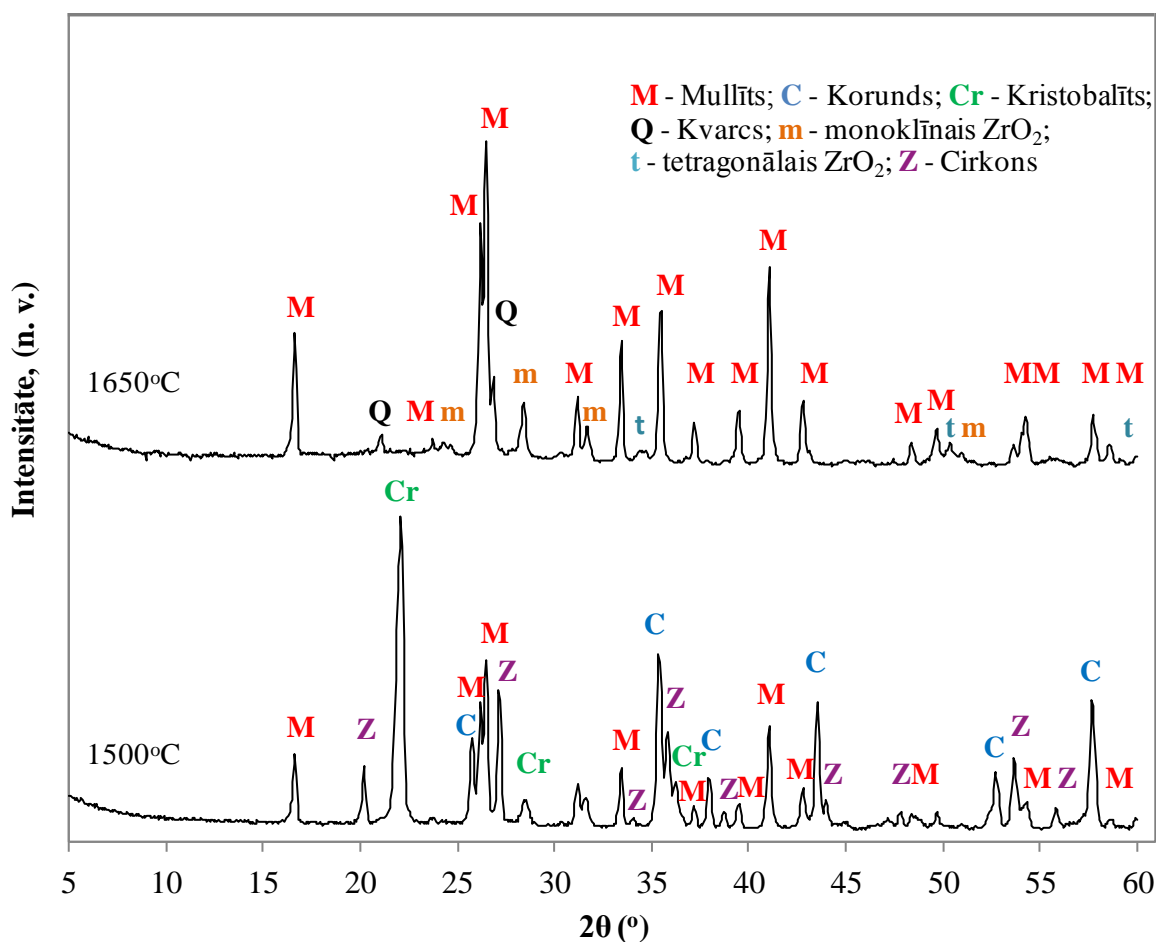
Spriežot pēc 1400°C temperatūrā apdedzinātu paraugu rentgenogrammas, mullīta fāze kļūst ievērojami izteiktāka, kā arī veidojas kordierīts, bet korunda fāzes līniju intensitāte samazinās, kvarca un špineļa fāze ir izzudusi. Šādā apdedzināšanas temperatūrā mullīta fāzes jau palielinās pateicoties Al_2O_3 reakcijas ar kristobalītu. Savukārt kordierīta daudzums palielinās, jo $MgAl_2O_4$ špinelis reaģē ar SiO_2 atbilstoši 3.1 vienādojumam:



Paaugstinot apdedzināšanas temperatūru līdz 1500°C, paraugos galvenokārt ir mullīts un par korundu rentgenogrammās liecina mazas intensitātes difrakcijas maksimumi, kordierīta fāzes līniju nav. Mullīta fāzes dominance saistīta ar to, ka kordierīts virs 1465°C kūst inkongruenti, sadaloties par mullītu un magniju saturošu stikla fāzi [16, 101, 108].

Pētot sintezētos keramikas materiālus, tiek salīdzinātas rentgena staru difraktogrammas sastāviem ar 30 mas.% kaolīna un ar 5 mas.% ZrO_2 piedevu. Paraugi apdedzināti divās temperatūrās 1500°C un 1650°C.

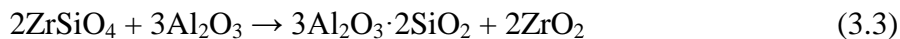
1500°C temperatūrā apdedzinātos paraugos ar daļēji ar MgO stabilizētu ZrO_2 piedevu (3.11. att.) ir izveidojies mullīts un cirkons, kā arī saglabājies ievērojams korunda un kristobalīta daudzums. Salīdzinot ZrO_2 saturošos paraugus ar MgO (3.10.att.) saturošiem paraugiem, kuri arī apdedzināti 1500°C temperatūrā, mullīta fāzes daudzums attiecīgi pirmajos paraugos ir mazāks.



3.11. att. Ar ZrO_2 leģēto sastāvu dažādās temperatūrās apdedzināto paraugu rentgenogrammas

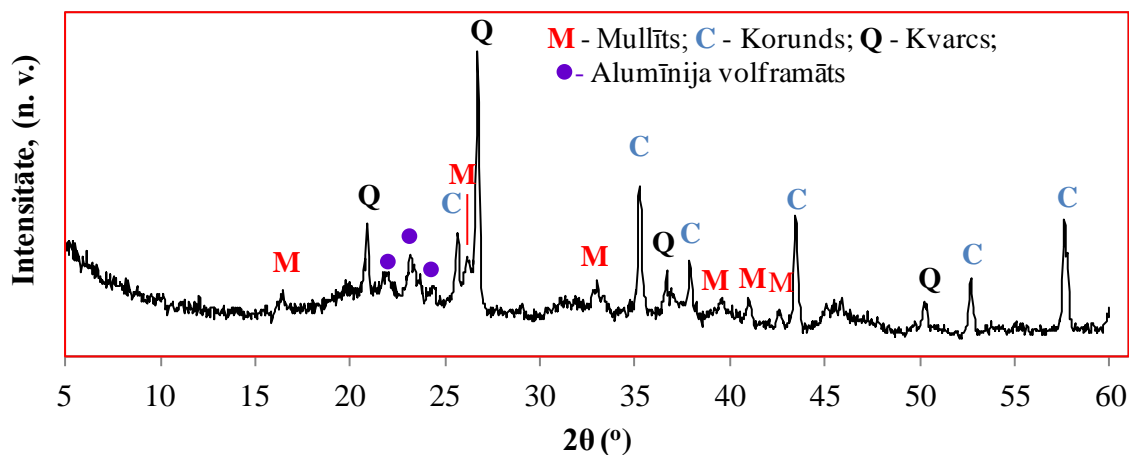
Analizējot fāžu sastāvu ZrO_2 saturošos paraugos, kas apdedzināti 1650°C temperatūrā, redzams, ka mullīts ir galvenā kristāliskā fāze, korunda nav, bet cirkona vietā paraugos parādās galvenokārt monoklīnais un tetragonālais ZrO_2 kura difrakcijas līniju intensitāte ir mazāka. ZrO_2 klātbūtnē mullīta veidošanās var notikt paralēli pēc divām reakcijām [10, 86, 171]. Viena no tām ir tiešā reakcija starp SiO_2 un Al_2O_3 , bet otra pārejas savienojuma (cirkons - $ZrSiO_4$) veidošanās reakcijas (3.2) rezultātā starp ZrO_2 un SiO_2 1200-

1500°C temperatūrā [61, 64, 159], un pēc tam ≈1600°C temperatūrā tā tālāk reagē ar Al₂O₃ (3.3):



Cirkona veidošanās rezultātā samazinās mullīta nukleācijas aktivācijas enerģija [61, 64, 86, 92, 159], kas savukārt sekmē mullīta nukleāciju un tālāko kristālu augšanu. Atzesēšanas laikā ≈1100°C temperatūrā ZrO₂ no tetragonālās modifikācijas pāriet monoklīnajā ZrO₂ [64].

Leģēto paraugu trešajā sērijā tiek salīdzinātas rentgena staru difraktogrammas sastāviem ar 30 mas.% kaolīna un ar 5 mas.% WO₃ piedevu, kas apdedzināti četrās dažādās temperatūrās no 1200 līdz 1500°C.

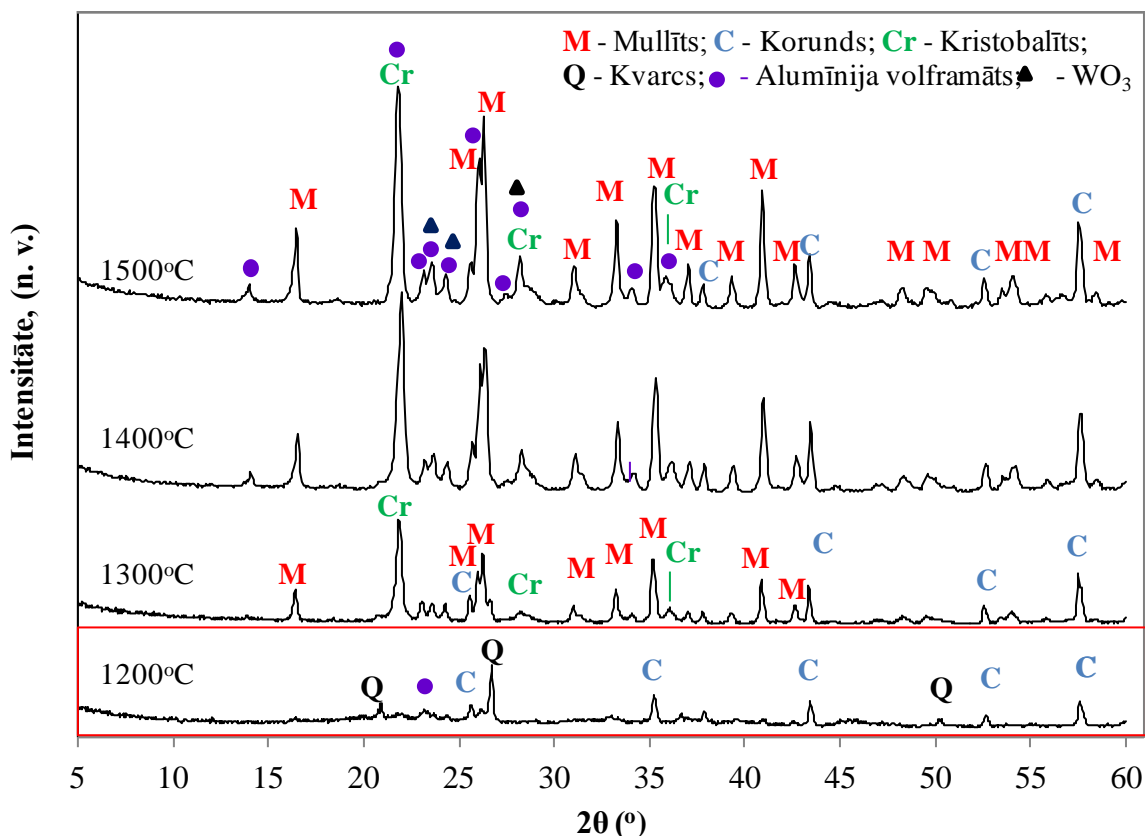


3.12. att. Ar WO₃ leģēto sastāvu un 1200°C temperatūrā apdedzināto paraugu rentgenogramma

Analizējot WO₃ piedevas un apdedzināšanas temperatūras ietekmi uz iegūtā materiāla fāžu sastāvu, 3.12. attēlā atsevišķi parādīta 1200°C temperatūrā apdedzināta parauga rentgenogramma, lai būtu iespējams konstatēt arī tādas fāzes, kuru līniju intensitātes ir relatīvi mazas. Šajos keramikas paraugos galvenās kristāliskās fāzes ir korunds un kvarcs, kuru līniju intensitāte difraktogrammās ir apmēram līdzīga kā ar MgO leģēto paraugu gadījumā (3.10. att.). Savukārt mullīta līniju intensitāte ir ļoti maza, jo, spriežot pēc DTA līknes (3.1. att.), mullīta fāze sāk veidoties temperatūrā virs 1208°C.

3.13. attēlā salīdzinātas rentgenogrammas ar WO₃ leģētiem paraugiem, kas apdedzināti visās četrās temperatūrās. Atšķirībā no paraugiem, kas leģēti ar MgO (T=1300°C) un paraugiem ar stehiometrisko sastāvu (T=1500°C), ar WO₃ leģētos paraugos

mullīta fāze kļūst izteikta jau pēc apdedzināšanas 1300°C temperatūrā (3.13. att.). 1400°C un 1500°C apdedzinātiem un ar WO₃ leģētiem paraugiem mullīta fāzes līniju intensitāte ievērojami pieaug, paaugstinot apdedzināšanas temperatūru, un tās intensitāte lielākā nekā ar MgO leģētiem paraugiem. No 1300 līdz 1500°C temperatūrās apdedzinātu paraugu rentgenogrammās redzamas α-kristobalīta jeb zemas temperatūras kristobalīta modifikācijas klātbūtne.



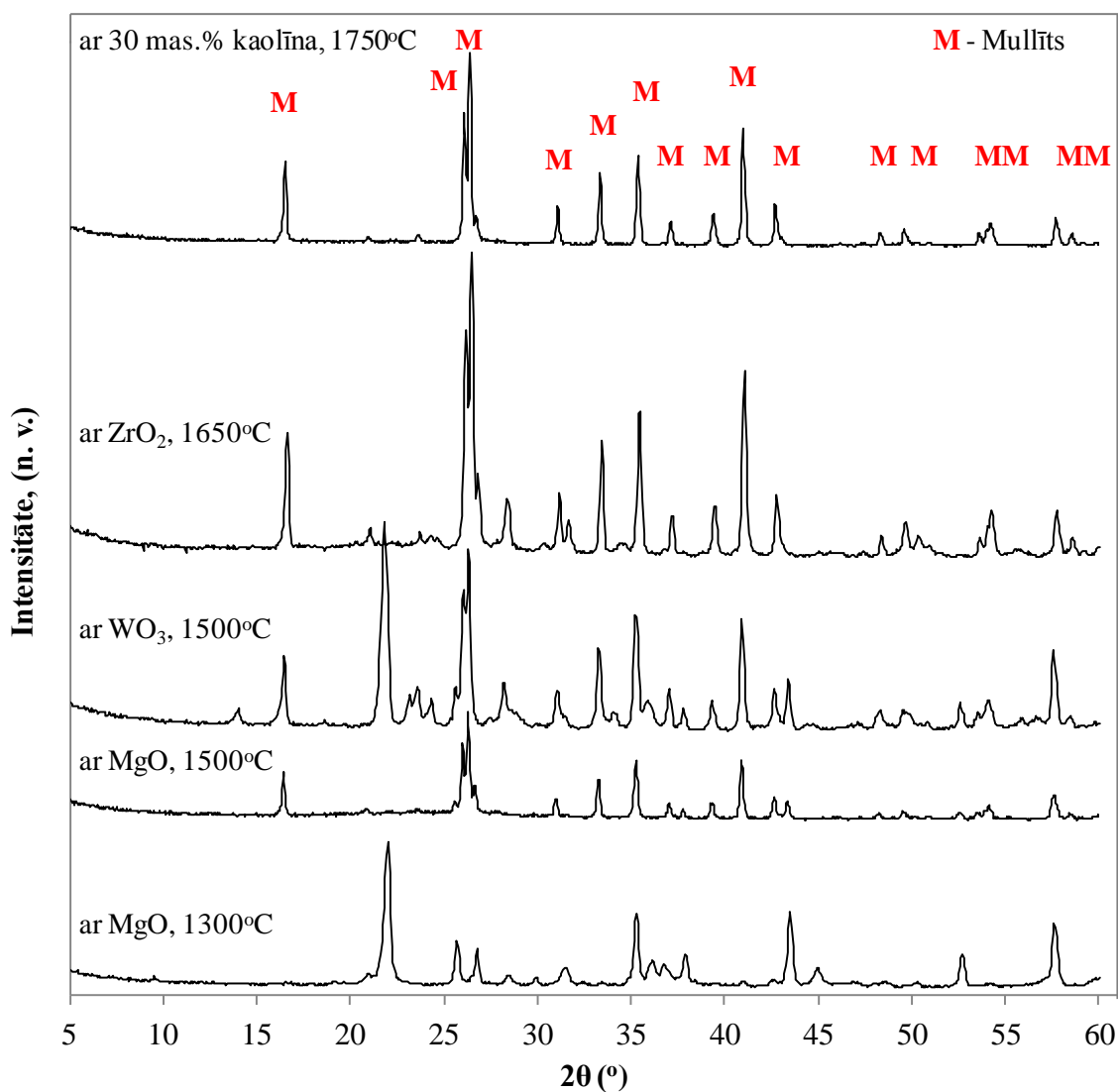
3.13. att. Ar WO₃ leģēto sastāvu dažādās temperatūrās apdedzināto paraugu rentgenogrammas

Ar WO₃ leģētu sastāvu paraugu rentgenogrammās redzamas arī volframu saturošu kristālisko fāžu difrakcijas līnijas. Tā 1200°C temperatūrā apdedzinātu paraugu rentgenogrammās redzamas intensitātes difrakcijas līnijas, kas norāda uz alumīnija volframāta 2Al₂O₃·6WO₃ jeb Al₂(WO₄)₃ kristāliskās fāzes klātbūtni. Ar apdedzināšanas temperatūras paaugstināšanu palielinās alumīnija volframāta kristāliskās fāzes līniju intensitāte $2\theta=23,3^\circ$, $23,8^\circ$ un $24,6^\circ$ [99, 153]. Alumīnija volframāta fāzes detektēšana apgrūtināta ar to, kā daži šīs fāzes raksturīgie difrakcijas maksimumi sakrīt ar kristobalīta, mullīta un WO₃ fāžu difrakcijas maksimumiem. Līdz ar to iespējams, ka paliek arī kāda daļa neizreagējuša WO₃. Par alumīnija volframāta veidošanos šāda sastāvā paraugos liecina arī

diferenciālās termiskās analīzes rezultāti, jo uz DTA līknes (3.1. att.) $\approx 1293^{\circ}\text{C}$ temperatūrā redzams endotermiskais efekts, kas pēc literatūras datiem atbilst alumīnija volframāta kongruentai kušanai [33]. No literatūras datiem zināms, ka $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ var iegūt Al_2O_3 un WO_3 cietu fāžu reakcijā. Atkarībā no Al_2O_3 un WO_3 izejvielu daļiņu izmēra tas var veidoties 800 līdz 1175°C temperatūrās ar ilgstošu izturēšanas laiku līdz 30 stundām [100, 170]. Mūsu gadījumā alumīnija volframāta iespējamā veidošanās notiek parauga uzkaršanās laikā, tas varētu būt saistīts ar alumīnija oksīda modifikāciju maiņu, un kamēr γ pāriet α - Al_2O_3 modifikācijā, notiek alumīnija oksīda reakcija ar WO_3 , veidojot alumīnija volframātu $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$, jo gan reakcija, gan modifikāciju maiņa notiek vienlaicīgi $\geq 850^{\circ}\text{C}$ temperatūrā, un alumīnijā oksīda modifikācijas laikā ir aktīvākais stāvoklis [24, 99, 165].

Ar metālu oksīdiem leģēto un dažādās temperatūrās apdedzinātu paraugu fāžu sastāvu salīdzinājums

3.14. attēlā salīdzinātas rentgenogrammas dažādās temperatūrās apdedzinātiem keramikas sastāviem, tajā skaitā gan neleģētajam sastāvam ar 30 mas.% kaolīna, gan ar metālu oksīdiem leģētajiem sastāviem, kuriem mullīta fāzes difrakcijas maksimumi izteikti visintensīvāk. Salīdzinājumam parādīta arī rentgenogramma ar MgO leģētam paraugam, kas apdedzināts 1300°C temperatūrā. Neleģētos paraugos, kas apdedzināti visaugstākajā temperatūrā - 1750°C, konstatējama tikai mullīta kristāliskā fāze. Ar MgO un WO₃ leģētiem paraugiem, kas apdedzināti 1500°C temperatūrā, redzamas arī korunda kristāliskās fāzes līnijas.

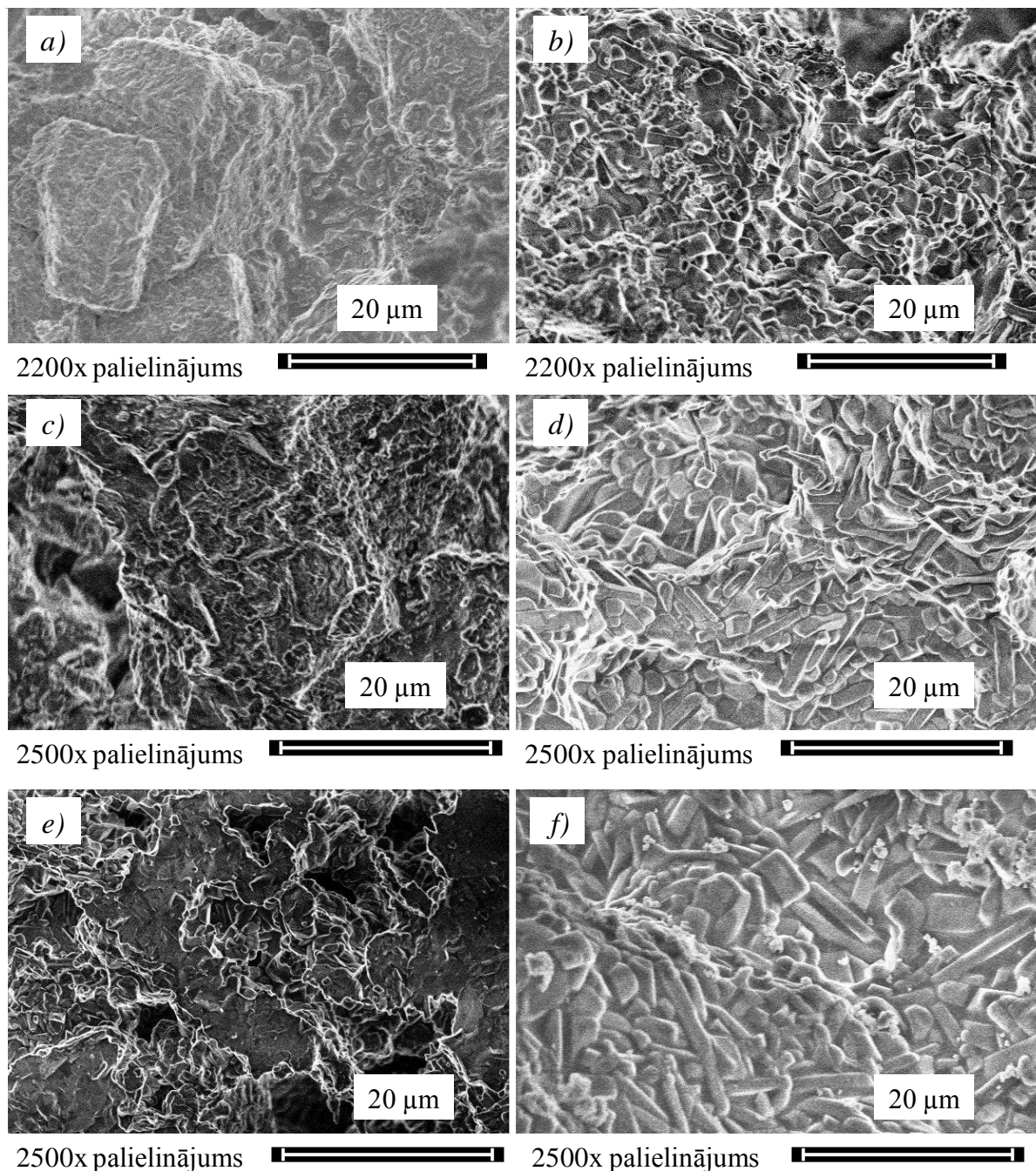


3.14. att. Ar metālu oksīdiem leģēto dažādās temperatūrās apdedzināto paraugu rentgenogrammas

Spriežot pēc difrakcijas līniju intensitātes, mazākais mullīta saturs ir ar MgO leģētiem paraugiem, kas apdedzināti 1300°C un 1500°C temperatūrās. Visintensīvākās mullīta fāzes difrakcijas līnijas ir ar ZrO₂ leģētiem paraugiem, kas apdedzināti 1650°C temperatūrā, tas ir par 100°C zemākā temperatūrā nekā neleģēto paraugu gadījumā. Tas izskaidrojams ar iepriekš minētajām divām mullīta vienlaicīgas veidošanās reakcijām (3.2 un 3.3). Ar WO₃ leģētiem paraugiem savukārt mullīta fāzes līniju intensitāte salīdzinoši nedaudz mazāka nekā neleģētiem paraugiem, bet to apdedzināšanas temperatūra (T=1500°C) pat par 250°C zemāka nekā neleģēto paraugu (T=1750°C) gadījumā. Tātad, pateicoties leģēšanai ar WO₃ un ZrO₂, var iegūt keramikas materiālus ar ievērojamu mullīta saturu ievērojami zemākā apdedzināšanas temperatūrā.

Mikrostrukturā analīze

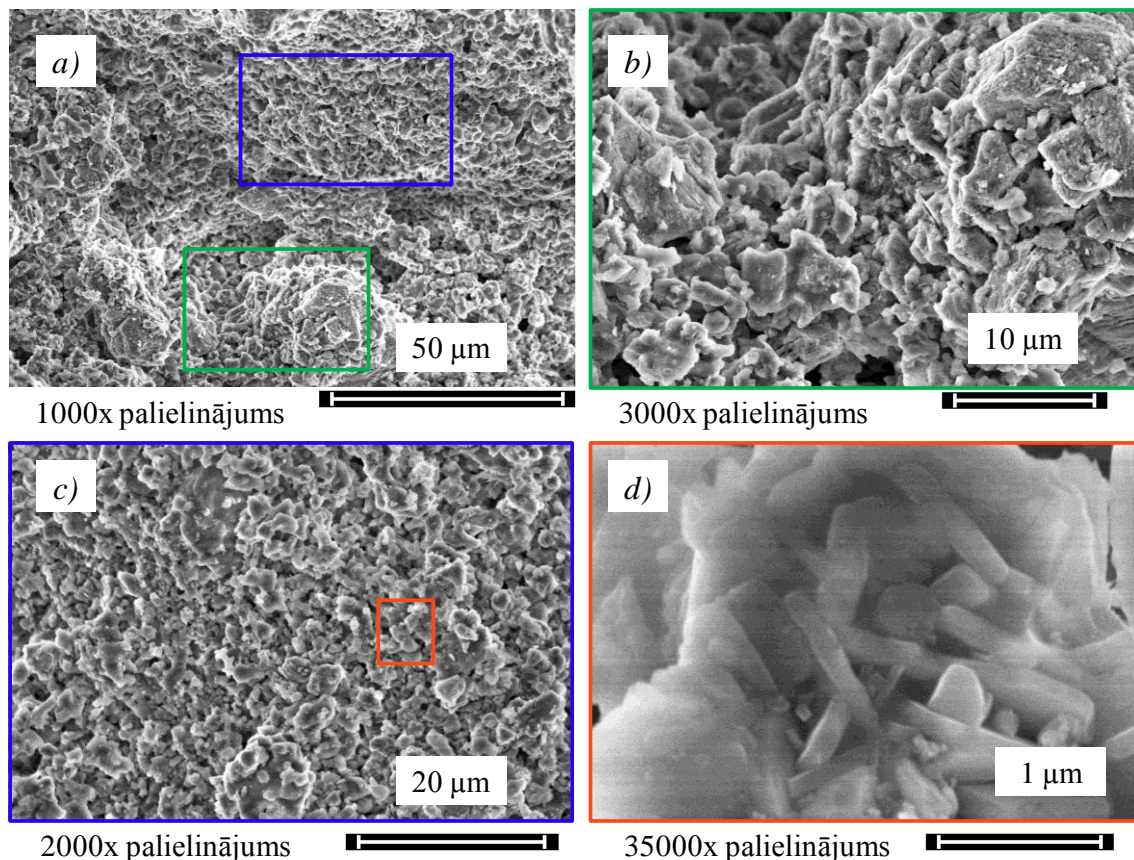
3.15. attēlā parādīti 1650°C un 1750°C temperatūrās apdedzināto nelegēto paraugu ar dažādu kaolīna daudzumu SEM attēli. Paraugiem, kas apdedzināti 1650°C, struktūra ir samērā līdzīga, un to tekstūra nav blīva (3.15. att. – *a*, *c* un *e*). Šiem paraugiem pēc rentgena staru fāžu analīzes rezultātiem mullīta fāzes intensitāte palielinās, palielinot kaolīna daudzumu izejvielu maisījumā (3.5. att.), un mullīta kristāli ir prizmatiski.



3.15. att. SEM mikrofotogrāfijas nelegētiem paraugiem:
a - ar 10 mas.% kaolīna (1650°C); *b* - ar 10 mas.% kaolīna (1750°C);
c - ar 20 mas.% kaolīna (1650°C); *d* - ar 20 mas.% kaolīna (1750°C);
e - ar 30 mas.% kaolīna (1650°C); *f* - ar 30 mas.% kaolīna (1750°C)

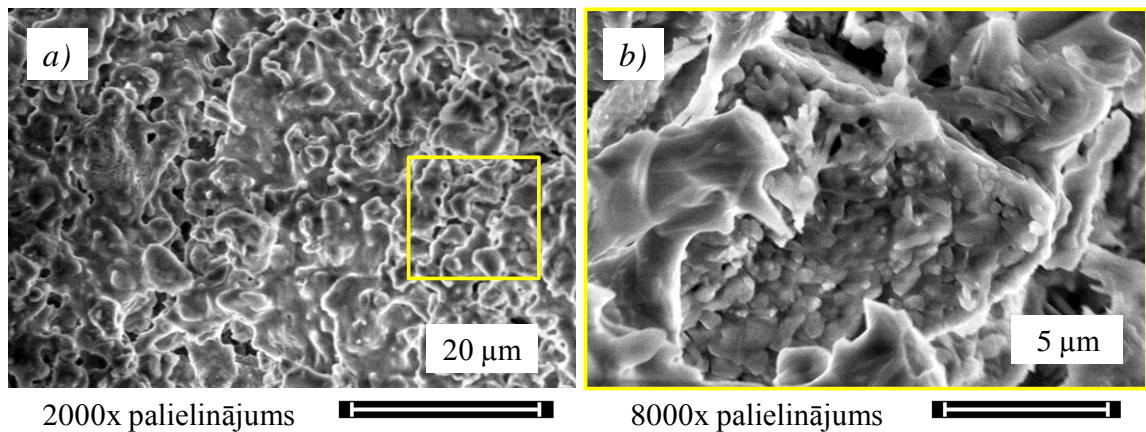
Paaugstinot apdedzināšanas temperatūras līdz 1750°C, visos paraugos pieaug mullīta kristālu izmērs, un tie labāk izšķirami SEM mikrofotogrāfijās (3.15. att. – *b*, *d* un *f*). Paraugiem no sastāva ar 10 mas.% kaolīna, kas apdedzināti 1750°C (3.15.att. – *b*) mullīta kristāli ir īsu prizmu veidā ar aptuvenu izmēru no 2 līdz 4 μm. Paraugiem ar 20 mas.% kaolīna (1750°C, 3.15.att. – *d*) redzams, ka mullīta prizmatiskie kristāli ir garāki un ciešāk saistīti savā starpā (3.15. att. – *d*). 1750°C temperatūrā apdedzinātos keramikas paraugos no sastāva ar 30 mas.% kaolīna prizmatisko mullīta kristālu izmēri ir ievērojami lielāki nekā paraugiem ar 20 mas.% kaolīna un apdedzinātiem tādā pašā temperatūrā. Tas saistīts ar to, ka lielāka kaolīna daudzuma gadījumā palielinās arī tā dehidroksilācijas rezultātā radušā amorfo SiO₂ daudzums. Apdedzinot paraugus 1750°C temperatūrā, uz α-Al₂O₃ virsmas veidojas zemas viskozitātes SiO₂ kausējums, kas sekmē Si⁴⁺ un Al³⁺ jonu difūziju un mullīta kristālu augšanu. Šajos paraugos mullīta kristāli ir labāk izveidojušies, izteiktākas formas un apmēram vienāda platuma.

Ar MgO leģēto un 1300°C temperatūrā apdedzinātu paraugu dažāda palielinājuma SEM mikrofotogrāfijās (3.16. att.) redzama samērā homogēna graudaina poraina struktūra. 1300°C apdedzināšanas temperatūra nav pietiekama, lai paraugi pilnīgāk saņemtu. Šo paraugu SEM mikrofotogrāfijā (3.16. att.– *b*), redzami lieli kristālu agregāti, kas ir $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (graudu izmēri ap 80 μm) modifikācijas maiņas rezultātā radies $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.



3.16. att. 1300°C temperatūrā apdedzinātu ar MgO leģētu paraugu SEM mikrofotogrāfijas

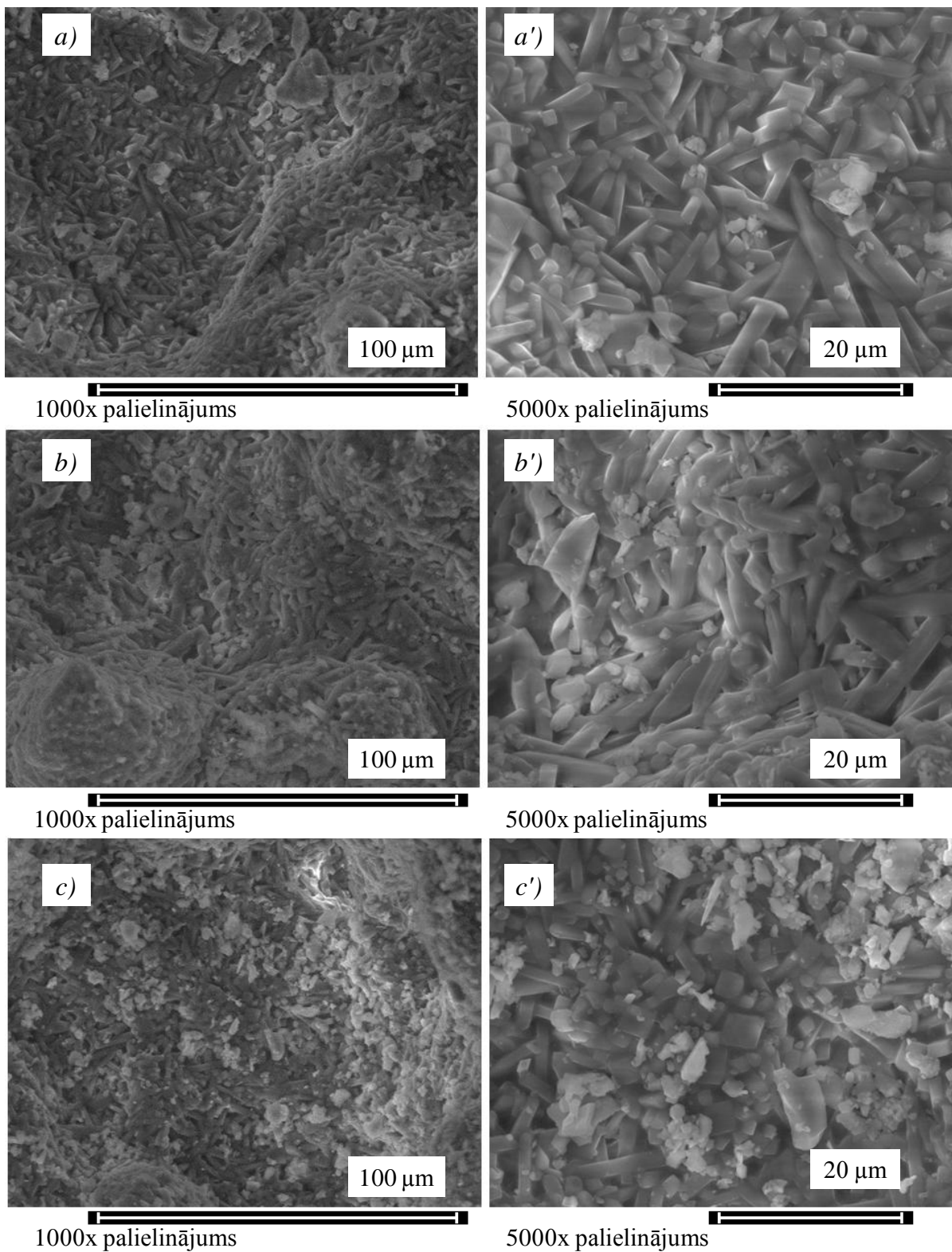
Tikai ievērojami lielākā palielinājumā (3.16. att. – *d*) var redzēt un atšķirt prizmatiskus mullīta kristālus, kuru garums $\approx 1 \mu\text{m}$ un kurus nevar redzēt relatīvi mazākā SEM palielinājumā. Redzamais nelielais mullīta kristālu daudzums atbilst šo paraugu rentgena staru fāžu analīzes rezultātiem (3.10. att.). 3.16. att. – *d* labi saskatāms, ka paraugā ir daudz stiklveida fāzes, kura aptver mullīta kristālus.



3.17. att. 1400°C temperatūrā apdedzinātu ar MgO leģētu paraugu SEM mikrofotogrāfijas

Ar MgO leģētu un 1400°C temperatūrā apdedzinātu paraugu struktūra (3.17. att.) tāpat ir homogēna un graudaina, maz saķepusi. Šo paraugu mikrofotogrāfijās var novērot, ka starp graudiem ir stiklveida fāze. Tam par iemeslu var būt vairāki eitektiskie sastāvi MgO–Al₂O₃–SiO₂ sistēmā, kuru kušanas temperatūras ir 1345°C, 1360°C, 1370°C [132].

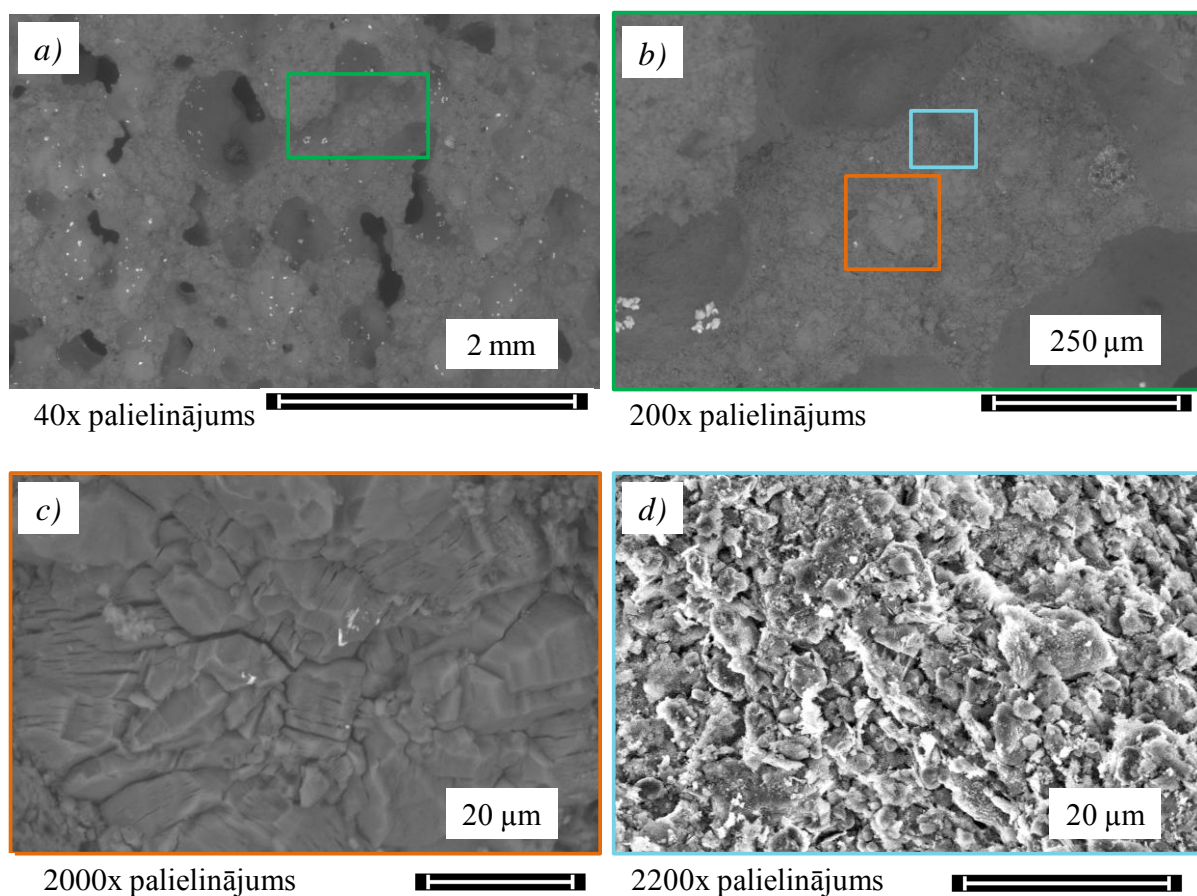
3.18. attēlā salīdzinātas mikrofotogrāfijas paraugiem ar 30 mas.% kaolīna, kas apdedzināti 1750°C un ar MgO un ZrO₂ leģētiem paraugiem, kas apdedzināti attiecīgi 1500°C un 1650°C temperatūrās. Ar MgO leģētos paraugos (3.18.att. – *b* un *b'*), kas apdedzināti 1500°C, struktūra sastāv no haotiski orientētiem prizmatiskiem mullīta kristāliem. Salīdzinājumā ar neleģēto paraugu (30 mas.% 1750°C) mullīta kristāliem, ar MgO leģētajā sastāvā (1500°C) mullīta kristāli pēc garuma ir apmēram līdzīgi. Kristālu sakārtojums ir blīvāks. Lielāks struktūras blīvums vai saķepšana, kā arī kristālu izmēri, forma un noapaļotās šķautnes ir saistīti ar šķidrās fāzes klātbūtni apdedzināšanas procesā pēc kordierīta sadalīšanas 1465°C [16], un ar eitektisko sastāvu MgO–Al₂O₃–SiO₂ sistēmā, kura kušanas temperatūra ir 1425°C [132]. Ar ZrO₂ leģēto paraugu (1650°C) SEM mikrofotogrāfijās (3.18. att. – *c*) redzams, ka struktūra sastāv no haotiski izvietotiem prizmatiskiem mullīta kristāliem un izometriskiem ZrO₂ kristāliem. Šajos paraugos mullīta kristālu savstarpējais novietojums līdzīgs kā neleģētos paraugos (1750°C), bet to izmēri ir relatīvi mazāki nekā neleģētiem paraugiem. Tas varētu būt saistīts ar to, ka ZrO₂ piedeva bremsē mullīta kristālu augšanu augstās temperatūrās [162].



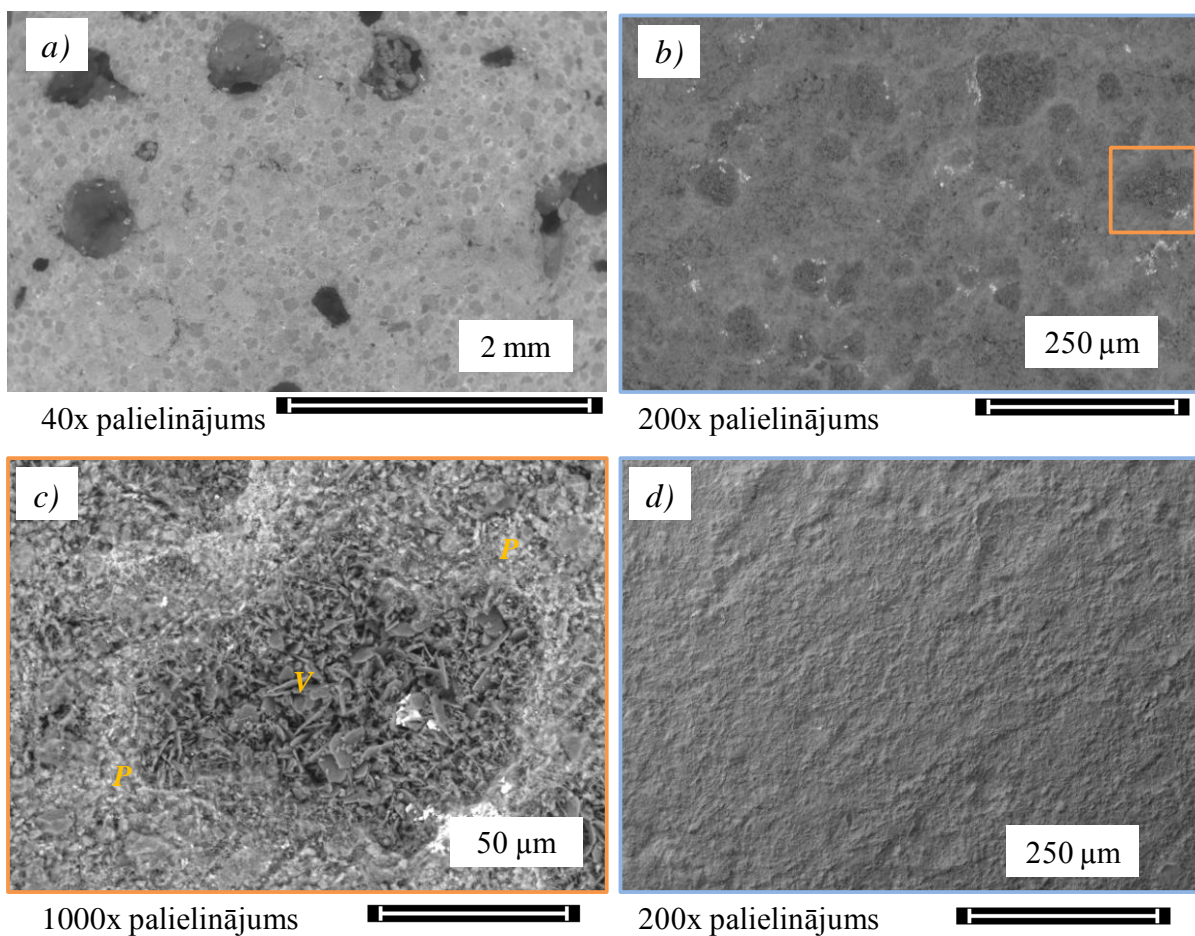
3.18. att. Paraugu mikrostruktūru SEM mikrofotogrāfijas

a, a' – sastāvs ar 30 mas.% kaolīna (1750°C);
b, b' – sastāvs leģēts ar 5 mas.% MgO (1500°C);
c, c' – sastāvs leģēts ar 5 mas.% ZrO₂ (1650°C);

Mikrofotogrāfijās 3.19. attēlā redzamo ar WO_3 leģēto un 1200°C temperatūrā apdedzināto paraugu struktūra arī nav blīva un tajā var atšķirt relatīvi vienmērīgi sadalītus graudus, kuru izmērs $\leq 80 \mu\text{m}$. Šī parauga lielākā palielinājumā 3.19. att. – c redzams, ka graudi ir saplaisājuši. Tātad tie ir $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ graudu agregāti, kuri veidojas no izmantoto $80 \mu\text{m}$ izmēra $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ polimorfo pārvērtību rezultātā. Apdedzinot 1200°C temperatūrā, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ paliek neizreagējis ar SiO_2 , jo SEM attēlā nav redzami iegareni prizmatiski mullīta kristāli un rentgenogrammā (3.12. att.) mullīta fāze maz izteikta.



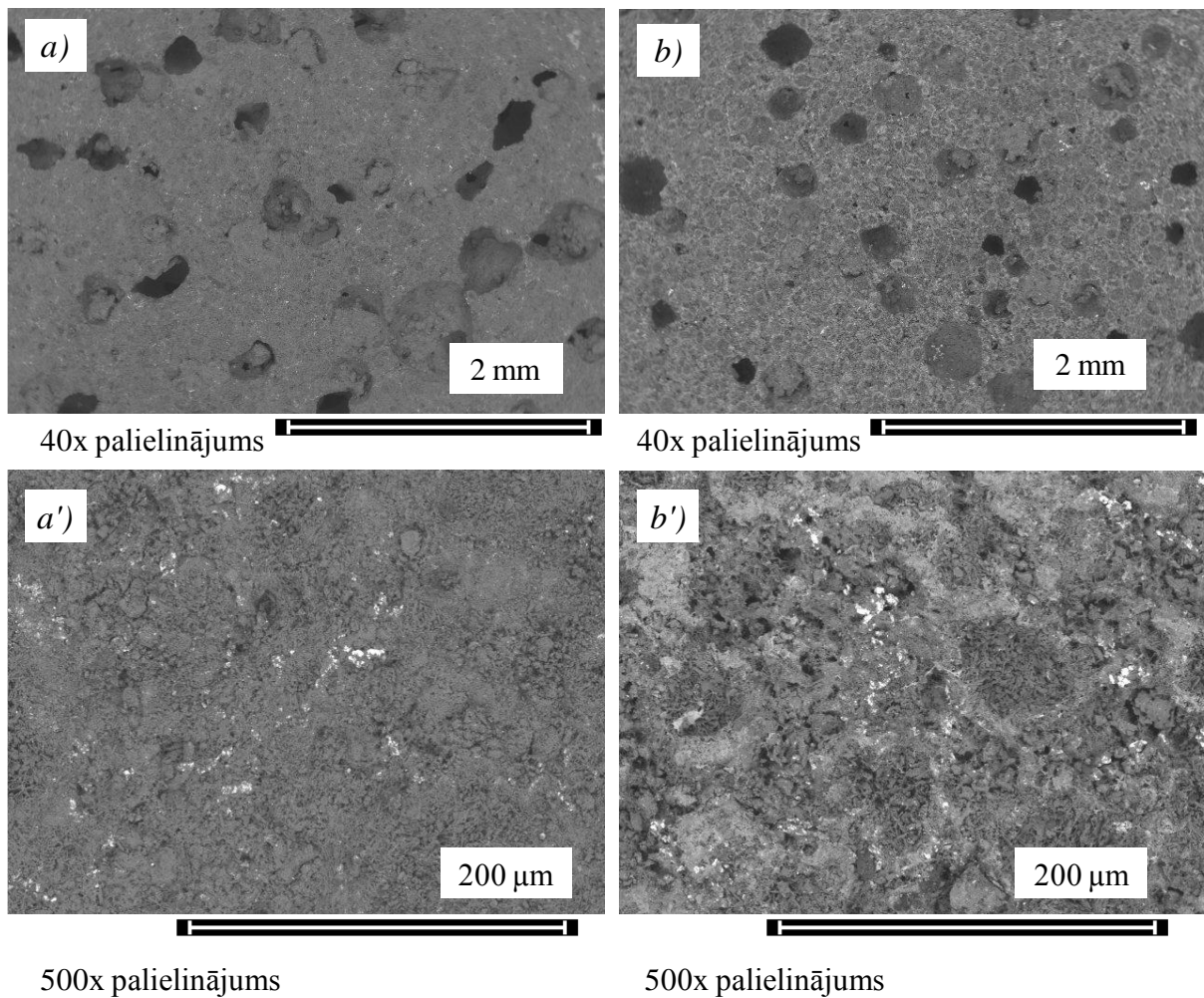
3.19. att. Ar WO_3 leģētu un 1200°C apdedzinātu paraugu SEM mikrofotogrāfijas



3.20. att. Ar WO_3 leģētu un 1300°C temperatūrā apdedzinātu paraugu SEM mikrografijas:

a, b, c – struktūras SEM; *d* – skenētā laukuma virsmas topogrāfija,
V – apgabala vidusdaļas rajons, *P* – apgabala perifērijas rajons

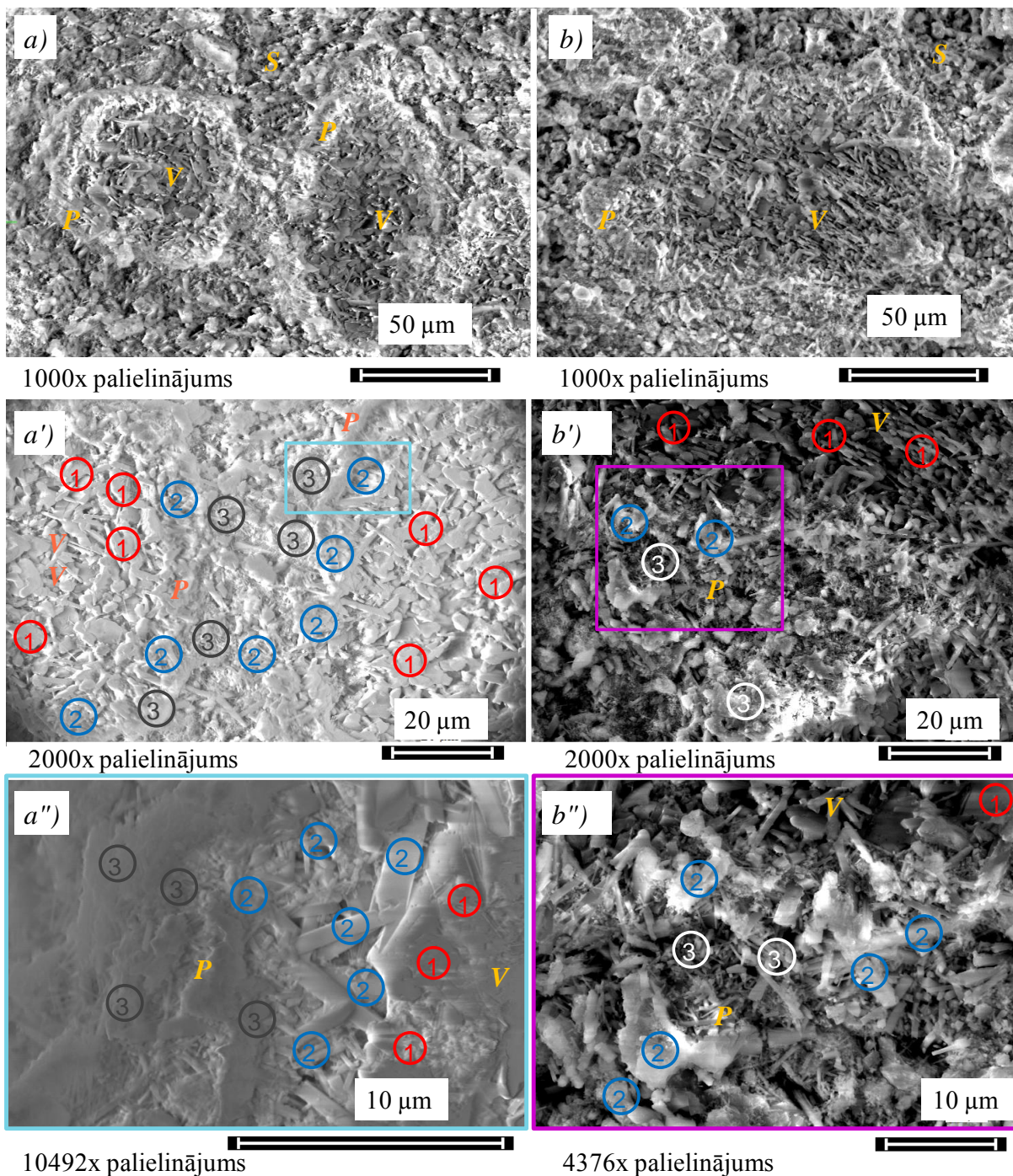
1300°C temperatūrā apdedzinātu ar WO_3 leģētu paraugu SEM mikrografijās 3.20. – *a* un *b* attēlos var atšķirt relatīvi vienmērīgi sadalītus laukumus vai apgabalus (tumši pelēki apgabali SEM attēlā), kā arī apkārt šiem apgabaliem var atšķirt gaišākus laukumus, kas varētu apzīmēt savienojumu ar lielāku gaismas laušanas koeficientu. Šo paraugu XRD (3.13. att.) liecina par $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ fāzes klātbūtni, kurai savukārt gaismas laušanas koeficients ir vienāds ar 2 un ir lielāks par mullīta gaismas laušanas koeficientu 1,64 [106, 165]. Pēc šo apgabalu skenētās virsmas topogrāfijas (3.20. att. – *d*) secināts, ka šie apgabali nav poras. Savukārt lielākā palielinājumā (3.20. att. – *c*) tajos izšķirami divi rajoni. Ar *V* burtu apzīmēto rajonu veido lielāka izmēra kristāli, kuri aizņem apgabala vidusdaļu, bet ar *P* apzīmēto rajonu, kurš aptver *V* rajonu, – daudz mazāka izmēra kristāli.



3.21. att. Ar WO_3 leģētu 1400°C un 1500°C temperatūrā apdedzinātu paraugu SEM mikrofotogrāfijas: *a, a'* – apdedzināšanas temperatūra 1400°C ; *b, b'* – apdedzināšanas temperatūra 1500°C

1400°C temperatūrā apdedzinātu šāda sastāva paraugu SEM mikrofotogrāfijās (3.21. att.) redzamas gan poras, gan ieapaļi laukumi (3.21. att. – *a* un *a'*). Pēc apdedzināšanas 1500°C temperatūrā šādi laukumi ir labāk saskatāmi (3.21. att. – *b* un *b'*). Šos laukumus aptver gaišāka josla. Analizējot mikrofotogrāfijas, redzams, ka šādi laukumi salīdzinoši vienmērīgi sadalīti pa skenēto virsmu.

Šādu apgabalu novietojuma, tajos esošo kristālu formas, fāžu sastāvu un iespējamo dažādo ķīmisko elementu sadalījumu, tiek izmantots augstas izšķirtspējas skenējošais elektronu mikroskops „*FEI-Nova NanoSEM 650*” un enerģijas dispersijas spektroskopija, izmantojot rentgenstaru fluorescences spektrometru *TEAMTM Integrated EDS* ar *Apollo X SDD*.



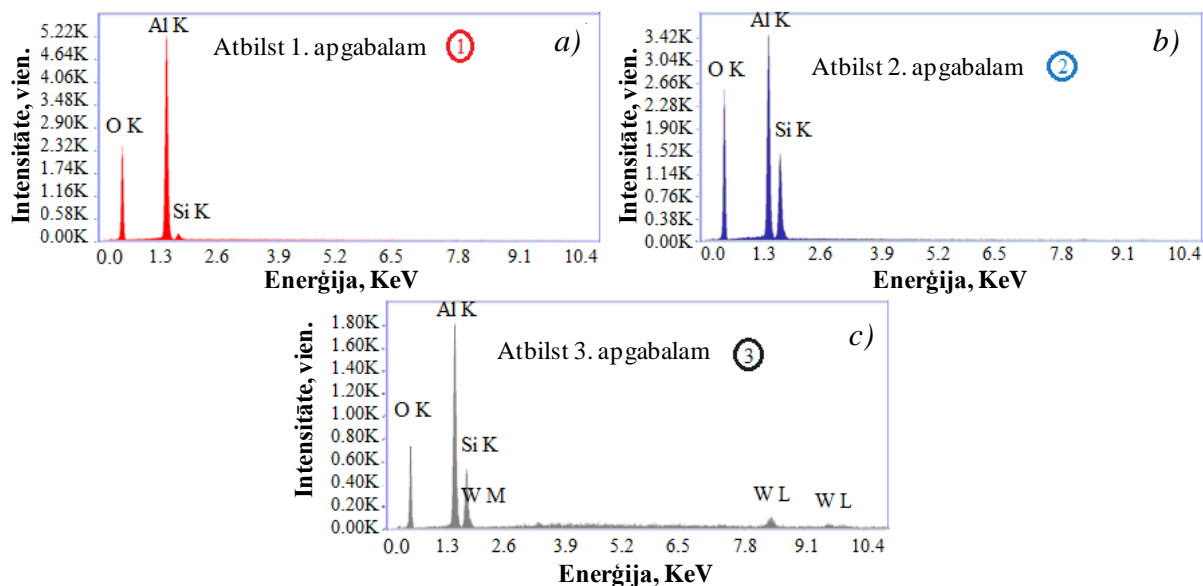
3.22. att. Ar WO_3 leģētu un 1400°C un 1500°C temperatūrā apdedzinātu paraugu SEM un ar EDS analizētie apgabali:

SEM dažādos palielinājumos: *a, a', a''* – 1400°C , *b, b', b''* – 1500°C ;
 ar 1, 2, 3 cipariem un ar krāsainiem apliem apzīmēti ar EDS analizētie apgabali;
V – klasteru vidusdaļa, *P* – klasteru perifērijas daļa, *S* – daļa starp klasteriem

Paraugu struktūrā esošie ieapaļie laukumi lielākā palielinājumā parādīti SEM mikrografijās 3.22. attēlā. Tos analīzes rezultātā nosaucām par klasteriem, jo tie sastāv no līdzīgiem uzbūves elementiem, šajā gadījumā kristāliem. Klasteru vidusdaļu (*V*) un perifēriju (*P*) veido dažāda izmēra un formas kristāli. Klasteru vidējais izmērs ir robežās apmēram no 70 līdz 100 μm . Pēc formas un kristālu novietojuma 1400°C un 1500°C

temperatūrās apdedzinātajos paraugos izveidojušies klasteri ir līdzīgi 1300°C temperatūrā apdedzinātajos paraugos redzamajiem laukumiem, (3.20. att. – c, 3.22. att. – a un b).

3.22. attēlā ar attiecīgo krāsu apliem un skaitļiem apzīmēti paraugu klasteru un struktūras apgabali, kas pētīti ar rentgenstaru enerģijas dispersijas spektroskopijas punktu analīzi, un kuru enerģijas dispersijas spektri parādīti 3.23. attēlā.



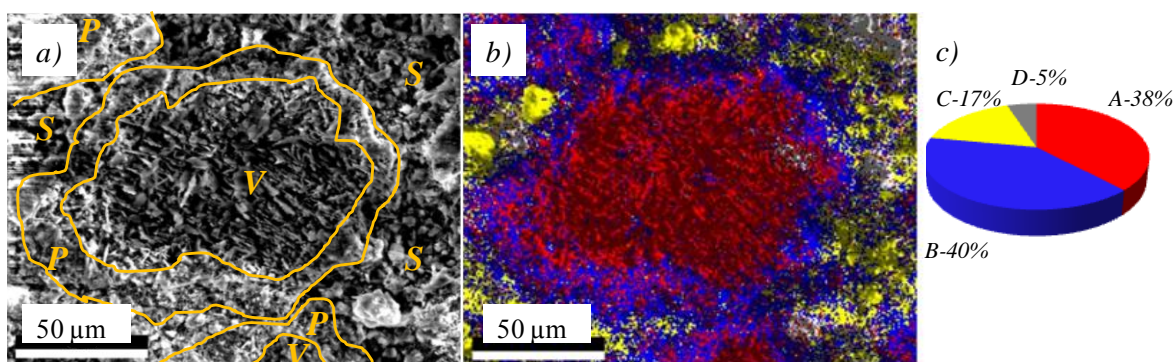
3.23. att. Enerģijas dispersijas spektri ar WO₃ legētiem un 1400°C un 1500°C temperatūrās apdedzinātiem paraugiem: Katra apla attiecīga krāsa un numurs atbilst noteiktam enerģijas dispersijas spektram: a – 1. sarkanais aplis; b – 2. zils aplis; c – 3. pelēks vai balts aplis

SEM-EDS analīzes rezultātā konstatēti struktūras rajoni, kuriem ir vienādi enerģijas dispersijas spektri. Tā klasteru vidusdaļas analizētiem apgabaliem, kas apzīmēti ar sarkano apli un ciparu „1”, atbilst enerģijas dispersijas spektrs (3.23. att. – a), kurā spilgti izteikti skābeklim (O) un alumīnijam (Al) refleksi, bet silīcija (Si) reflekss izteikts mazākā mērā. Ar zilo krāsu un ciparu „2” apzīmēto apgabalu (3.23. att. – b) enerģijas dispersijas spektrā tāpat spilgti izteikti skābekļa un alumīnija refleksi, bet silīcija reflekss izteikts nedaudz intensīvāk nekā pirmajam apgabalam- cipars „1”. Ar ciparu „3” apzīmētie un ar pelēko vai balto krāsu apvilktie apgabali (šādam apgabalam izmantotas divas krāsas, lai tie būtu labāk redzami attēlā) satur skābekli, alumīniju, silīciju un volframu (3.23. att. – c). Skābekļa, alumīnija un silīcija refleksi ir K-sērijas refleksi, bet volframa refleksi ir M- un L- sērijas refleksi.

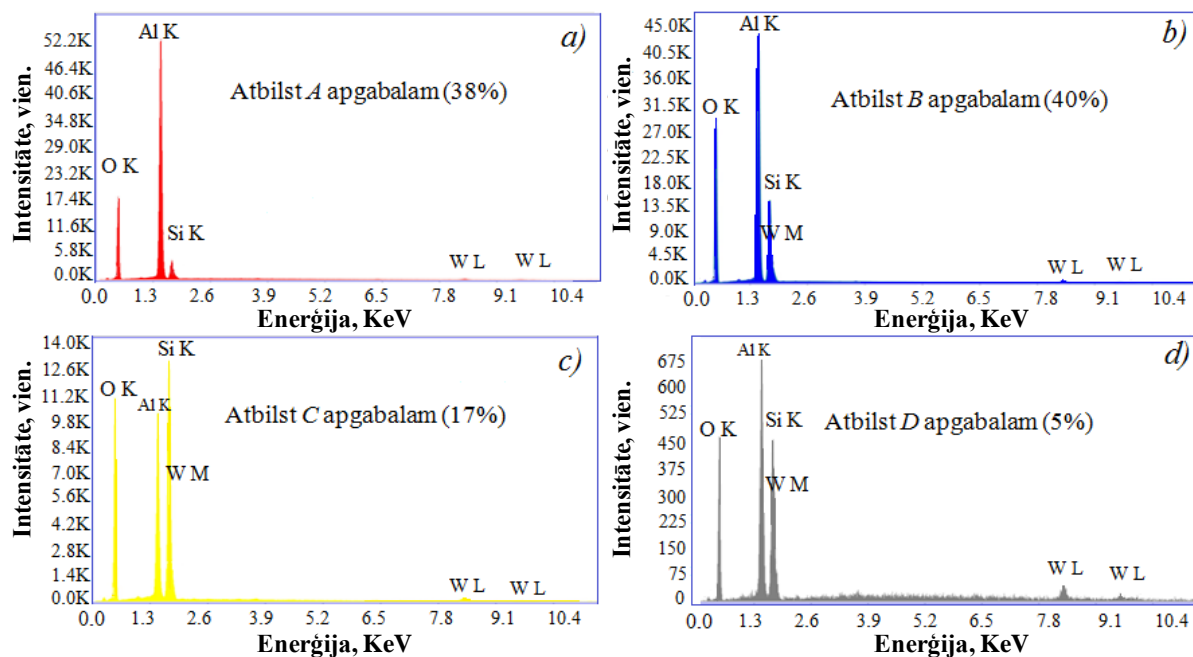
Tā kā EDS punktu analīze nedod pilnu parauga ķīmisko elementu sadalījuma kopskatu analizēto apgabalu mazā laukuma dēļ, tad ar WO₃ legētajam paraugam, kas apdedzināts 1500°C temperatūrā, tika veikta materiāla apgabala nepārtrauktā EDS analīze – kartografēšana (3.24. att.). 3.24. – b un c attēlos redzams ar dažādām krāsām apzīmētais attiecīgo enerģijas dispersijas spektru apgabalu sadalījums paraugā, kas arī attēlo pētīto

struktūras laukumu un iespējamo fāžu sadalījumu. Šo apgabalu enerģijas dispersijas spektri parādīti 3.25. attēlā.

Ar sarkano krāsu apzīmētais apgabals *A* aizņem 38% no analizētā struktūras laukuma un aizņem galvenokārt klastera vidusdaļu (*V*), kā arī nedaudz iesniedzas perifērijā (*P*) (3.24. att. – *b* un *c*). Šim apgabalam atbilst enerģijas dispersijas spektrs (3.25. att. – *a*), kurā visizteiktākais reflekss atbilst alumīnijam (Al), tad skābeklim (O) un silīcijam (Si), bet vājākais reflekss ir volframam (W). Analīzes rezultātā klastera perifērijas rajons (apgabals *B*) tiek apzīmēts ar zilo krāsu, un tas aizņem 40%. Šim apgabalam atbilstošajā ED spektrā redzamas visu trīs elementu: alumīnija, skābekļa un silīcija, bet klāt ir arī volframa reflekss (3.25. att. – *b*). Starp klasteriem redzami apgabali (*C*), kas apzīmēti dzeltenā krāsā, un kas aizņem 17%. Šī dzeltenā apgabala enerģijas dispersijas spektrā visintensīvāk izteikti silīcija un skābekļa refleksi, kā arī redzami alumīnija un volframa refleksi (3.25. att. – *c*). *D* apgabalu, kas apzīmēts ar pelēko krāsu, redzams klasteru perifērijā un starp klasteriem. Šāda apgabala spektrs aizņem 5%, un tā refleksi atbilst Al, O, Si un W, un šo elementu refleksu attiecība līdzīga *B* apgabala elementu refleksu attiecībai.



3.24. att. Ar WO_3 leģēta 1500°C temperatūrā apdedzināta parauga EDS analīze:
a – analizētas struktūras SEM mikrografija, *V* – klasteru vidusdaļa, *P* – klasteru perifērijas daļa,
S – daļa starp klasteriem; *b* – EDS kartografēšana; *c* – skenēta laukuma ED spektru procentuālais sadalījums



3.25. att. Ar WO_3 leģēta (1500°C) parauga atbilstošo apgabalu enerģijas dispersijas spektri: *a* – *A* apgabala ED spektrs; *b* – *B* apgabala ED spektrs; *c* – *C* apgabala ED spektrs; *d* – *D* apgabala ED spektrs

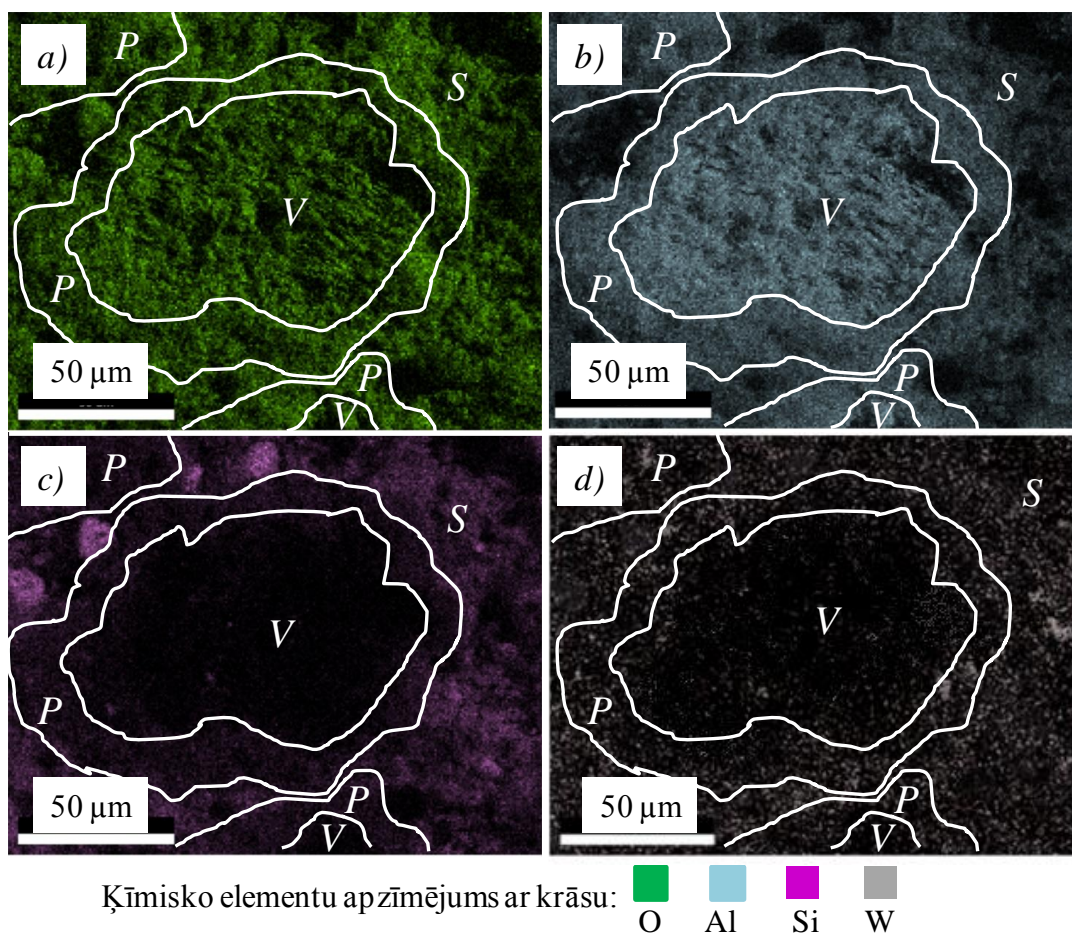
Salīdzinot savā starpā enerģijas dispersijas spektrus pēc punktu analīzes rezultātiem (3.23. att.) un pēc nepārtrauktās analīzes rezultātiem (3.25. att. un 3.1. tabula), redzams, ka 1 un *A*, 2 un *B*, 3 un *D* apgabaliem, kuri apzīmēti ar attiecīgām krāsām (sarkano, zilo un pelēko) enerģijas dispersijas spektru kopainas un O, Al, Si refleksu intensitātes attiecības ir līdzīgas savā starpā. *A* un *B* apgabalu spektros nav redzams volframa refleksi, jo EDS punktu metodē analīzē mazāku skenēšanas laukumu un tāpēc varbūtībā, ka tajā laukumā būs volframs, ir mazāka, nekā nepārtrauktās analīzes gadījumā. Ņemot vērā to, ka silīcija un volframa refleksi sakrīt, gan no spektru salīdzinājuma (3.25. att.), gan no ķīmisko elementu sadalījuma (3.26. att. – *d*), gan no 3.1. tabulas redzams, ka volframa daudzuma intensitāte pieaug virzienā no klasteru perifērijas iekšējās malas uz perifērijas ārējo malu un lielāka daļa atrodas starp klasteriem.

3.1. tabula

Ar WO_3 leģēto (1500°C) paraugu sastāva analīzes rezultāti atbilstošiem apgabaliem

Elem.	Atbilst <i>A</i> apgabalam			Atbilst <i>B</i> apgabalam			Atbilst <i>C</i> apgabalam			Atbilst <i>D</i> apgabalam		
	Svara	Atomu	Inten.,	Svara	Atomu	Inten.,	Svara	Atomu	Inten.,	Svara	Atomu	Inten.,
	%	%	r.v.	%	%	r.v.	%	%	r.v.	%	%	r.v.
O	42.17	56.9	204.7	47.7	63.66	279.2	48	64.47	259	35.9	61.23	41.5
Al	47.79	38.23	793.4	31.92	25.26	595.7	18.45	14.69	331.3	20.61	20.84	88.9
Si	5.64	4.33	58.5	13.48	10.25	190.9	26.02	19.91	414.7	13.93	13.54	52.7
W	4.39	0.54	5.5	6.89	0.83	10	7.53	0.92	11.3	29.57	4.39	9.4

Ķīmisko elementu O, Al, Si un W sadalījums analizētajā parauga laukumā parādīts 3.26. attēlā. Tā kā pētītā keramika ir oksīdu keramika, tad 3.26. – *a* attēlā redzams skābekļa vienmērīgs sadalījums pa visu pētīto laukumu. Tāpat lielu daļu aizņem Al (3.26. att. – *b*), pie kam alumīnija intensitāte relatīvi lielāka ir klasteru vidusdaļā. 3.26. – *c* attēlā parādīts Si sadalījums un redzams, ka klasteru vidusdaļā silīcija nav, bet tā daudzuma intensitāte palielinās virzienā no klasteru perifērijas uz laukumu starp klasteriem. 3.26. – *d* attēlā redzams, ka volframs izkliedēts visā analizētajā apgabalā. Relatīvi maz tas ir klasteru vidusdaļā, bet galvenokārt atrodas klasteru perifērijā un laukumā starp klasteriem.



3.26. att. Ar WO_3 leģēta (1500°C) parauga ķīmisko elementu sadalījums pētītajā apgabalā:
a – skābekļa sadalījums; *b* – alumīnija sadalījums; *c* – silīcija sadalījums; *d* – volframa sadalījums;
V – klasteru vidusdaļa, *P* – klasteru perifērija, *S* – laukums starp klasteriem

Pēc analizēto paraugu struktūras SEM mikrofotografijām, ķīmisko elementu sadalījuma, EDS spektriem un noteikto elementu refleksu intensitātes attiecības var secināt, ka ar *I* un *A* apzīmēti apgabali no klasteru vidusdaļas sastāv galvenokārt no korunda kristāliskās fāzes. Ar *2*, *3* un *B* apzīmētajā apgabalā, kas atbilst klasteru perifērijai, skābekļa, alumīnija un silīcija refleksu attiecība atbilst mullīta fāzei. Apgabalā starp graudiem, kas

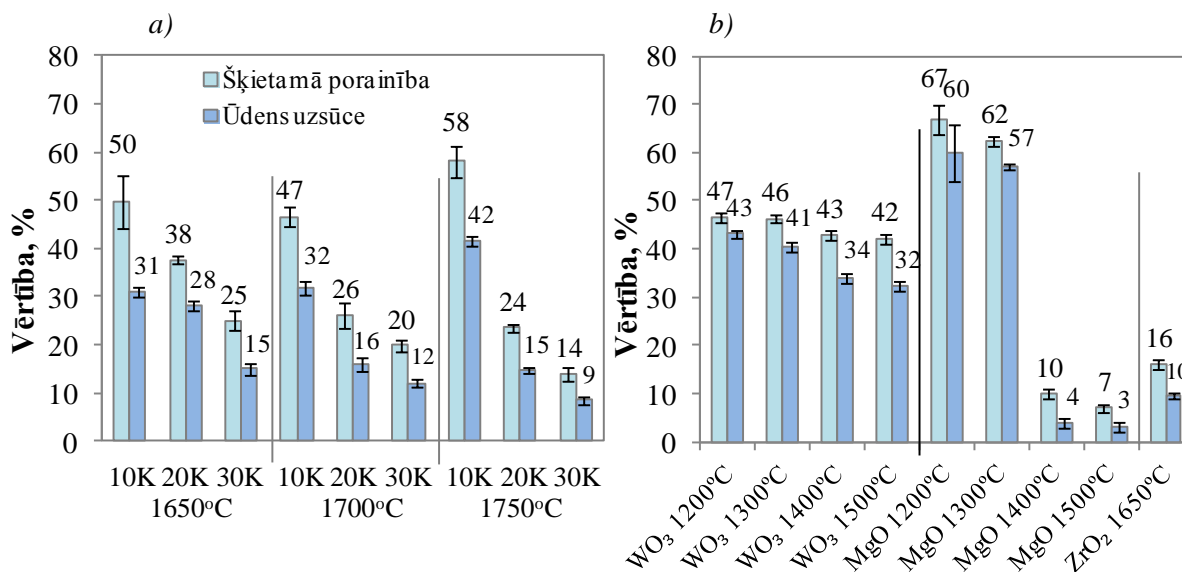
apzīmēts ar *C* un dzeltenu krāsu, pēc to elementu attiecības var pieņemt, ka tajā ir mullīts, kristobalīts un volframu saturoša kristāliska fāze, kas varētu būt gan $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$, gan neizreagējis WO_3 . *D* apgabala ED spektri arī atbilst galvenokārt mullīta fāzei un volframu saturošai fāzei. Tā kā *W* un *Si* elementu atbilstošo refleksu maksimumi sakrīt, grūti izteikt precīzus secinājumus par konkrētas fāzes $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ vai WO_3 klātbūtni.

Analizējot gan apskatīto literatūrā esošo informāciju, gan eksperimentāli iegūtos datus pēc rentgena staru fāžu analīzes un SEM rezultātiem, var secināt, ka leģēšana ar WO_3 ietekmē keramikas materiāla struktūru, fāžu un savdabīgo kristālisko klasteru veidošanos. Izejvielu suspensijas sagatavošanas laikā visas pulverveida izejvielas tiek vienmērīgi sadalītas suspensijas tilpumā. Lielās $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($d_{50}=80\ \mu\text{m}$) daļiņas pārklāj suspensija ar pārējām mazāka izmēra izejvielu daļiņām. Savukārt zināms, ka WO_3 uz $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ virsmas inhibē tā transformāciju par $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ modifikāciju un līdz ar to stabilizē daļiņu virsmu, un vienlaicīgi sekmē $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ un SiO_2 reakciju, un mullīta veidošanos, jo jonu difūzijas enerģija ir mazāka $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ gadījumā [35, 147]. Tā 1200°C temperatūrā apdedzinātos paraugos notikusi $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ modifikācijas maiņa par $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ un izveidojušies lieli $\approx 80\ \mu\text{m}$ korunda aglomerāti, kas bija redzami no rentgena staru fāžu analīzes datiem (3.12. att.) un SEM mikrografijām (3.19. att.). Paaugstinot apdedzināšanas temperatūras līdz 1300°C , uz $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ agregātu virsmas notiek $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ un kristobalīta reakcija un mullīta tālāka veidošanās. Tādā veidā pēc apdedzināšanas 1300°C temperatūrā struktūrā izveidojušies klasteriem līdzīgi apgabali, kuri sastāv no izometriskiem un anizometriskiem $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ kristāliem, ap kuriem ir izveidojušies sīki mullīta kristāli. Paraugiem, kas apdedzināti gan 1400°C , gan 1500°C temperatūrās, korunda kristāli veido porainus aglomerātus. Ap korunda aglomerātiem izveidojušies dažāda izmēra raksturīgi prizmatiski kristāli. Klasteri savā starpā savienoti ar savdabīgiem tiltiņiem, kuri pēc EDS sastāv no volframu saturošas fāzes un mullīta fāzes. Savukārt mullīta-korunda klasteri atrodas mullītu, kristobalītu un volframa fāzi saturošā matricā. Zināms, ka temperatūrās virs 800°C notiek WO_3 sublimācija. Mūsu gadījumā WO_3 sublimācija nenotiek uz paraugu ārpusi, jo gan pēc ārēja izskata - paraugam piemīt vienmērīga gaiši dzeltena krāsa paraugu WO_3 leģēšanas rezultātā, gan pēc rentgenstaru enerģijas dispersijas spektroskopijas datiem redzams, ka volframa joni relatīvi vienmērīgi sadalīti laukumā ap klasteriem. Iespējams, tas saistīts ar to, ka WO_3 sublimācija tiek aizkavēta ar metakaolinītu, kas veidojas no kaolinīta jau 550°C temperatūrā, kā arī ar alumīnija volframāta veidošanos laikā, kas apskatīts paraugu fāžu sastāva analīzes daļā.

3.2. Sastāvu ietekme uz porainību un poru izmēru

Paraugu porainība

Viens no darba mērķiem bija iegūt augsti porainu mullīta keramiku ar porainību $\geq 40\%$. Paraugu porainības un ūdens uzsūces noteikšanas rezultāti parādīti 3.27. attēlā. Alumīnija un ūdens ķīmiskās reakcijas rezultātā ūdeņraža izdalīšanās sekmē pamatā sfēriskās formas poru veidošanos visos paraugos. Nelegētiem paraugiem, palielinot kaolīna daudzumu, proporcionāli samazinās paraugu šķietamā porainība un ūdens uzsūce. Tas raksturīgs visās trīs temperatūrās 1650°C, 1700°C un 1750°C apdedzinātiem paraugiem. Ņemot vērā kļūdu robežas, redzams, ka paraugiem ar 10 mas.% kaolīna pēc apdedzināšanas 1650–1750°C ir vislielākā šķietamā porainība 50–58%, paraugiem ar 20 mas.% tā ir mazāka par 38% un paraugiem ar 30 mas.% tā ir mazāka par 25%. Savukārt paraugiem ar lielāko mullīta fāzes daudzumu, kas satur 30 mas.% kaolīna un apdedzināti 1750°C temperatūrā, ir vismazākā porainība 14%. Ūdens uzsūce visiem nelegētiem paraugiem apmēram par $10 \pm 2\%$ mazāka nekā šķietamā porainība.



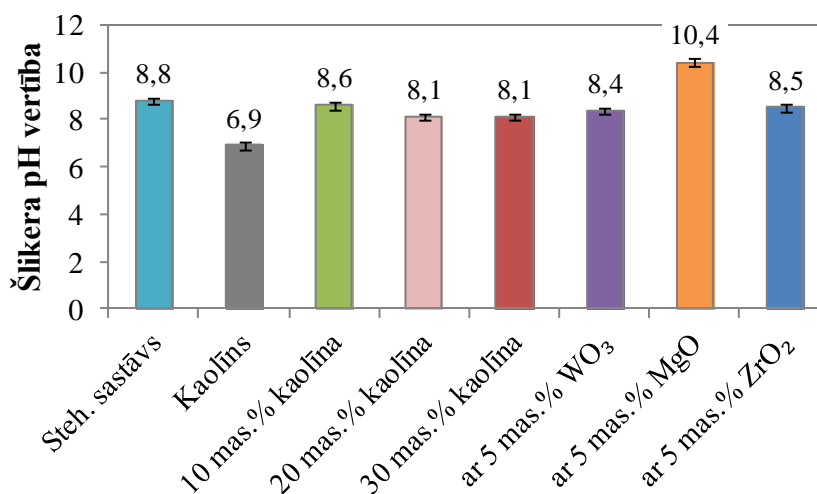
3.27. att. Šķietamās porainības un ūdens uzsūces salīdzinājums:

a – nelegētiem paraugiem ar dažādu kaolīnu saturu; b – ar 5 mas.% metāla oksīda legētiem paraugiem

3.27. – b attēlā redzama paraugu ar 30 mas.% kaolīna un ar WO₃, MgO, ZrO₂ legēto paraugu šķietamā porainība un ūdens uzsūce. Ar WO₃ legētiem paraugiem šķietamā porainība pārsniedz 40%, un, paaugstinot apdedzināšanas temperatūru no 1200 līdz 1500°C, šķietamā porainība izmainās relatīvi maz, tikai par $5 \pm 1\%$. Savukārt ar WO₃ legētiem paraugiem un apdedzinātiem 1500°C, un kuros dominējošā kristāliskā fāzi ir mullīts, porainība apmēram par 25% lielāka nekā nelegētiem paraugiem ar 30 mas.% kaolīna, kas

apdedzināti trīs dažādās temperatūrās. Ar MgO leģēto - 1200°C un 1300°C temperatūrā apdedzināto paraugu gadījumā šī sārzmazņu oksīda izmantošana izraisa paraugu šķietamās porainības palielināšanos par 62–67%, kas ir lielāka, nekā visiem sintezētajiem paraugiem. Ar MgO leģēto paraugu apdedzināšana 1400°C un 1500°C temperatūrās stipri samazina šo paraugu porainību un ūdens uzsūci, jo paraugi ir stipri saķepuši un sablīvējušies. Šo paraugu šķietamā porainība mazāka par neleģēto paraugu ar 30 mas.% kaolīna (1750°C) porainību. Ar ZrO₂ leģētiem paraugiem, kas apdedzināti 1650°C temperatūrā, šķietamā porainība ir nedaudz lielāka nekā paraugiem ar 30 mas.% kaolīna, kas apdedzināti 1750°C temperatūrā.

Apdedzināšanas temperatūra ietekmē gan neleģēto, gan leģēto paraugu porainību. Ņemot vērā kļūdas robežas, redzams, ka, paaugstinot apdedzināšanas temperatūru, šķietamā porainība samazinās, kas saistīts ar sintezētās keramiku saķepšanas pakāpes palielināšanos.



3.28. att. Šlikeru pH vērtību salīdzinājums

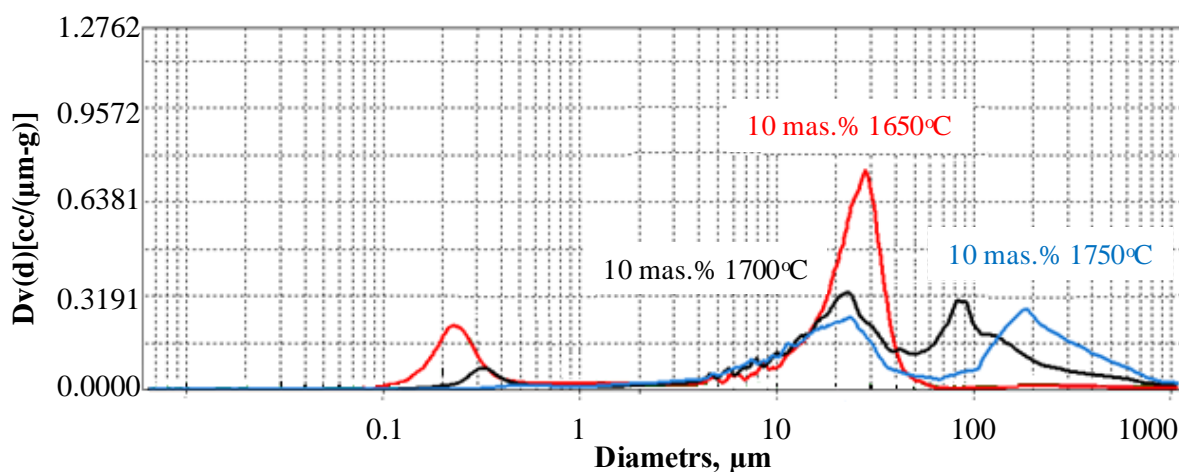
Neleģēto paraugu šķietamās porainības samazināšanās saistīta ar kaolīna ietekmi uz paraugu šlikeru pH vērtību. 3.28. attēlā redzams, ka stehiometriskā sastāva pH vērtība ir lielāka nekā sastāviem ar kaolīnu. Stehiometriskā sastāva šlikerim ir sārmaina vide un pēc pH-metra datiem pH ir 8,8, savukārt kaolīna šlikera pH vērtība ir 6,9 jeb vāji skāba, kas ir mazāka nekā nepieciešama Al pastas reakcijai ar ūdeni. Tāpēc ar kaolīna pievienošanu un tā daudzuma pieaugumu samazinās šlikeru pH vērtība, kas var būt par iemeslu porainības samazināšanai. Tāpat ar kaolīna daudzuma pieaugumu samazinās γ -Al₂O₃ saturs šlikerī. Gamma alumīnija oksīda labvēlīga ietekme uz šlikera pH un paraugu porainības palielinājumu zināma no iepriekšējiem darbiem [142].

WO₃ un MgO pievienošana paraugu šlikeriem ar 30 mas.% kaolīna palielina to pH vērtību no 8,1 attiecīgi līdz 8,4 un līdz 10,4 (3.28. att.). Līdz ar to šāds pH palielinājums uzlabo Al un H₂O reakciju, un palielina H₂ izdalīšanās intensitāti, kas pēc tam ietekmē

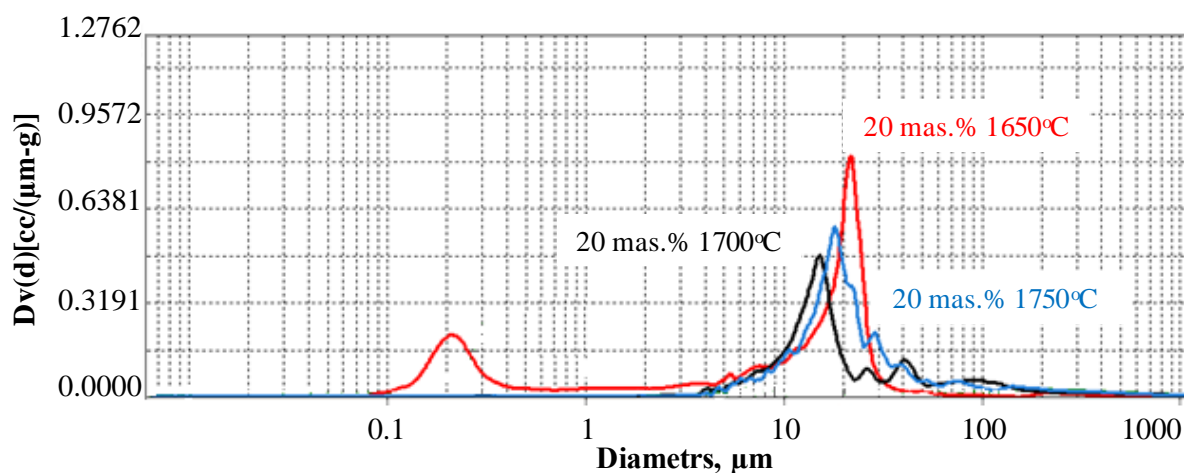
materiāla porainību. ZrO_2 pievienošana šlikierim ar 30 mas.% kaolīna palielina šlikera pH no 8,1 līdz 8,5, bet šo paraugu porainība labākas saķepšanas dēļ ir mazāka nekā nelegētiem paraugiem ar 30 mas.% kaolīna un apdedzinātiem vienādā temperatūrā $1650^\circ C$.

Poru izmēru sadalījums

Paraugiem ar 10 un 20 mas.% kaolīna, kas apdedzināti $1650^\circ C$ temperatūrā, ir redzami divi poru izmēru sadalījuma diapazoni (3.29. un 3.30. att.). Viens diapazons ir ar poru izmēru no 0,1 līdz 0,5 μm , kurā visvairāk poru ir ar 0,2 μm diametru, otrs diapazons ir ar poru izmēriem $\approx 10\text{--}20 \mu m$. Šiem paraugiem lielāko un apmēram vienādu tilpumu aizņem poras ar izmēru ap 20 μm . Paraugiem ar 10 mas.% kaolīna, kas apdedzināti $1700^\circ C$ un $1750^\circ C$ temperatūrās (3.29.att.), gan mazo, gan lielāko poru tilpums samazinās, paaugstinot apdedzināšanas temperatūru. $1750^\circ C$ temperatūrā apdedzinātiem paraugiem izteiktākais lielāko poru diametrs pārvietojas lielāka diametra virzienā, t.i., no 80 μm uz 200 μm . Tā paraugiem ar 10 mas.% kaolīna ($1700^\circ C$) visintensīvāk izteiktas poras ar izmēru 0,3 μm , 20 μm , 80 μm . Savukārt šī sastāva paraugiem, kas apdedzināti $1750^\circ C$ temperatūrā, mazo poru vairs nav vai arī to tilpums ir niecīgs šajā mērogā, bet lielāko tilpumu aizņem poras ar izmēru apmēram 20 μm un 250 μm . Paraugiem ar 20 mas.% kaolīna, kas apdedzināti $1700^\circ C$ un $1750^\circ C$ temperatūrās, ir viens izteikts poru izmēru sadalījuma diapazons, un poras ir ar izmēru $\approx 10\text{--}20 \mu m$.

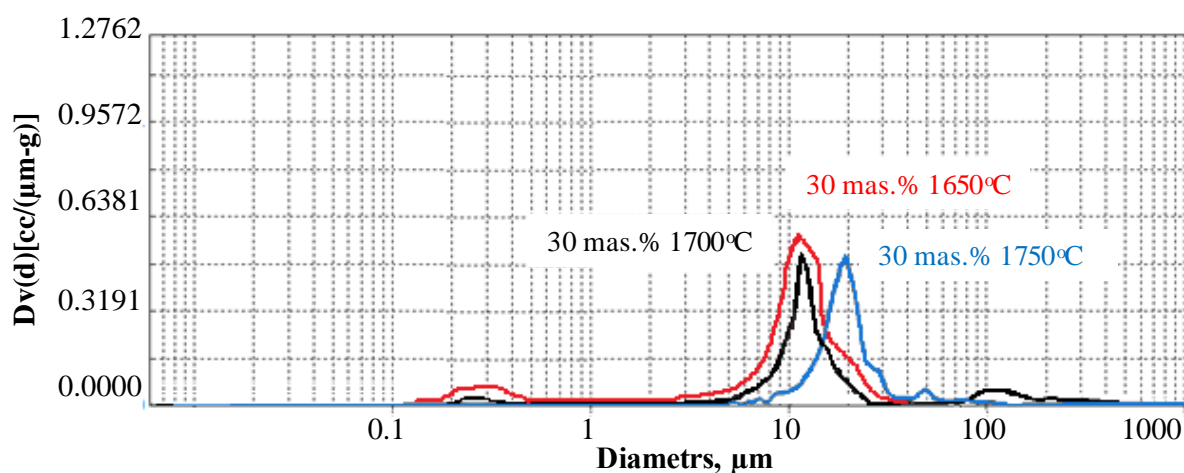


3.29. att. Poru izmēru sadalījums paraugiem ar 10 mas.% kaolīna un apdedzinātiem dažādās temperatūrās

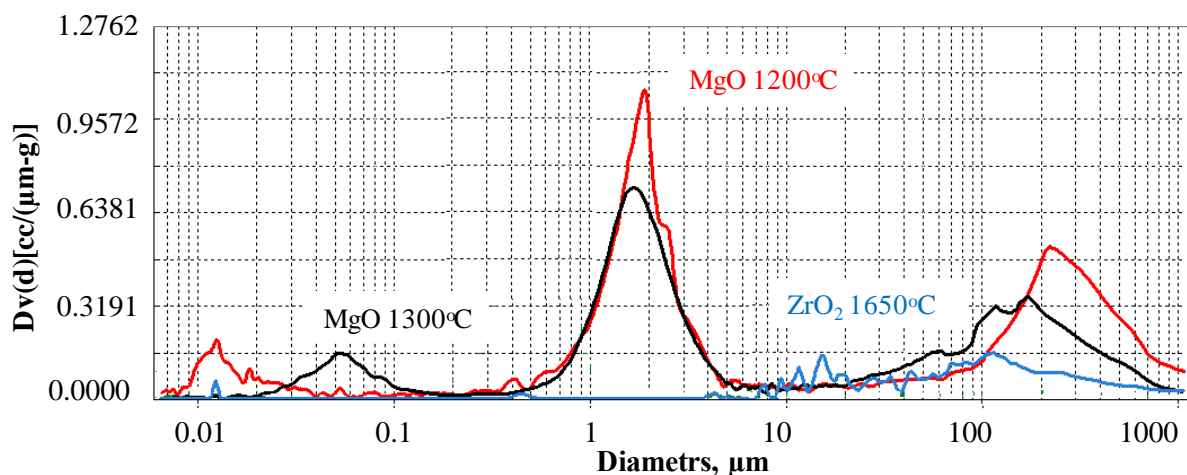


3.30. att. Poru izmēru sadalījums paraugiem ar 20 mas.% kaolīna un apdedzinātiem dažādās temperatūrās

Paraugiem ar 20 un 30 mas.% kaolīna ir līdzīgs poru izmēru sadalījums (3.30. un 3.31. att.). Paraugiem ar 30 mas.% kaolīna, kas apdedzināti 1650°C temperatūrā, lielāko tilpumu aizņem poras ar ≈ 20 μm diametru, bet ir arī mazākas poras $\approx 0,1-0,5$ μm diametrā. Paaugstinot šādu paraugu apdedzināšanas temperatūru līdz 1700°C, 20 μm diametra poru tilpums samazinās. Savukārt pēc apdedzināšanas 1750°C temperatūrā, šajos paraugos maksimālais poru izmērs nedaudz nobīdās lielākā diametra virzienā, un lielāko tilpumu aizņem 20–25 μm poras. Līdzīgs poru izmēru sadalījums paraugiem ar 20 un 30 mas.% saistīts ar gandrīz vienādu suspensijas vidējo pH vērtību $\approx 8,1$, kas nodrošina līdzīgus apstākļus Al un H₂O reakcijai un ūdeņraža izdalīšanās procesam.



3.31. att. Poru izmēru sadalījums paraugiem ar 30 mas.% kaolīna un apdedzinātiem dažādās temperatūrās

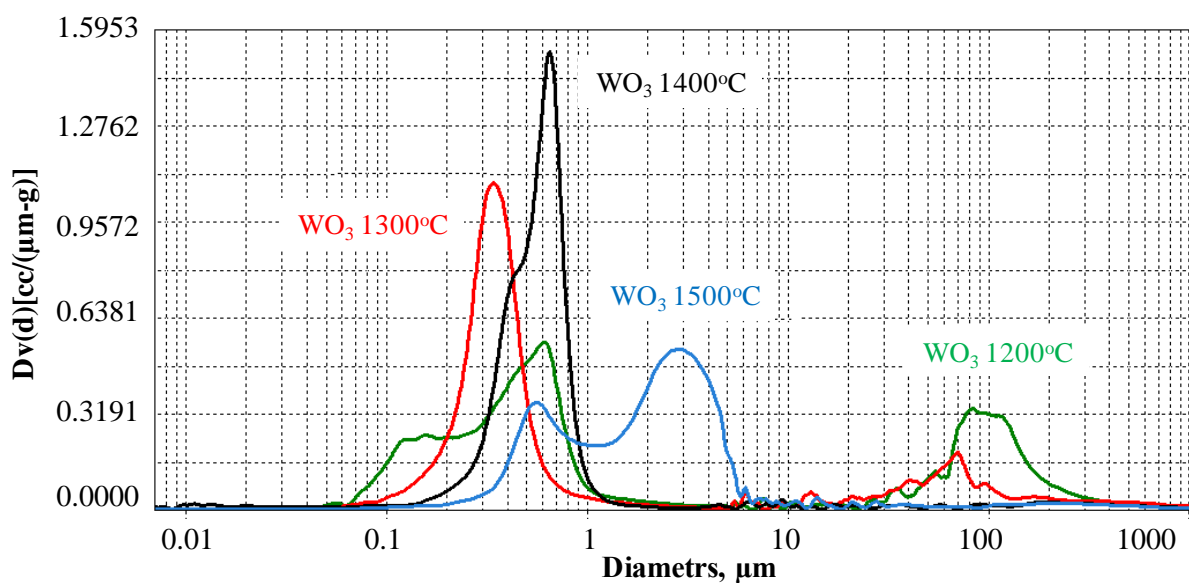


3.32. att. Poru izmēru sadalījums paraugiem leģētiem ar 5 mas.% MgO un ZrO₂, un apdedzinātiem dažādās temperatūrās

Paraugiem ar 30 mas.% kaolīna, kas leģēti ar MgO un apdedzināti 1200°C un 1300°C temperatūrās, redzami trīs poru izmēru sadalījuma diapazoni (3.32. att.). Mazāko tilpumu aizņem poras, kas mazākas par 0,01–0,1 µm. Lielāko tilpumu aizņem poras, kuru izmēru diapazons ir no 0,5 līdz 5 µm un no 10 līdz 1000 µm. Šāda izmēra poru tilpums samazinās, paaugstinot apdedzināšanas temperatūru. 1400°C un 1500°C temperatūrā apdedzinātiem paraugiem, kas leģēti ar MgO, porainība ir ļoti maza un tie ir stipri saķepuši, tad tiem poru izmēru sadalījums nav noteikts.

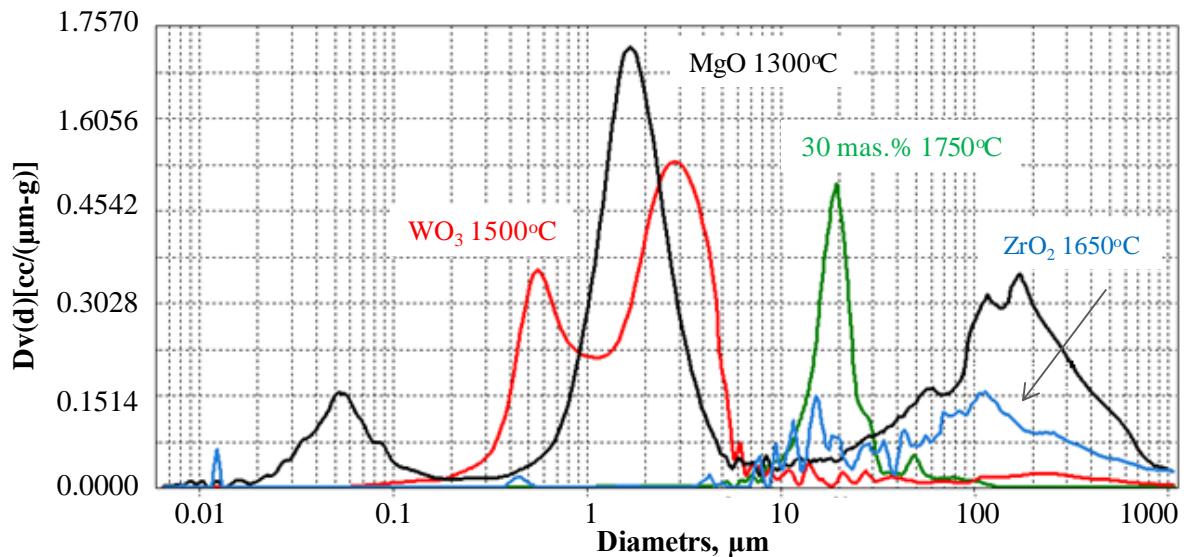
Ar ZrO₂ leģētiem paraugiem, kas apdedzināti 1650°C temperatūrā, lielāko tilpumu aizņem poras ar diametru 15 µm un 150 µm, bet to tilpums ir daudz mazāks nekā citos paraugos (3.32. att.).

Paraugos ar 30 mas.% kaolīna, kas leģēti ar WO_3 un apdedzināti 1200 līdz 1500°C temperatūrās, galvenokārt dominē poras ar diametru, kas mazāks par 10 μm (3.33. att.). 1200°C un 1300°C temperatūrās apdedzinātos paraugos redzami divi poru izmēru sadalījuma diapazoni: viens apmēram no 0,1 līdz 1 μm un otrs no 25 līdz 300 μm . Ar WO_3 leģētiem paraugiem, paaugstinot apdedzināšanas temperatūru, samazinās poru tilpums ar 50–100 μm diametru. 1400°C temperatūrā apdedzinātiem paraugiem šāda diametra poru vairs nav, bet lielāku tilpumu aizņem poras ar diametru no 0,5 līdz 0,9 μm . Pilnīgi atšķirīgs ir poru izmēru sadalījums 1500°C temperatūrā apdedzinātos paraugos. Vērā ņemams tilpums ir porām, kuru diametrs ir 0,2 līdz 5 μm un diviem izteikti raksturīgiem tilpuma maksimumiem. Mazo poru klātbūtne varētu būt saistīta ar izveidojušajiem raksturīgajiem klasteriem tikai ar WO_3 leģētajos sastāvos. Mazās poras ar diametru 0,1–1 μm varētu pastāvēt klasteros starp $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ graudiem. Saķepšanas rezultātā šķidrās fāzes (kausējuma) klātbūtnē lielākās poras izzūd (aizaug), paaugstinot apdedzināšanas temperatūru.



3.33. att. Poru izmēru sadalījums paraugiem leģētiem ar 5 mas.% WO_3 un apdedzinātiem dažādās temperatūrās

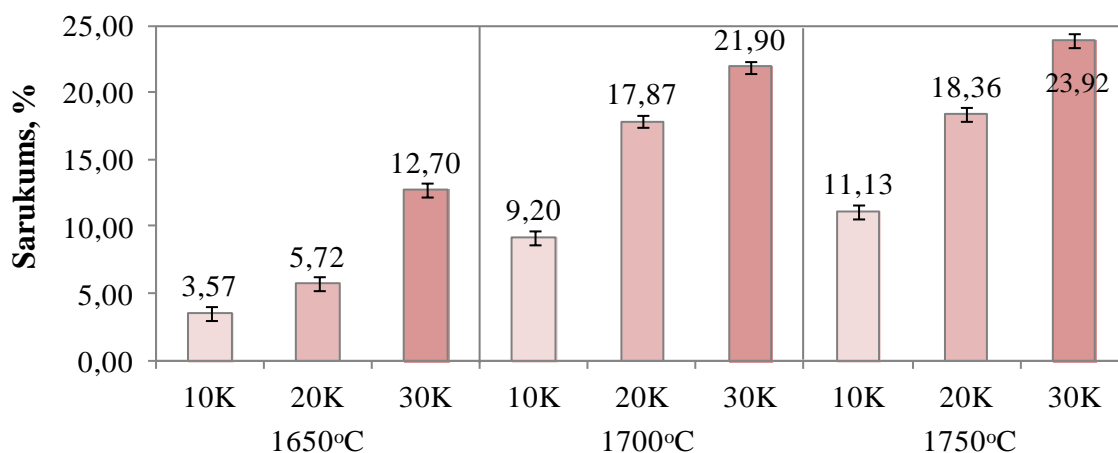
3.34. attēlā salīdzināti poru izmēru sadalījumi paraugam ar 30 mas.% kaolīna, kas apdedzināts 1750°C temperatūrā, un ar WO₃ un ZrO₂ leģētiem paraugiem, kuri apdedzināti attiecīgi 1500°C un 1650°C temperatūrās, jo tiem mullīta fāze ir dominējošā, kā arī tie salīdzināti ar paraugiem ar lielāku porainību (leģēti ar MgO, T=1300°C). Redzams, ka šo paraugu poru izmēru sadalījums ir ļoti atšķirīgs. Neleģētiem paraugiem ir mazāka porainība un šaurākais poru izmēru sadalījums 10–50 μm diapazonā, un lielāko tilpumu aizņem 20–25 μm poras. Ar MgO leģētiem paraugiem ir lielāka šķietamā porainība, un lielās poras (Ø ≥100 μm) ieņem lielāku tilpumu nekā šāda diametra poras ar ZrO₂ leģētos paraugos. Ar MgO un WO₃ leģētiem paraugiem lielākais poru tilpums ir tām porām, kuru diametrs ir 0,2–5 μm diapazonā.



3.34. att. Poru izmēru sadalījums ar metālu oksīdiem leģētiem un dažādās temperatūrās apdedzinātiem paraugiem

3.3. Sastāvu ietekme uz materiāla sarukumu un tilpuma masu

Sintezēto keramisko materiālu paraugu īpašību analīzes gaitā tika noteikta sastāvu ietekme uz materiāla sarukumu un tilpuma masu. Porainas keramikas sarukuma atkarība no kaolīna daudzuma un apdedzināšanas temperatūras parādīta 3.35. attēlā. Visu nelegēto paraugu sarukums proporcionāli palielinās, palielinoties kaolīna daudzumam. Tāda pati tendence pastāv arī attiecībā uz apdedzināšanas temperatūras paaugstināšanu. Materiāla sarukums apdedzināšanas laikā saistīts gan ar fizikāliem, gan ķīmiskiem procesiem. Apdedzināšanas sākuma etapā $\approx 550^{\circ}\text{C}$ temperatūrā paraugu sarukumu ietekmē ķīmiski saistītā ūdens izdalīšanās no kaolinīta. Kā arī pārējā metakaolinīta sadalīšanās pēc $\approx 920^{\circ}\text{C}$ temperatūras palielina sarukumu [26, 65]. Tāpat paraugu sarukumu ietekmē izmantotās suspensijas polidispersitāte. Ar kaolīna daudzuma palielināšanu izejvielu suspensijā palielinās salīdzinoši maza izmēra ($1,5\ \mu\text{m}$) daļiņu daudzums, un samazinās izejvielu daudzums ar lielāku daļiņu izmēru ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $d_{50}=80\ \mu\text{m}$, SiO_2 $d_{50}=6,9\ \mu\text{m}$ un $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ $d_{50}=2\ \mu\text{m}$), kas varētu samazināt sarukumu. Līdz ar šādu daļiņu izmēru samazinājumu mazākā izmēra daļiņas aizņem vietu starp lielāka izmēra daļiņām, tādā veidā samazinot paraugu porainību. Materiāla veidošanās laikā daļiņas blīvāk sakārtojas, kas kopā ar paaugstināto temperatūru ($\geq 1200^{\circ}\text{C}$) paātrina keramisko paraugu saķepšanu un izsauc izstrādājuma sarukuma palielināšanos.

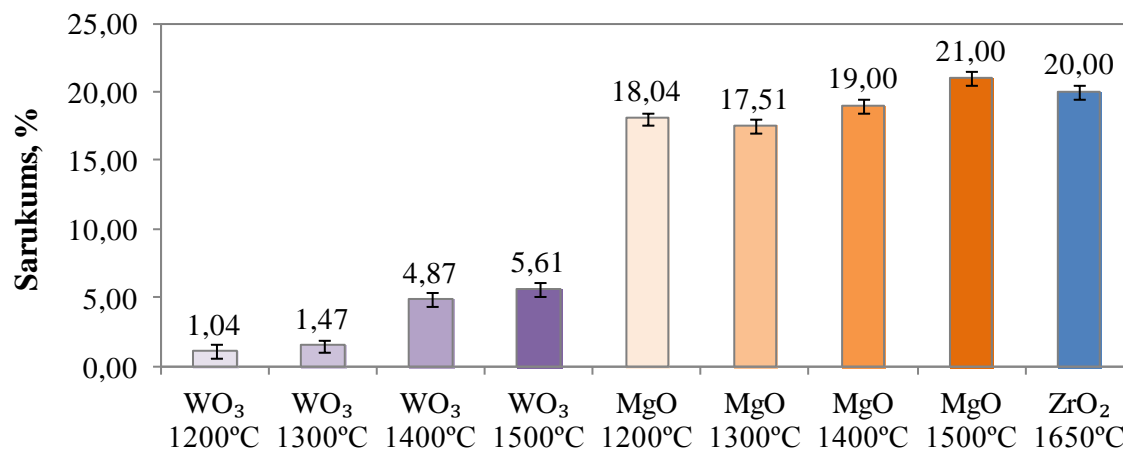


3.35. att. Paraugu sarukuma atkarība no kaolīna daudzuma un apdedzināšanas temperatūras

Tāpat apdedzināšanas laikā notiek relatīvi lielu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ graudu pāreja par porainiem $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ agregātiem. Savukārt ar temperatūras paaugstināšanu notiek šādu $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ agregātu graudu saaugšanas, kas palielina paraugu sarukumu. Apdedzināšanas laikā $1650\text{--}1750^{\circ}\text{C}$ notiek intensīva mullīta veidošanās, un tā kristalizācija ievērojami palielina sarukumu.

Vislielākais nelegēto paraugu sarukums ir paraugiem ar 30 mas.% kaolīna, kas apdedzināti 1750°C temperatūrā, kuriem ir vislielākais mullīta fāzes saturs.

No 3.36. attēla redzams sarukums paraugiem, kas legēti ar 5 mas.% metāla oksīdu (WO_3 , ZrO_2 vai MgO). Salīdzinot savā starpā paraugus, kas apdedzināti 1200°C līdz 1500°C temperatūrās un legēti ar WO_3 un MgO , redzams, ka legēšana ar WO_3 ievērojami samazina paraugu sarukumu, salīdzinot ar legēšanu ar MgO . Ar WO_3 legētiem paraugiem, atkarībā no apdedzināšanas temperatūras, sarukums ir diapazonā no 1 līdz 6 procentiem. Savukārt paraugiem, kas legēti ar MgO , sarukums ir no 18–21%, kas legēti ar ZrO_2 ir 20%, kas saistīts ar šo metālu oksīdu daļiņu mazāko izmēru 0,9 μm . Ar WO_3 legēto (1500°C) paraugu gadījumā sarukums ir 3,7 reizes mazāks nekā ar MgO legētiem paraugiem, kuri apdedzināti tādā pašā temperatūrā. WO_3 inhibē $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ daļiņu modifikācijas maiņu par $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, kas savukārt samazina paraugu sarukumu. Apdedzinot 1300°C temperatūrā, veidojas $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ un mullīta kristāliskās fāzes, kas arī palielina sarukumu. Savukārt 1400°C un 1500°C temperatūrās apdedzinātu paraugu relatīvi mazo sarukumu var izskaidrot ar to, ka keramikas matricā vienmērīgi izveidojušies galvenokārt mullīta-korunda fāzes klasteri traucē paraugu sarukumam.

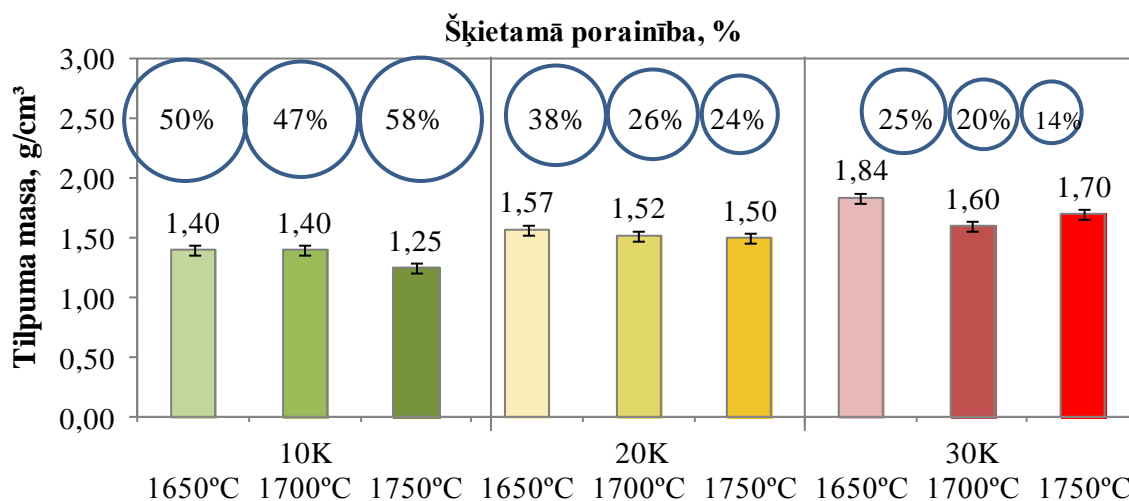


3.36. att. Paraugu sarukuma atkarība no 5 mas.% pievienota legējošā metāla oksīda un apdedzināšanas temperatūras

Paraugiem ar 5 mas.% MgO sarukums ir ļoti liels, lai tos varētu praktiski izmantot. Lielais sarukums saistīts ar maza izmēra MgO izejvielas pulvera daļiņām. Paraugu izgatavošanai nepieciešamās viskozitātes un suspensijas plūstamības nodrošināšanai tika izmantots lielāks ūdens daudzums. MgO saturošu suspensiju mitruma saturs sasniedza pat 114%, kas apmēram 3 reizes lielāks par pārējo sastāvu suspensiju mitruma saturu. Ar MgO legētiem paraugiem, kas apdedzināti 1500°C temperatūrā, ir lielākais sarukums, kas varētu būt saistīts ar šķidrās fāzes veidošanos $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sistēmas sekojošās temperatūrās:

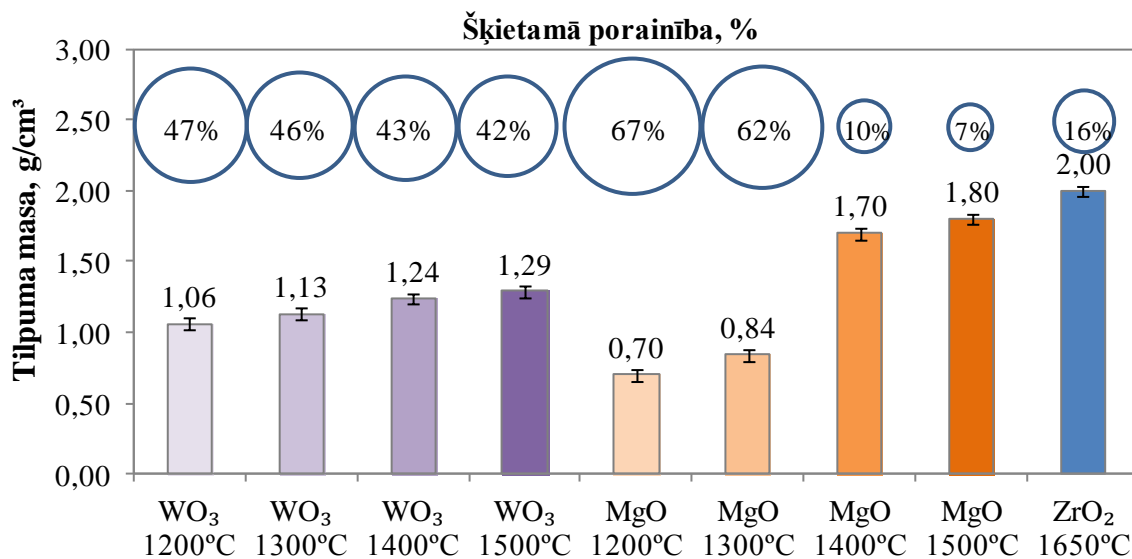
1345°C, 1360°C, 1370°C un 1425°C [132]. Tāpēc notiek šo paraugu stipra saķepšana un sablīvēšanās, kas redzams SEM mikrofotogrāfijā 3.18.attēlā – b.

Paraugu tilpuma masas atkarība no kaolīna daudzuma suspensijā, porainības un apdedzināšanas temperatūras parādīta 3.37. attēlā. Salīdzinot dažādās temperatūrās apdedzinātus paraugus no sastāva ar vienu un to pašu kaolīna daudzumu, attiecīgi ar 10, 20, 30 mas.% redzams, ka tilpuma masa samazinās, paaugstinot apdedzināšanas temperatūru. Izskaidrojums varētu būt tāds, ka, paaugstinot apdedzināšanas temperatūru, samazinās korunda fāzes daudzums, kurai ir lielākais teorētiskais blīvums ($\approx 4 \text{ g/cm}^3$), un pieaug mullīta fāzes dominance, kas ir ar mazāku teorētisko blīvums ($\approx 3 \text{ g/cm}^3$). Paraugu tilpuma masa savukārt pieaug proporcionāli ar kaolīna daudzuma palielināšanu. Tas saistīts, pirmkārt, ar paraugu saķepšanas palielināšanos un porainības samazināšanos, jo tilpuma masa ir apgriezti proporcionāla paraugu šķietamai porainībai. Otrkārt, palielinoties kaolīna daudzumam, apdedzinātu paraugu rentgenogrammās palielinājās mullīta fāzes līniju intensitāte, kas liecina par relatīvu mullīta daudzuma pieaugumu.



3.37. att. Paraugu tilpuma masas atkarība no kaolīna daudzuma un apdedzināšanas temperatūras

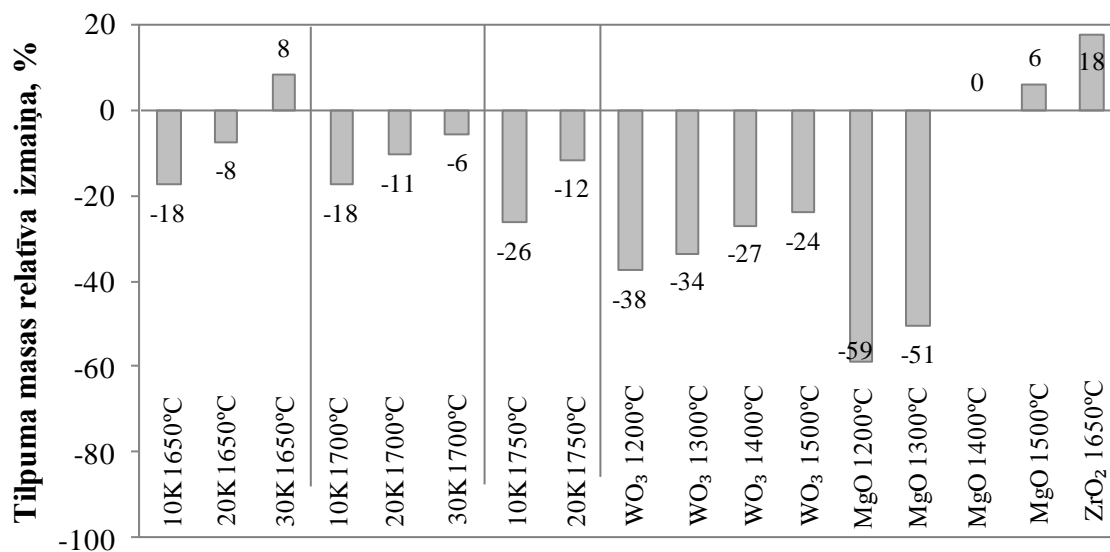
Salīdzinot savā starpā dažādās temperatūrās apdedzinātus paraugus no sastāva ar 30 mas.% kaolīna (3.37. att. - 30K paraugi) redzams, ka 1650°C temperatūrās apdedzinātu paraugu tilpuma masa lielākā nekā 1700°C apdedzinātiem paraugiem. Tas saistīts ar to, ka 1650°C apdedzinātos paraugos vēl saglabājas korunda fāze. Savukārt šī sastāva 1750°C temperatūrā apdedzinātiem paraugiem tilpuma masa ir lielāka, jo mullīta daudzums tajos ir lielāks.



3.38. att. Paraugu tilpuma masas atkarība no 5 mas.% pievienota leģējošā metāla oksīda un apdedzināšanas temperatūras

Ar metālu oksīdiem leģēto paraugu tilpuma masa, tāpat kā neleģēto paraugu tilpuma masa, atkarīga no apdedzināšanas temperatūras, kura savukārt nosaka paraugu porainību un fāžu sastāvu. Paaugstinot apdedzināšanas temperatūru, porainība samazinās, un tilpuma masa pieaug (3.38. att.). Leģēto paraugu tilpuma masas relatīvā izmaiņa tāpat salīdzināta ar 1750°C temperatūrā apdedzinātu pamatsastāva paraugu tilpuma masu (3.39. att.). Leģējot pamatsastāvu (30 mas.% kaolīna) ar 5 mas.% WO₃ var iegūt keramikas materiālus ar relatīvi zemu tilpuma masu. Šāda sastāva paraugiem, kas apdedzināti 1400°C un 1500°C temperatūrās, tilpuma masa attiecīgi ir 1,24 g/cm³ un 1,29 g/cm³, kas par 27% un 24% mazāks nekā neleģēto paraugu tilpuma masa (30K, T=1750°C).

Leģējot pamatsastāvu (30 mas.% kaolīna) ar 5 mas.% MgO un apdedzinot 1200°C un 1300°C temperatūrās, paraugu tilpuma masa ir mazāka par 1 g/cm³. Tas saistīts ar to, ka šāda sastāva attiecīgas viskozitātes suspensijas izgatavošanai izmantots vislielākais ūdens daudzums, kas, iekļūstot starp daļiņām kapilāru spēku dēļ, samazina daļiņu pakojuma blīvumu un saķepšanu. Pēc šī sastāva paraugu apdedzināšanas 1400°C un 1500°C temperatūrās tilpuma masa stipri pieaug, un sasniedz attiecīgi 1,70 un 1,80 g/cm³, šķidrās fāzes veidošanās un saķepšanas rezultātā, kā jau bija iepriekš minēts. Salīdzinot ar neleģētiem paraugiem no sastāva ar 30 mas.% kaolīna, ar MgO leģētu paraugu tilpuma masa par 6–8% procentiem lielāka un sasniegta, apdedzinot paraugus zemākās temperatūrās.

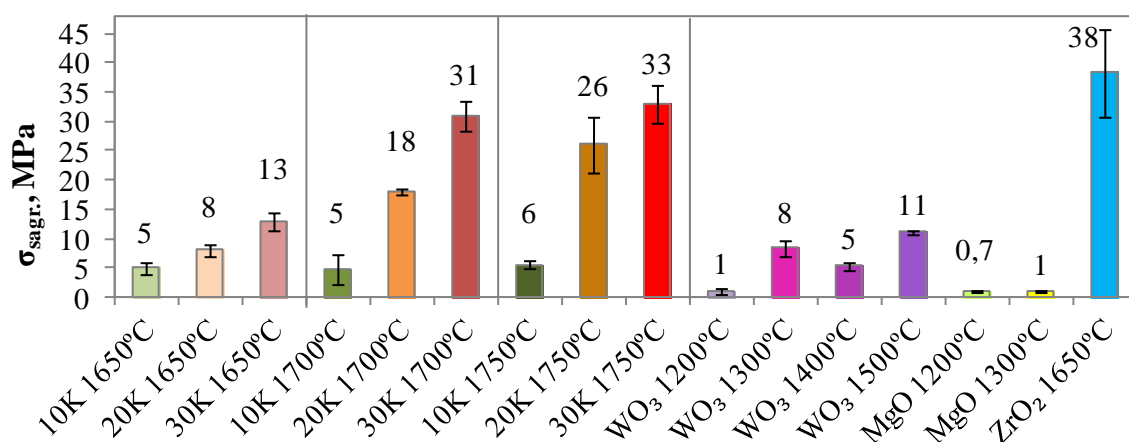


3.39. att. Paraugu tilpuma masas relatīvā izmaiņa salīdzinājumā ar paraugiem ar 30 mas.% kaolīna un apdedzinātiem 1750°C

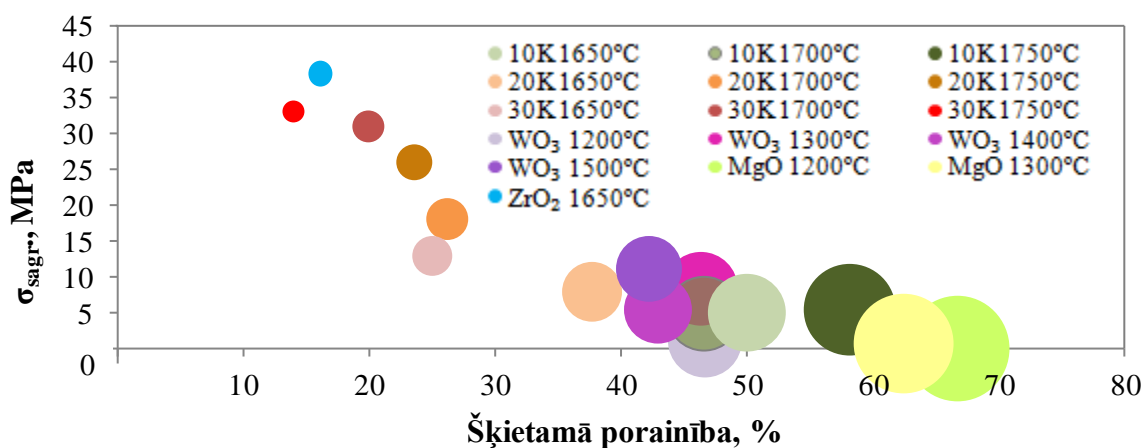
Ar ZrO₂ leģēto un 1650°C temperatūrā apdedzināto paraugu tilpuma masa ir par 9% un par 18% lielākā nekā paraugu tilpuma masa neleģētam izejas sastāvam ar 30 mas.% kaolīna, kas apdedzināts attiecīgi 1650°C un 1750°C temperatūrās (3.39. att.). Tas saistīts ar ZrO₂ leģēto paraugu mazāku porainību, kā arī ar m-ZrO₂ (teorētiskais blīvums 5,8 g/cm³) un t-ZrO₂ (teorētiskais blīvums 6,1 g/cm³) kristālisko fāžu klātbūtni, kā arī ar mullīta fāzes lielāko relatīvo daudzumu šī sastāva paraugos.

3.4. Sastāvu ietekme uz mehāniskajām īpašībām

3.40. attēlā parādīta paraugu lieces izturības un sagrūšanas spriegumu atkarība no sastāva. Nelegētiem paraugiem lieces izturība pieaug, palielinoties kaolīna daudzumam un apdedzināšanas temperatūrai. Ar WO_3 legētiem paraugiem lieces izturība arī proporcionāli pieaug ar apdedzināšanas temperatūras paaugstināšanu, kas liecina par paraugu saķepšanas pakāpes palielināšanos. Praktiski 1200°C un 1300°C temperatūrā apdedzināti ar MgO legēti paraugi vispār neztur slodzi lieces laikā, un sagrūšanas spriegumi ir zemāki par 1 MPa, kas ir izskaidrojams ar šo paraugu vājo saķepšanu.



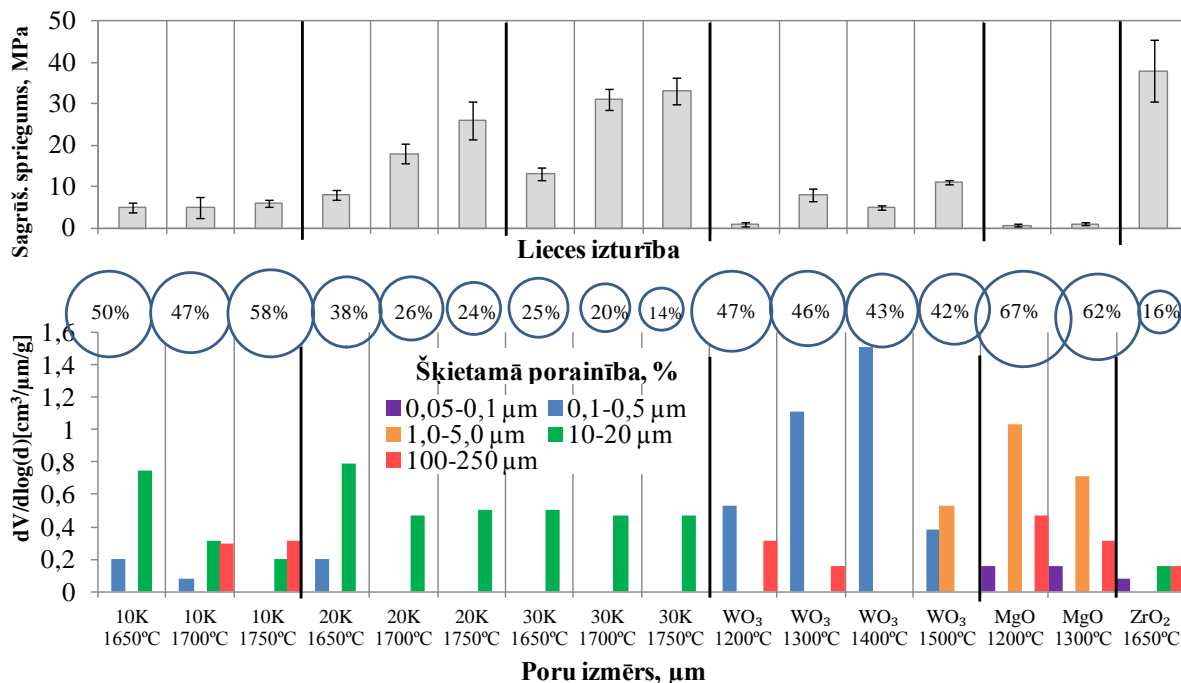
3.40. att. Paraugu sagrūšanas spriegumi lieces gadījumā



3.41. att. Paraugu sagrūšanas spriegumu atkarība no sastāva un porainības:
Apļu diametrs vizualizē paraugu porainības lielumu

Iegūtās porainās keramikas paraugu lieces izturība proporcionāli samazinās, palielinoties porainībai, kas redzams 3.41. attēlā. Tajā var atšķirt trīs rajonus, kur iegūto materiālu porainība atbilst noteiktam sagrūšanas spriegumam ($\sigma_{sagr.}$) paraugu lieces izturības gadījumā. Paraugiem, kuru porainība ir $20 \pm 6\%$, $\sigma_{sagr.}$ ir 14–38 MPa, tad porainībai

palielinoties līdz $50\pm 5\%$, paraugu $\sigma_{\text{sagr.}}$ ir 1 MPa līdz 11 MPa. Ja porainība ir virs $65\pm 2\%$, tā kopā ar relatīvi vāju saķepšanu kļūst par paraugu trausluma iemeslu, jo šādi paraugi trīspunktu lieces izturības pārbaudes laikā neiztur ar 0,7–1 MPa slodzi.

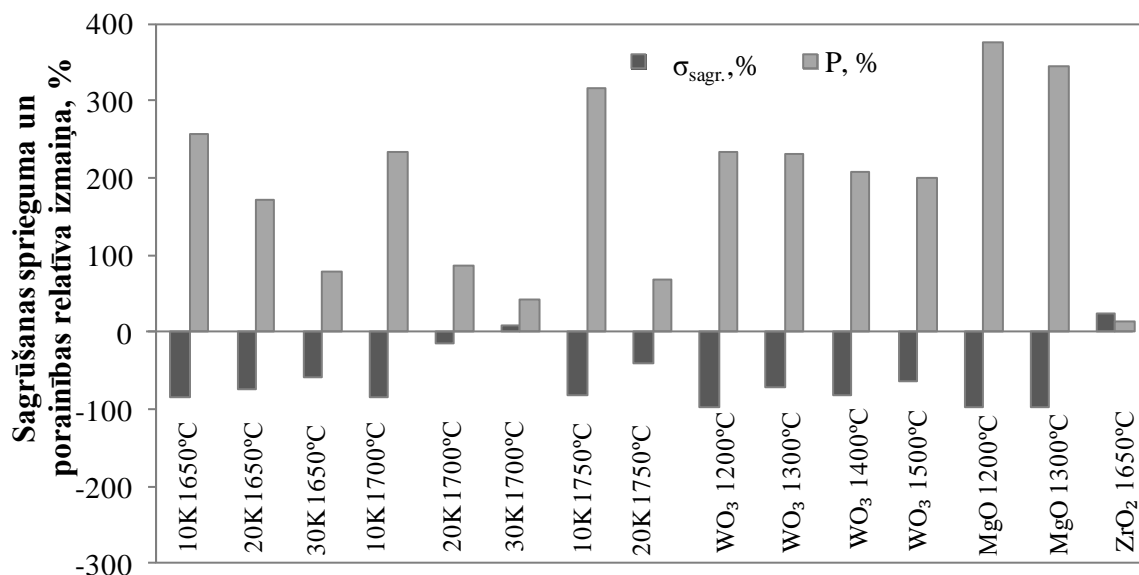


3.42. att. Paraugu lieces izturības atkarība no paraugu poru izmēru sadalījuma

Neleģētos paraugos ar kaolīna daudzuma palielinājumu veidojas poras ar 10–20 μm diametru (3.42. att.). Ar ZrO_2 leģētos paraugos poru diametrs galvenokārt ir tādā pašā diapazonā (10–20 μm), bet ir arī poras, kas lielākas par 100 μm . Neliels poru izmērs (10–20 μm) kopā ar apdedzinātu paraugu porainības samazināšanos izraisa paraugu lieces izturības palielināšanos. Savukārt paraugos, kas leģēti ar WO_3 un MgO , dominē mazākas poras ar diametru attiecīgi 0,1–0,5 μm un 1–5 μm . Šajos paraugos poru aizņemtais tilpums ir lielāks nekā neleģētos paraugos. Tādā veidā paraugos esošais maza izmēra liels poru daudzums kopā ar palielināto porainību samazina iegūtās keramikas lieces izturību. Paraugos, kuros poras sadalītas vienmērīgi, palielinoties poru tilpumam un porainībai, lieces izturība arī samazinās. Tas saistīts ar to, ka materiāls starp porām mazāk izturīgs, nekā blīvs materiāls, jo poras ir spriegumu koncentratori, un ārējo spriegumu darbības laikā materiālā starp porām veidojas stipri lokālie spriegumi, notiek paraugu plaisāšana un plaisu attīstība, izraisot paraugu sagraušanu.

Svarīgi atzīmēt, ka paraugu lieces izturība palielinās, palielinoties mullīta fāzes daudzumam paraugos, par ko liecina mullīta difrakcijas līniju intensitātes palielināšanās, kā arī ar mullīta kristālu garuma palielinājumu, piem., paraugiem ar 20 un 30 mas.% kaolīna

apdedzinātiem 1700–1750°C, leģētiem ar WO₃ un ZrO₃ apdedzinātiem attiecīgi 1500°C un 1650°C, atšķirībā no graudainas struktūras paraugiem no 10 mas.% apdedzinātiem 1650–1750°C un leģētiem ar MgO apdedzinātiem 1200–1300°C.



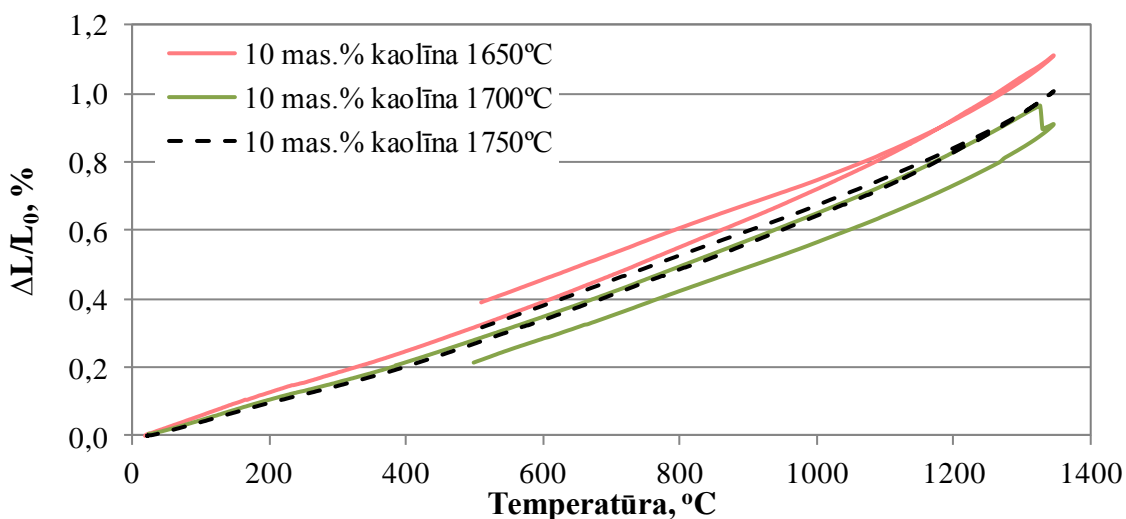
3.43. att. Lieces pārbaudes laikā paraugu sagrūšanas sprieguma un porainības relatīvā izmaiņa salīdzinājumā ar izejas sastāva (30 mas.% kaolīna, 1750°C) paraugu sagrūšanas stiprību un porainību

3.43. attēlā parādīta lieces pārbaudes laikā paraugu sagrūšanas sprieguma un porainības relatīvā izmaiņa salīdzinājumā ar izejas sastāva (30 mas.% kaolīna, 1750°C) attiecīgiem radītājiem. Analizējot paraugus ar lielāko mullīta saturu sastāvos ar leģējošām piedevām, redzams, ka ar WO₃ leģētiem paraugiem, kas apdedzināti par 250°C zemākā temperatūrā (1500°C), salīdzinot ar izejas sastāvu, porainība ir 3 reizes lielāka, kas savukārt 3 reizes samazina to lieces izturību. Tādā veidā porainība, poru izmērs un to sadalījums, struktūra un fāžu sastāvs ietekmē porainas keramikas mehāniskas īpašības.

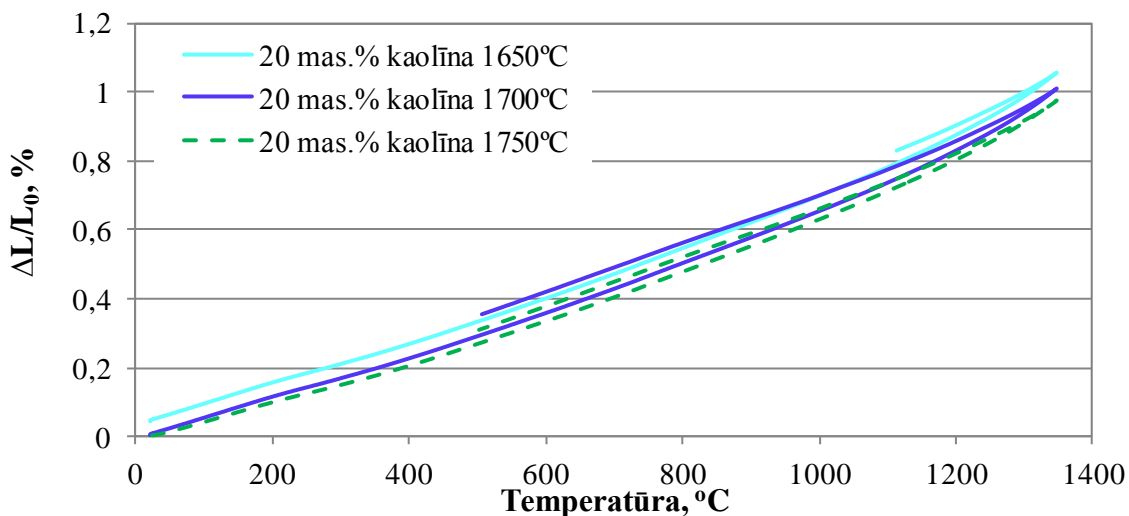
3.5. Sastāvu ietekme uz termiskām īpašībām

3.5.1. Paraugu relatīvā pagarinājuma un lineārās termiskās izplešanās koeficienta atkarība no temperatūras

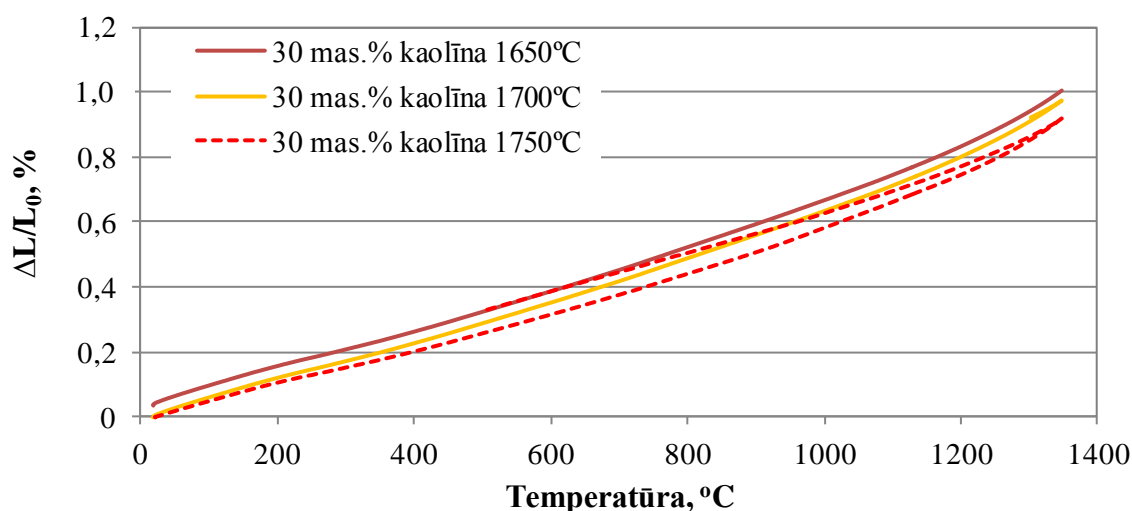
Ar dilatometrijas metodes palīdzību tiek noteikta keramisko materiālu relatīvā pagarinājuma izmaiņa paraugu izplešanās laikā temperatūras iedarbības rezultātā. Paraugiem ar dažādu kaolīna daudzuma (10, 20, 30 mas.%) relatīvā pagarinājuma atkarība no temperatūras parādītas 3.44., 3.45., 3.46. attēlos. No attēliem redzams, ka visiem paraugiem ar dažādu kaolīna daudzumu un apdedzinātiem attiecīgās temperatūrās 1650°C, 1700°C un 1750°C relatīvā pagarinājuma atkarība no temperatūras ir lineāra un līdzīga.



3.44. att. Paraugu ar 10 mas.% kaolīna relatīvā pagarinājuma atkarība no temperatūras

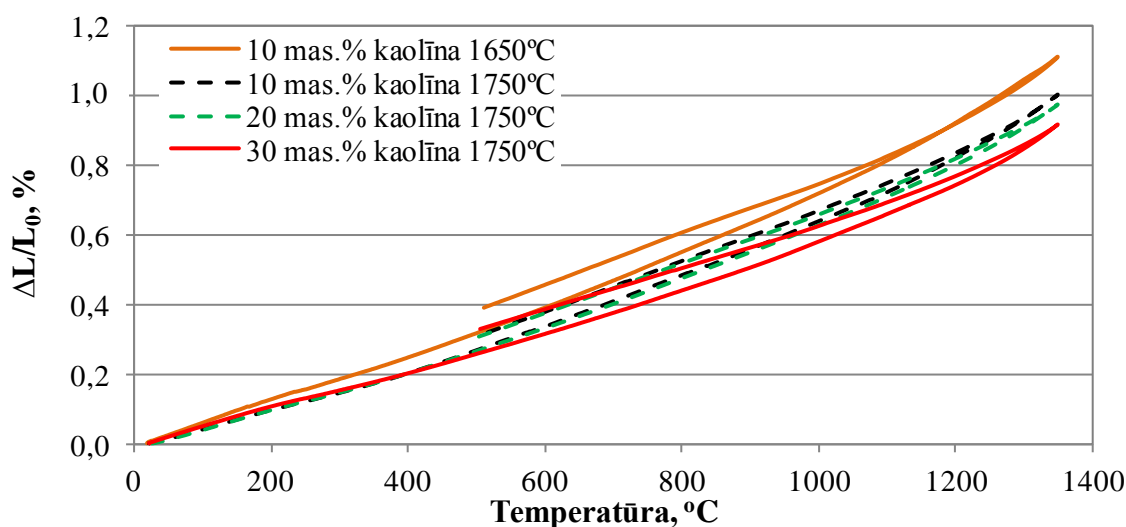


3.45. att. Paraugu ar 20 mas.% kaolīna relatīvā pagarinājuma atkarība no temperatūras



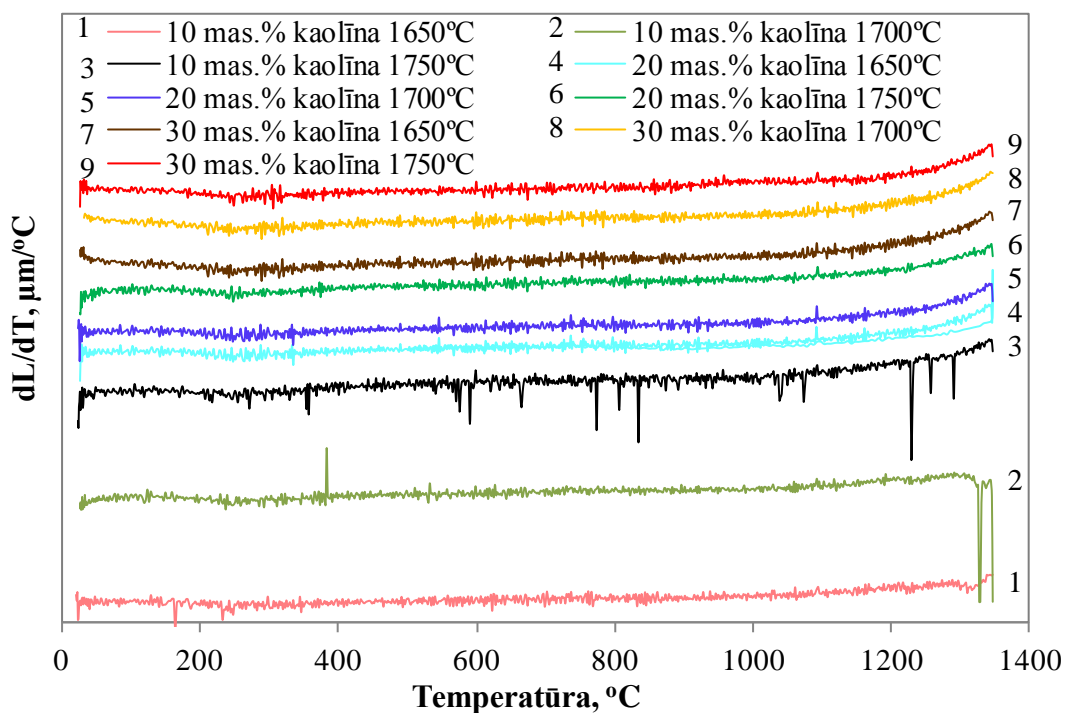
3.46. att. Paraugu ar 30 mas.% kaolīna relatīvā pagarinājuma atkarība no temperatūras

Katrā paraugu sērijā ar noteiktu kaolīna daudzumu relatīvais pagarinājums samazinās ar apdedzināšanas temperatūras palielinājumu. Turklāt relatīvais pagarinājums samazinās arī ar kaolīna daudzuma palielinājumu, kas redzams 3.47. attēlā. Nelegēto paraugu vislielākais relatīvais pagarinājums ir paraugiem no 10 mas.% kaolīna, kas apdedzināti 1650°C temperatūrā, vismazākais pagarinājums ir paraugiem ar 30 mas.% kaolīna, kas apdedzināti 1750°C temperatūrā. Tas atbilst attiecīgi šo paraugu vislielākajam un vismazākajam vidējam termiskās izplešanās koeficientam.



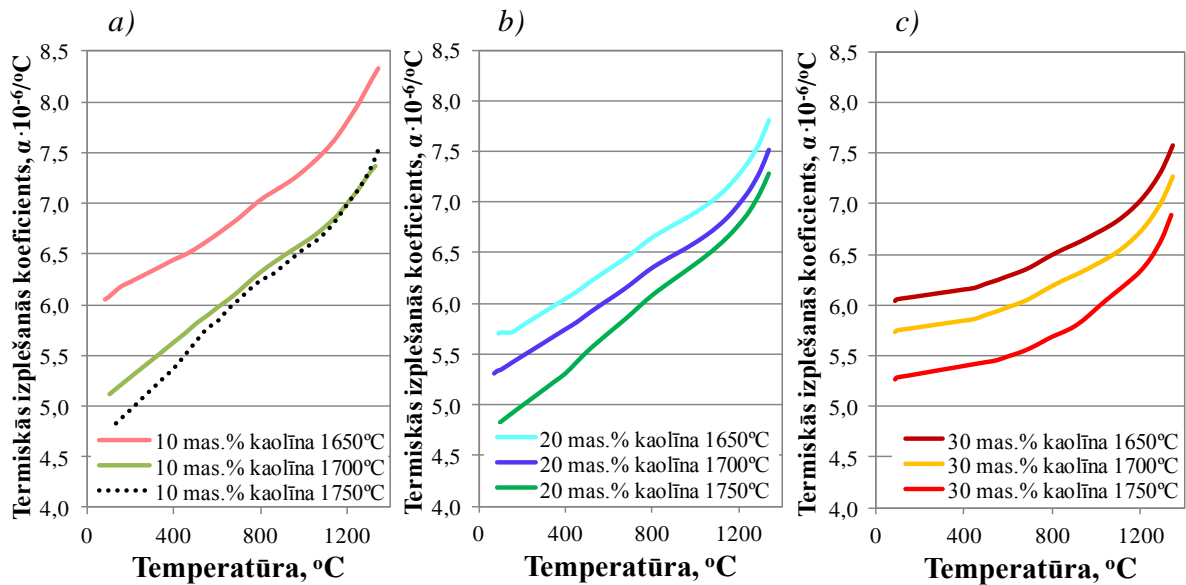
3.47. att. Atsevišķo paraugu relatīvā pagarinājuma salīdzinājums

Materiālu absolūtās termiskās izplešanās pirmais atvasinājums (3.48. att.) jeb diferenciālā termiskā izplešanās palīdz noteikt izmaiņas, kas notiek materiālā karsēšanas laikā (fāžu pārejas, deformācija vai kušana).



3.48. att. Diferenciālais relatīvais pagarinājums materiāliem ar dažādu kaolīna daudzumu

3.48. attēlā redzamas izmaiņas, kas raksturīgas materiāliem ar dažādu kaolīna daudzumu un kas apdedzināti dažādās temperatūrās. Redzams, ka karsēšanas laikā nenotiek nekādas fāžu pārejas. Tas saistīts ar šo paraugu fāžu sastāvā esošo korundu un/vai mullītu, kuriem nav fāžu pārejas, kas savukārt neietekmē keramikas termiskās izplešanās koeficientu un tilpuma strauju izmaiņu. Vienas fāzes - mullīta pakāpeniska dominānce šādos paraugos nodrošina vienmērīgu struktūras izplešanos līdz ar to nerada struktūrā termiskos spriegumus.



3.49. att. Lineārās termiskās izplešanās koeficienta atkarība no temperatūras materiāliem ar dažādu kaolīna daudzumu, kas apdedzināti dažādās temperatūrās:
a – ar 10 mas.% kaolīna; *b* – ar 20 mas.% kaolīna; *c* – ar 30 mas.% kaolīna

3.49. attēlā ir parādīta nelegēto paraugu lineārās termiskās izplešanās koeficienta atkarība no temperatūras. Kā redzams, visiem nelegētiem paraugiem lineārās termiskās izplešanās koeficients (α) vienmērīgi un pakāpeniski palielinās ar temperatūras paaugstināšanos, un tam ir pozitīva vērtība temperatūru diapazonā no 60–1300°C.

Iegūtās α vērtības visiem nelegētajiem paraugiem ir salīdzinoši lielas, un 900–1000°C temperatūras intervālā to vērtība pārsniedz $6 \cdot 10^{-6} \cdot \text{°C}^{-1}$. Lai precīzāk salīdzinātu paraugu vidējos lineārās termiskās izplešanās koeficientus, to α_{vid} vērtības divos temperatūras intervālos 200–900°C un 900–1300°C norādītas 3.2. tabulā. Vislielākās α_{vid} vērtības ($\alpha_{200-900^\circ\text{C}} = 6,8 \cdot 10^{-6} \cdot \text{°C}^{-1}$ un $\alpha_{900-1300^\circ\text{C}} = 7,7 \cdot 10^{-6} \cdot \text{°C}^{-1}$) uzrāda paraugi ar 10 mas.% kaolīna, kas apdedzināti 1650°C temperatūrā, jo šajā iegūtajā keramikā dominējošā fāzē ir korunds ar lielu vidējo termiskās izplešanās koeficientu temperatūras intervālā līdz 1000°C ($\alpha_{\text{korunds}} = 8-8,8 \cdot 10^{-6} \cdot \text{°C}^{-1}$) [4, 5, 12]. Tāpat paraugi ar 20 un 30 mas.% kaolīna, kas apdedzināti 1650°C temperatūrā, uzrāda salīdzinoši lielās α_{vid} vērtības, kas arī saistīts ar ievērojamu korunda fāzes klātbūtni. Nelegētiem paraugiem, paaugstinot apdedzināšanas temperatūru un palielinot sastāvā kaolīna daudzumu, vidējais lineārās termiskās izplešanās koeficients noteiktā temperatūras intervālā samazinās, jo tādos paraugos sāk dominēt mullīta fāze ar mazāko vidējo termiskās izplešanās koeficientu, kas temperatūras intervāla līdz 1000°C ir $\alpha_{\text{mullīts}} = 5,3 \cdot 10^{-6} \cdot \text{°C}^{-1}$ [4, 5].

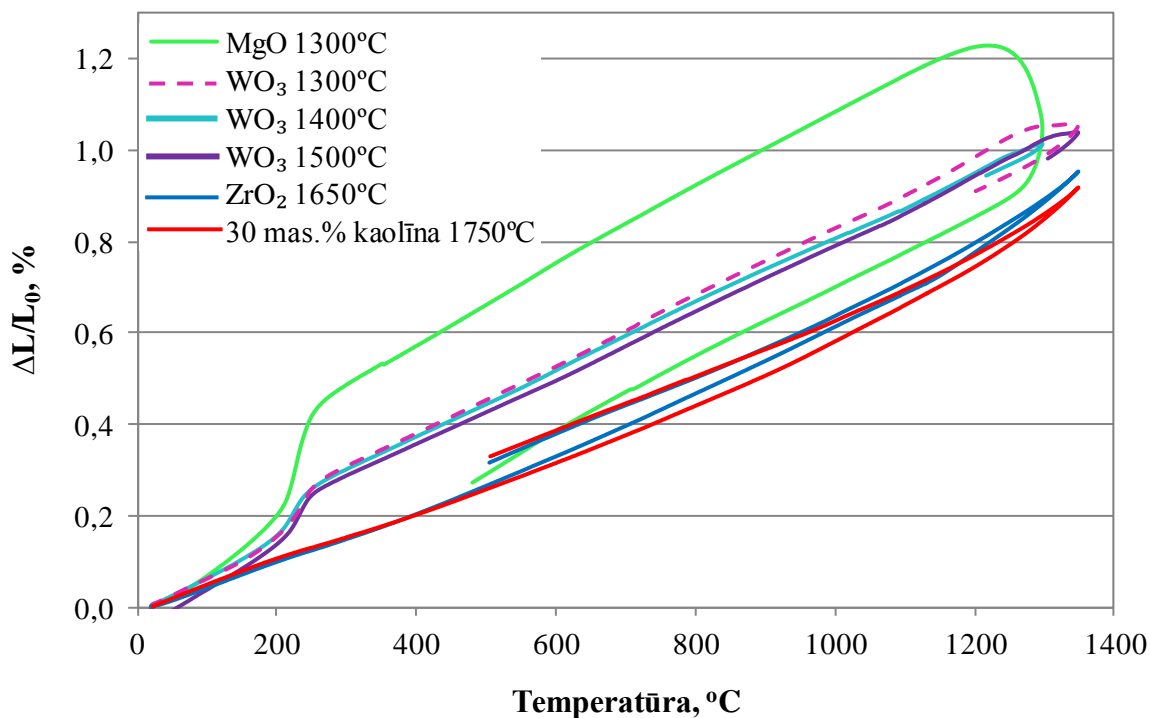
Paraugu vidējais termiskās izplešanās koeficients

Paraugs	Temperatūras diapazons	
	200–900°C	900–1300°C
	Vidējais termiskās izplešanās koeficients, $\alpha_{vid} \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	
10 mas.% kaolīna, 1650°C	6,8	7,7
10 mas.% kaolīna, 1700°C	6,2	6,9
10 mas.% kaolīna, 1750°C	5,8	6,9
20 mas.% kaolīna, 1650°C	6,1	7,2
20 mas.% kaolīna, 1700°C	5,9	6,8
20 mas.% kaolīna, 1750°C	5,6	6,6
30 mas.% kaolīna, 1650°C	6,0	7,0
30 mas.% kaolīna, 1700°C	6,0	6,6
30 mas.% kaolīna, 1750°C	5,5	6,2

Paraugiem ar 30 mas.% kaolīna, kas apdedzināti 1750°C temperatūrā, ir lielākais mullīta saturs, un tiem ir viszemākās α_{vid} vērtības ($\alpha_{200-900^\circ\text{C}}=5,5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ un $\alpha_{900-1300^\circ\text{C}}=6,2 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$). Pie tam šo sintezēto paraugu α vērtība līdz 900°C, tuvojas teorētiskajam mullīta izplešanās koeficientam ($\alpha_{mullīts}=5,3 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$). Mullīta fāzes dominance nodrošina paraugu relatīvā pagarinājuma samazināšanu.

Lai noteiktu leģējošās piedevas ietekmi uz paraugu termiskām īpašībām, tiek analizēti paraugi, kas leģēti ar MgO un apdedzināti 1300°C, kas leģēti ar WO₃ un apdedzināti 1300°C, 1400°C un 1500°C temperatūrās, kā arī leģēti ar ZrO₂ un apdedzināti 1650°C temperatūrā. Tie salīdzināti ar nelegēta parauga īpašībām sastāvam ar 30 mas.% kaolīna, kas apdedzināts 1750°C temperatūrā.

Leģēto paraugu relatīvā lineārā pagarinājuma atkarība no temperatūras parādīta 3.50. attēlā. Tā ar WO_3 leģētiem paraugiem, kas apdedzināti visās trīs temperatūrās un ar MgO (1300°C) leģētiem paraugiem $\approx 220^\circ\text{C}$ temperatūrā redzama lēcienveida novirze no lineārā pagarinājuma un vienmērīgs pagarinājuma pieaugums temperatūras palielināšanas laikā.

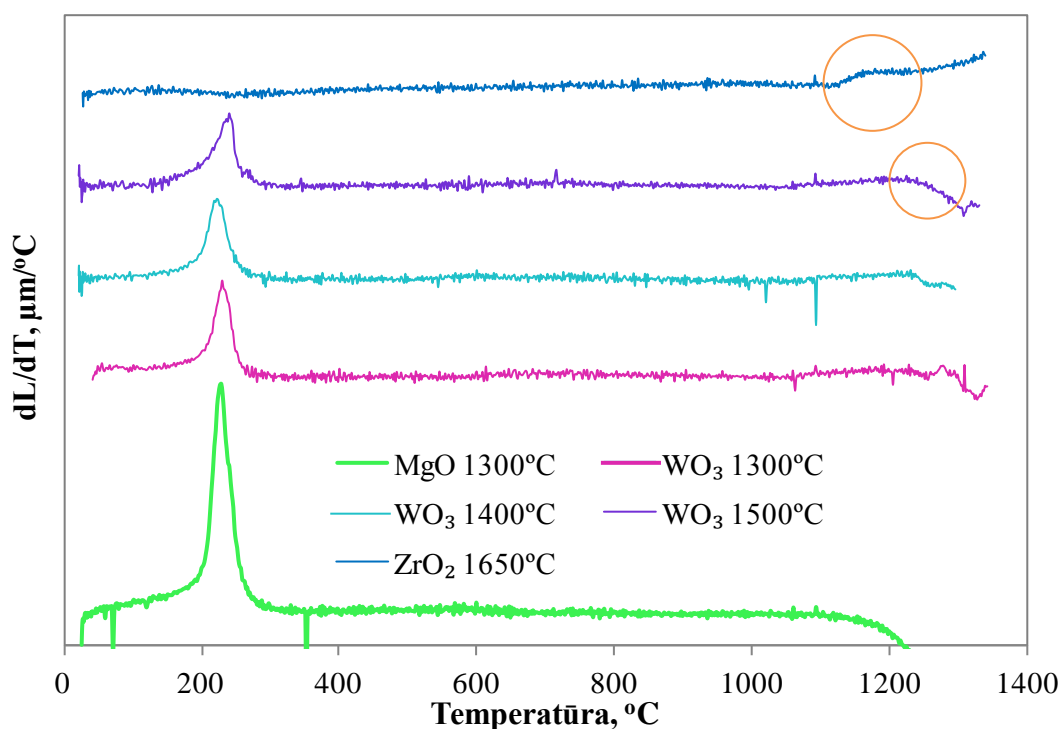


3.50. att. Relatīvā pagarinājuma līknes leģētiem paraugiem salīdzinājumā ar izejas sastāva paraugiem (30 mas.% kaolīna, 1750°C)

Ar ZrO_2 (1650°C) leģētiem paraugiem, kā arī neleģētiem paraugiem ar 30 mas.% kaolīna (1750°C) šāda lēcienveida novirze nav novērojama un paraugu pagarinājums ar temperatūras celšanu ir lineārs. Leģēto paraugu diferenciālās termiskās izplešanās līknes parādītas 3.51. attēlā.

Ar MgO un WO_3 leģēto paraugu diferenciālās termiskā izplešanās līknēs 3.51. attēlā redzamais diferenciālā relatīvā pagarinājuma maksimums $\approx 220^\circ\text{C}$ temperatūrā saistīts ar šajos paraugos esošā α -kristobalīta (rentgena staru fāžu analīze, 3.10. un 3.13. att.) fāžu pāreju par β -kristobalītu. Kristobalīta zemas temperatūras modifikācijas pāreja augstas temperatūras modifikācijā, attiecīgi $\alpha \rightarrow \beta$, notiek ar struktūras izmaiņu, kuras rezultātā kristāla tilpums palielinās pēc dažādiem literatūras datiem par 2,8% vai par 4,9%) [20, 71, 145]. Savukārt kristobalīta β fāzes ar lielāku tilpumu veidošanās izraisa kopīgo paraugu relatīvā pagarinājuma strauju izmaiņu $\approx 220^\circ\text{C}$ temperatūrā (3.50. att.). Ar MgO leģētiem paraugiem, kas apdedzināti 1300°C temperatūrā, kristobalīta $\alpha \rightarrow \beta$ pārejas efekts labāk

izteikts nekā ar WO_3 leģēto un gan 1300°C , gan augstākās temperatūrās apdedzināto paraugu gadījumā. Turklāt ar WO_3 leģētiem paraugiem šis efekts $\approx 220^\circ\text{C}$ temperatūrā salīdzinoši samazinās, paaugstinot apdedzināšanas temperatūru. Šāda efekta lieluma izmaiņa saistīta ar to, ka paaugstinot apdedzināšanas temperatūru, veidojas vairāk mullīta, kuram ir mazāks izplešanās koeficients nekā kristobalītam. Sevišķi to var ietekmēt šajos paraugos esošā alumīnija volframāta fāze ar savu negatīvo izplešanās koeficientu ($\alpha = -1,5 \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$) [40], kas samazina kristobalīta $\alpha \rightarrow \beta$ pārejas efekta intensitāti.

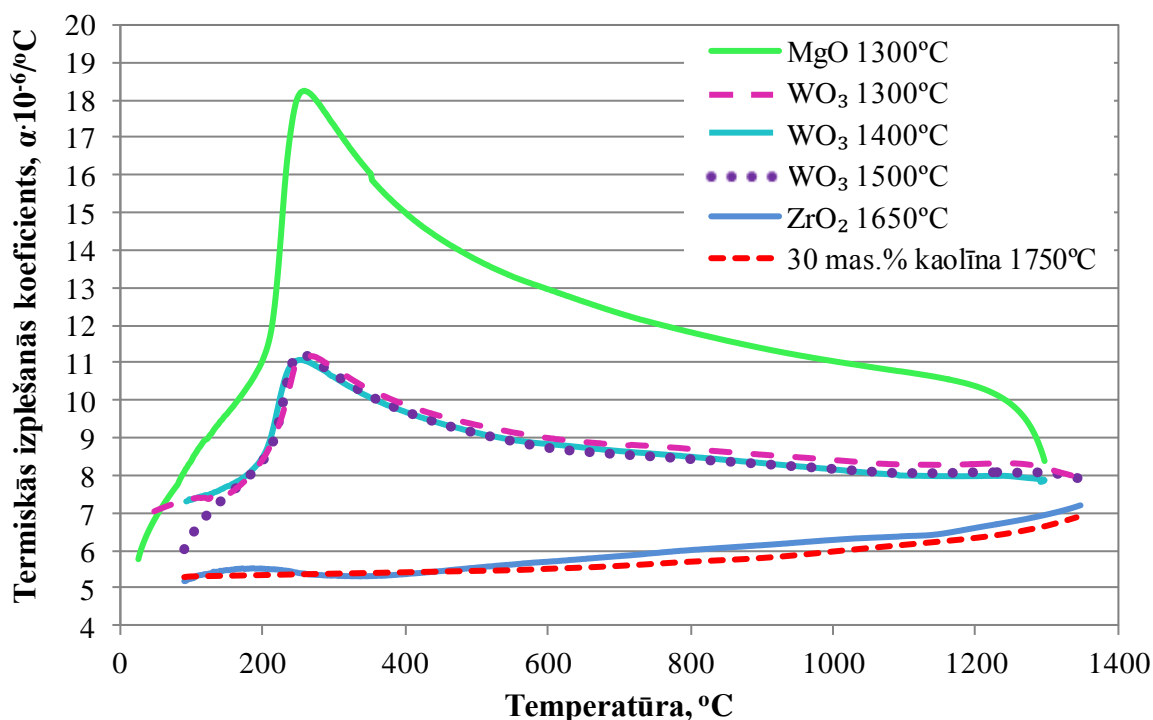


3.51. att. Diferenciālais relatīvais pagarinājums leģētiem paraugiem

Ar WO_3 leģētiem paraugiem, kas apdedzināti 1300°C , 1400°C un 1500°C temperatūrās, $\approx 1252^\circ\text{C}$ redzama diferenciatīvā relatīvā pagarinājuma samazināšanās (3.51. att.), kas saistīta ar alumīnija volframāta kušanu, kura sākas 1300°C temperatūrā.

Ar ZrO_2 leģētiem paraugiem diferenciatīvā termiskās izplešanās līkne ir vienmērīga, $\approx 220^\circ\text{C}$ temperatūrā nav novērojamas nekādas izmaiņas, jo šajos paraugos nav kristobalīta, bet 1170°C temperatūrā redzams neliels maksimums (3.51. att.), kas atbilst ZrO_2 polimorfo modifikāciju maiņai, kad ZrO_2 no monoklīnās pāriet tetragonālajā modifikācijā, jo pēc rentģena staru fāžu analīzes rezultātiem šajos paraugos ir salīdzinoši neliels monoklīnās ZrO_2 modifikācijas saturs (3.11. att.). Līdz ar to paraugu leģēšana ar 5 mas.% ZrO_2 neietekmē šo paraugu relatīvo lineāro pagarinājumu, kurš parādās sastāvos ar lielāku ZrO_2 saturu [52, 113].

Leģēto paraugu lineārās termiskās izplešanās koeficienta (α) atkarībā no temperatūras parādīta 3.52. attēlā, un α ir pozitīva vērtība temperatūru diapazonā no 60–1300°C. Ar MgO leģēto paraugu, kas apdedzināti 1300°C temperatūrā un ar WO₃ leģētu paraugu lineārās termiskās izplešanās koeficienta izmaiņa, palielinot temperatūru, nav vienmērīga, un šo paraugu termiskās izplešanās koeficients visā temperatūras intervālā ir lielāks nekā ar ZrO₂ leģētiem paraugiem un izejas sastāvam (30 mas.% kaolīna, 1750°C).



3.52. att. Lineārās termiskās izplešanās koeficienta izmaiņa atkarībā no temperatūras leģētiem paraugiem salīdzinājumā ar izejas sastāva paraugiem (30 mas.% kaolīna, 1750°C)

Ar MgO un WO₃ leģēto paraugu lineārās termiskās izplešanās koeficients $\approx 220^\circ\text{C}$ temperatūrā strauji palielinās, bet tālāk līdz 1300°C temperatūrai tas vienmērīgi samazinās. Šāds straujš α palielinājums saistīts ar α -kristobalīta pāreju β -kristobalītā. No literatūras datiem zināms, ka β -kristobalītam līdz 500°C temperatūrai ir liels termiskās izplešanās koeficients $\alpha=10,9 \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$, kurš samazinās, tālāk paaugstinot temperatūru. 500°C līdz 1000°C intervālā tas ir $1,7 \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$, bet ap 1300°C kļūst pat negatīvs [99, 145]. Sintezēto materiālu lineārās termiskās izplešanās koeficienta izmaiņa, sākumā strauji palielinoties un tad pakāpeniska samazinoties, ir proporcionāla β -kristobalīta lineārās izplešanās koeficienta izmaiņai atkarībā no temperatūras.

Leģēto paraugu vidējo lineārās termiskās izplešanās koeficientu (α_{vid}) vērtības divos temperatūras intervālos $200\text{--}900^\circ\text{C}$ un $900\text{--}1300^\circ\text{C}$ norādīti 3.3. tabulā. Ar MgO leģētiem paraugiem, kas apdedzināti 1300°C temperatūrā, termiskās izplešanās koeficients ir

vislielākais salīdzinājumā ar citiem paraugiem. Kopā ar kristobalīta β -modifikāciju lineārās termiskās izplešanās koeficientu (sastāvs ar MgO, 1300°C) palielina arī korunda un špineļa MgAl₂O₄ fāzes klātbūtne (3.10. att.), jo šīm divām fāzēm ir lieli, attiecīgi 8,8 un 8,9·10⁻⁶C⁻¹, termiskās izplešanās koeficienti [104, 145]. Ar WO₃ legētos paraugos mullīta fāzes klātbūtne samazina lineārās termiskās izplešanās koeficientu. Savukārt paraugos legētos ar WO₃ kristobalīta β -modifikācijas un korunda klātbūtne ar savu lielo ($\alpha_{\text{korunds}}=8,8\cdot 10^{-6}\text{C}^{-1}$) ietekmē uz to, ka šādu paraugu lineārās termiskās izplešanās koeficients temperatūras intervālos 200–900°C un 900–1300°C ir lielāks nekā α paraugiem legētiem ar ZrO₂ (1650°C) un nelegētiem ar 30 mas.% kaolīna apdedzinātiem 1750°C temperatūrā.

3.3. tabula

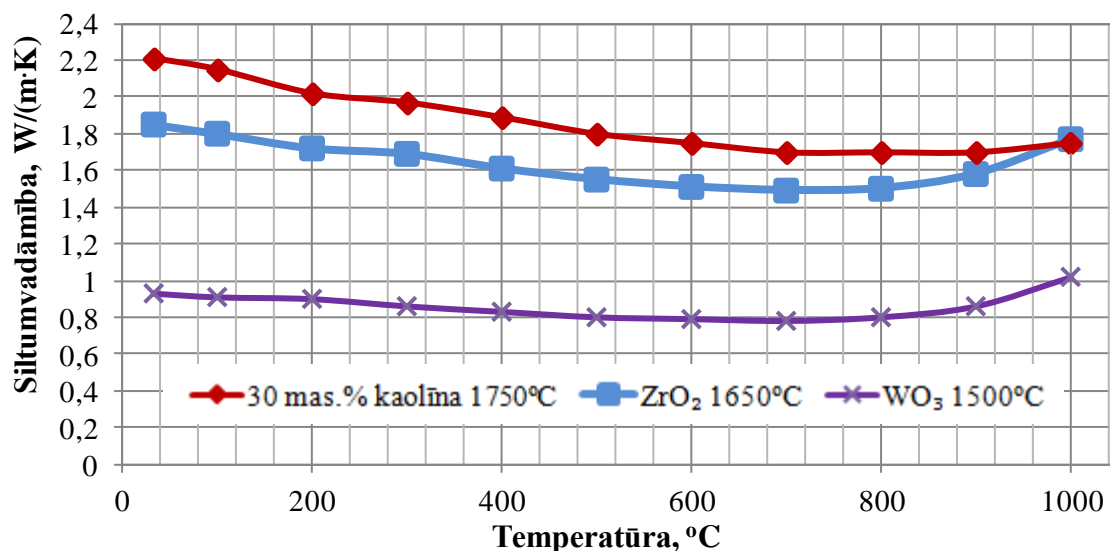
Paraugu vidējais termiskās izplešanās koeficients

Paraugi	Temperatūras diapazons	
	200–900°C	900–1300°C
	Vidējais termiskās izplešanās koeficients, $\alpha_{\text{vid}} \cdot 10^{-6,0} \text{C}^{-1}$	
Legēts ar MgO, 1300°C	13,4	10,4
Legēts ar WO ₃ , 1300°C	9,3	8,3
Legēts ar WO ₃ , 1400°C	9,2	8,2
Legēts ar WO ₃ , 1500°C	9,2	8,1
Legēts ar ZrO ₂ , 1650°C	5,7	6,4
30 mas.% kaolīna, 1750°C	5,6	6,3

Paraugiem ar ZrO₂ lineārās termiskās izplešanās koeficients (α) vienmērīgi un pakāpeniski palielinās ar temperatūras paaugstināšanos no 60 līdz 1300°C, un līdzīgs α izejas sastāva paraugiem (30 mas.% kaolīna, 1750°C). Tas var paskaidrot ar to, ka kopā ar šo paraugu (legēts ar ZrO₂, 1650°C) mullīta fāzes dominanci ($\alpha_{\text{mullīts}}=5,3\cdot 10^{-6,0}\text{C}^{-1}$), paraugu esošais m-ZrO₂ ar lielo lineārās izplešanās temperatūras koeficients $\alpha=10\cdot 10^{-6}\text{K}^{-1}$ [52, 113] relatīvi maz ietekmē uz sintezēto paraugu α .

3.5.2. Paraugu siltumvadāmības īpašības

Siltumvadāmības koeficienta λ atkarība no temperatūras sintezētajai keramikai redzama 3.53. attēlā. Tā noteikta legētiem paraugiem ar lielāko mullītā saturu, attiecīgi ar ZrO_2 legētiem, kas apdedzināti $1650^\circ C$, ar WO_3 legētiem, kas apdedzināti $1500^\circ C$, nelegētā sastāva paraugiem ar 30 mas.% kaolīna, kas apdedzināti $1750^\circ C$. Runājot par keramikas termiskajām īpašībām, pieņemts, ka šāda keramika sastāv no divām komponentēm, kas ir cietā matricas (1. komponente) ar porās esošu gaisu (2. komponente). No 3.53. attēla redzams, ka analizēto paraugu siltumvadāmības koeficienta vērtības temperatūras diapazonā no 25 līdz $1000^\circ C$ ir šādā secībā: $\lambda_{nelegēts, 1750^\circ C} > \lambda_{ZrO_2, 1650^\circ C} > \lambda_{WO_3, 1500^\circ C}$.



3.53. att. Paraugu siltumvadāmības atkarība no temperatūras

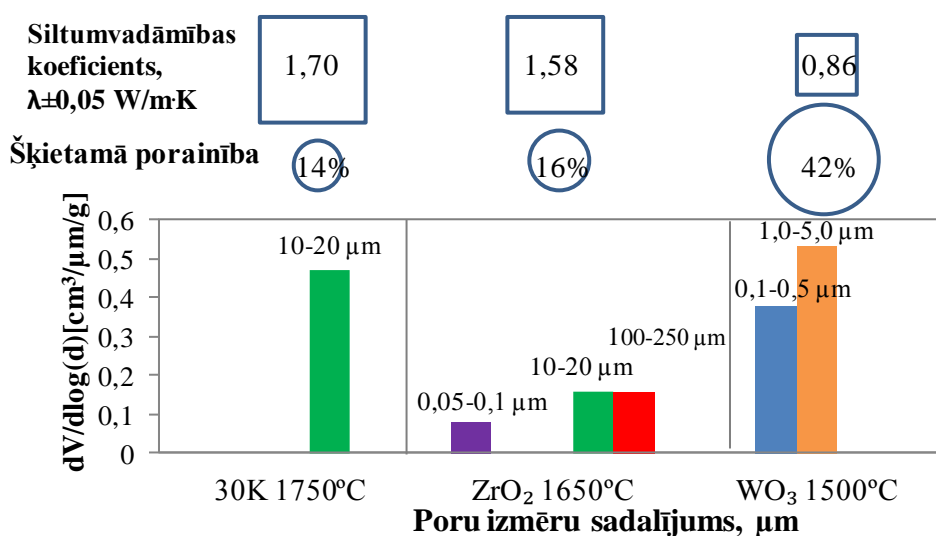
No literatūras datiem zināms, ka blīvai mullīta keramikai siltumvadāmības koeficients $25^\circ C$ temperatūrā ir $4,63 W/m\cdot K$ un $1000^\circ C$ temperatūrā - $3,15 W/m\cdot K$, porainai mullīta keramikai ar 57% porainību $T=25^\circ C$ λ ir $1,10 W/m\cdot K$ un $1000^\circ C$ temperatūrā $\lambda=0,91 W/m\cdot K$ [12]. Mūsu sintezētās keramikas siltumvadāmības koeficienti mērīšanai izmantotajā temperatūras intervālā doti 3.4. tabulā. Redzams, ka nelegēta parauga siltumvadāmības koeficienta lielums $25^\circ C$ temperatūrā ir $2,21 W/m\cdot K$, $900^\circ C$ temperatūrā $1,70 W/m\cdot K$ un $T=1000^\circ C$ - $1,75 W/m\cdot K$, ar ZrO_2 legētu paraugu siltumvadāmības koeficienti minētajās temperatūrās ir $\lambda_{25^\circ C}=1,85 W/m\cdot K$, $\lambda_{900^\circ C}=1,58 W/m\cdot K$ un $\lambda_{1000^\circ C}=1,77 W/m\cdot K$, ar WO_3 legētiem paraugiem $\lambda_{25^\circ C}=0,93 W/m\cdot K$, $\lambda_{900^\circ C}=0,86 W/m\cdot K$ un $\lambda_{1000^\circ C}=1,02 W/m\cdot K$. Pēc mūsu rezultātiem varam secināt, ka legējošās piedevas ZrO_2 un WO_3 samazina paraugu siltumvadāmību pat tad, ja paraugu porainība ir mazāka par 50% ($P_{ZrO_2}=16\%$ un $P_{WO_3}=42\%$).

Salīdzinājumā ar nelegēta parauga siltumvadāmības vērtībām, ar WO₃ un ZrO₂ legētiem paraugiem tās mazākas attiecīgi par 58% un 16% 25°C temperatūrā un 900°C temperatūrā - par 49% un 7% mazākas.

3.4. tabula

Paraugu siltumvadāmības koeficients $\lambda \pm 0,05$ W/m·K atkarībā no testēšanas temperatūras

Paraugs/T, °C	25	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
Nelegēts 1750°C	2,21	2,15	2,02	1,97	1,89	1,80	1,75	1,70	1,70	1,70	1,75
ZrO ₂ 1650°C	1,85	1,80	1,72	1,69	1,61	1,55	1,51	1,49	1,50	1,58	1,77
WO ₃ 1500°C	0,93	0,91	0,90	0,86	0,83	0,80	0,79	0,78	0,80	0,86	1,02



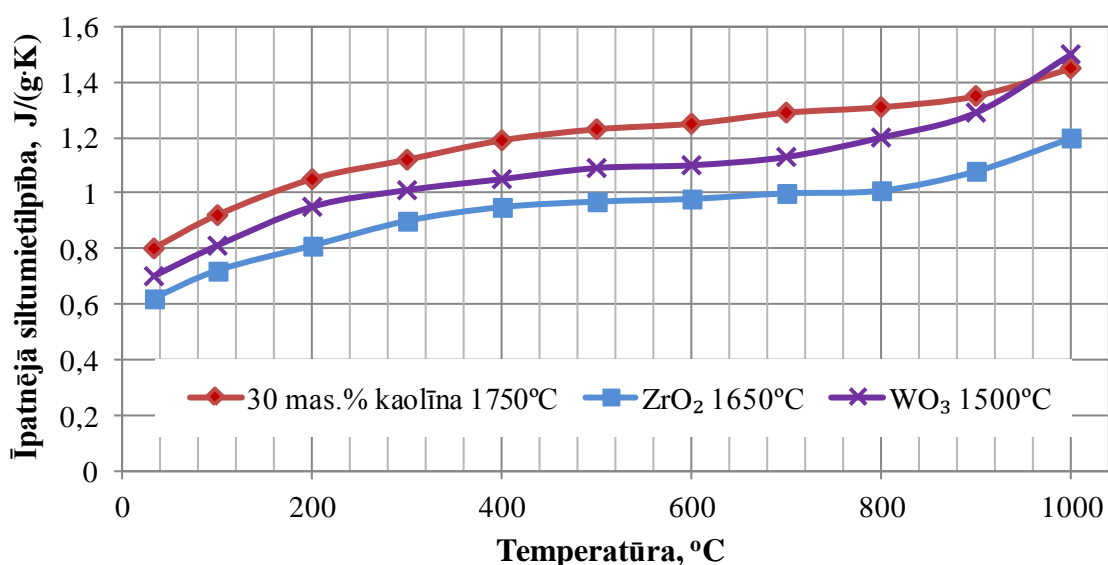
3.54. att. Siltumvadāmības koeficienta atkarība no porainības un poru izmēra T=900°C

Blīvs keramikas materiāls atvieglo siltuma plūsmas pārnesei, bet poras un gaisa ieslēgumi veido lielu pretestību siltuma pārnesei, jo gaisam ir mazākā siltuma vadītspēja ($T=25^\circ\text{C}$, $\lambda=0,026$ W/m·K) salīdzinājumā ar keramikas matricas materiālu. Ņemot vērā to, ka poras visiem paraugiem ir vienmērīgi sadalītas tilpumā un mikrometru izmēra poru gadījumā siltuma plūsmas virzienam nav lielas nozīmes, svarīgi izanalizēt pētāmo paraugu porainības un poru izmēra ietekmi uz siltuma vadītspēju (3.54. att.). Kā jau bija minēts, siltumvadāmība samazināšanās secība pētītajiem materiāliem ir sekojoša: nelegēts paraugs ar poru izmēru 10–20 μm un porainību P=14%, tad ar ZrO₂ legēts paraugs (1650°C) ar poru izmēru 10 līdz 500 μm un porainību P=16%, vismazākā siltuma vadītspēja ir ar WO₃ legētam paraugam, kuram ir mazāka izmēra poras (0,2–5 μm) un lielāka porainība P=42%. Paraugam ar lielāko porainību un mazākām porām siltumvadāmības koeficienta izmaiņa

atkarībā no temperatūras, kā arī to vērtību starpība 25°C un 900°C temperatūrās ir vismazākā. Tas redzams gan grafikos 3.53. attēlā, gan 3.4. tabulā. Tā nelegētiem paraugiem siltumvadāmības koeficienta vērtību starpība 25°C un 1000°C temperatūrās ir 23%, ar ZrO₂ legētam paraugam tā ir 15%, un ar WO₃ legētiem paraugiem 8%. Šāda ar WO₃ legēta un 1500°C temperatūrā apdedzināta keramikas materiāla gandrīz nemainīga siltumvadāmības koeficienta $\lambda \leq 1$ W/m·K vērtība padara to par iespējamu siltuma izolācijas materiālu.

Salīdzinājumā ar citiem paraugiem, legēto ar WO₃ paraugu mazāko siltumvadāmību var paskaidrot ar struktūras niansēm, kas sastāv no mullīta-korunda porainiem klasteriem, kā arī ar to veidojošo kristālu haotiskāku novietojumu, kas palielina materiālu pretestību siltuma pārnesei. Jo siltumvadītspēja apmēram proporcionāla kristālu izmēram, un samazinās ar struktūras elementu saskares punktu (robežu) palielinājumu.

Testēšanas un karsēšanas laikā paraugu minimāla un stabila siltumvadāmība novērojama temperatūras intervālā no 500 līdz 900°C. Ap 1000°C paraugu siltumvadāmība sāk palielināties, jo sākas siltuma pārnese keramikas materiāla matricas starojuma ceļā.



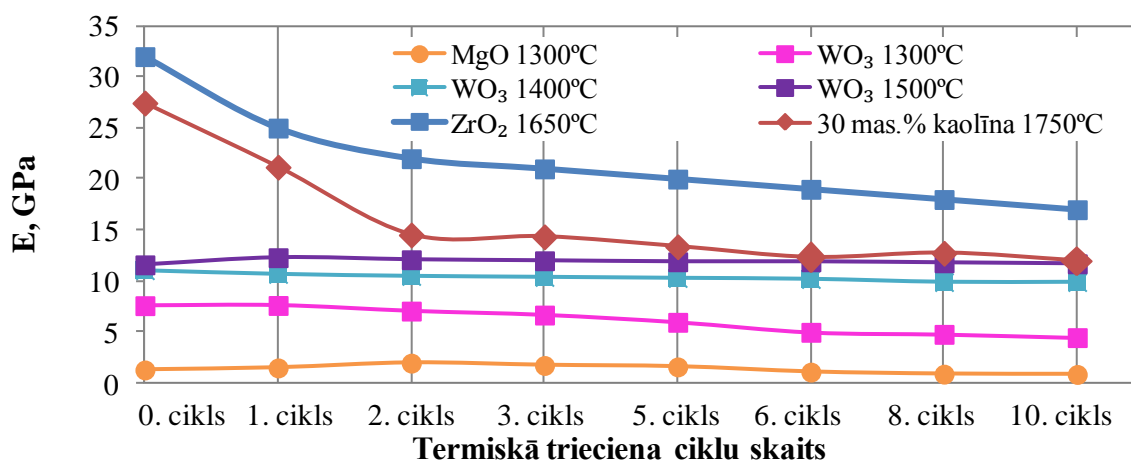
3.55. att. Paraugu īpatnējā siltumietilpība

3.55. att. attēlā redzama paraugu īpatnējā siltumietilpība. Pētāmo paraugu īpatnēja siltumietilpība (C_p) salīdzinoši atbilst mullīta siltumietilpības literatūras datiem, pēc kuriem 25°C temperatūrā tā ir 0,78 J/(g·K), 800°C – 1,09 J/(g·K), 1000°C – 1,25 J/(g·K) [55]. Tas saistīts ar to, ka īpatnējā siltumietilpība galvenokārt atkarīga no materiāla dabas, bet to neietekmē porainība, jo gaisa īpatnējā siltumietilpība līdzīga materiāliem $C_{\text{gaisa}}=1,04$ J/g·K. Ar ZrO₂ legēto paraugu īpatnēja siltumietilpība nedaudz mazāka nekā pārējiem diviem paraugiem, tas saistīts ar ZrO₂ mazāko C_p , kas 25°C temperatūrā ir 0,47-0,63 J/(g·K) [120].

3.5.3. Paraugu termiskā trieciņa izturība un elastības moduļa atkarība no termiskā trieciņa ciklu skaita

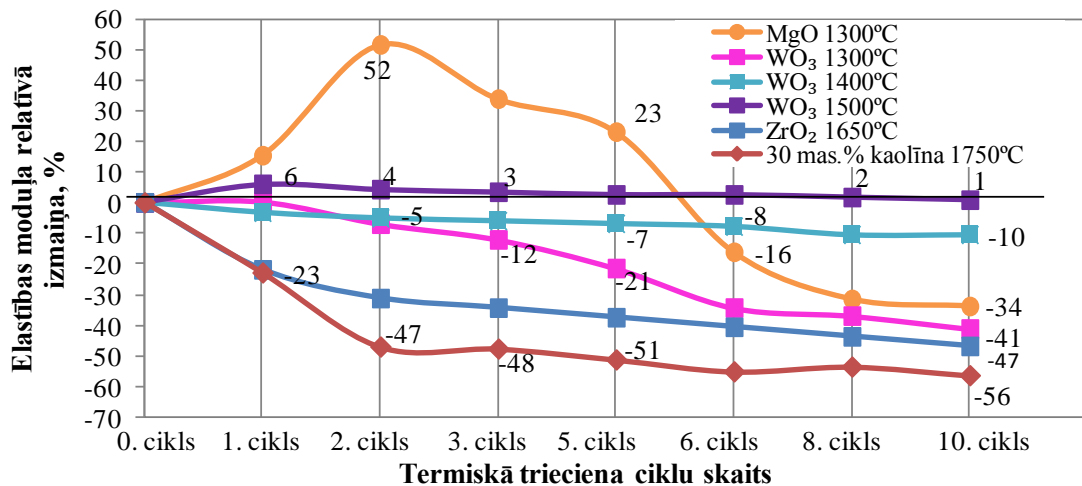
Paraugu termiskā trieciņa izturība noteikta ar nesagraujošas metodes palīdzību. 3.56. un 3.57. attēlā parādīta paraugu elastības moduļa absolūtās un relatīvās vērtības atkarība no termiskā trieciņa ciklu skaita.

Pirms termiskā trieciņa iedarbības vislielākais elastības modulis ir nelegētiem paraugiem (30 mas.% kaolīna, 1750°C) un ar ZrO₂ legētiem (1650°C), kas atbilst šo paraugu lielākai mehāniskai izturībai (3.56. att. – 0. cikls). Ar WO₃ legētiem paraugiem sākotnējais elastības modulis ir lielāks paraugiem, kuri apdedzināti augstākā temperatūrā. Apdedzināšana augstākā temperatūrā uzlabo paraugu saķepšanu un mehāniskās īpašības. Vismazākais elastības modulis ir ar MgO legētiem paraugiem, kas apdedzināti 1300°C temperatūrā.



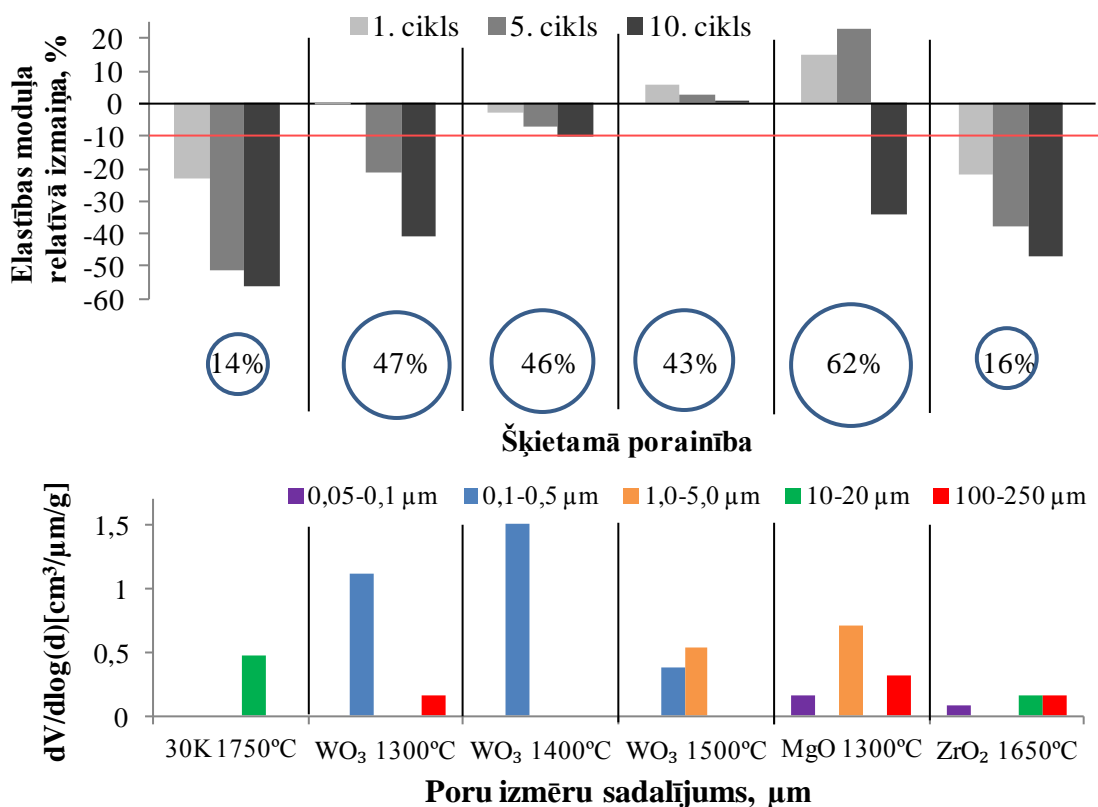
3.56. att. Elastības moduļa atkarība no termiskā trieciņa ciklu skaita

Nelegētiem paraugiem, kas izgatavoti no sastāva ar 30 mas.% kaolīna un apdedzināti 1750°C temperatūrā, straujas temperatūras izmaiņas laikā (20°C→1000°C→20°C) un ar to saistītā termiskā trieciņa iedarbības rezultātā elastības moduļa strauja samazināšanās notiek jau pēc pirmā un otrā termiskā trieciņa cikla (3.56. att.). Pēc pirmā pārbaudes cikla elastības moduļa samazināšana nelegētajam paraugam ir 23%, bet pēc otrā cikla 47%, kas ir ļoti daudz termiska trieciņa izturīgai keramikai (3.57. att.). Pēc nākošiem termiskā trieciņa cikliem elastības moduļa samazināšanās turpinās vienmērīgāk, un pēc 10. pārbaudes cikla samazinājums sasniedz 56%.



3.57. att. Elastības moduļa relatīvās izmaiņas atkarībā no termiskā trieciena ciklu skaita

Ar ZrO₂ leģētiem paraugiem, kuri apdedzināti 1650°C temperatūrā, pēc pirmā cikla elastības moduļa samazināšanās notiek strauji, bet ar katru nākamo pārbaudes ciklu šo paraugu elastības modulis samazinās vienmērīgi (3.56. un 3.57. att.). Ar MgO leģētiem paraugiem, kas apdedzināti 1300°C temperatūrā, pēc otrā termiskā trieciena cikla ir novērojama elastības moduļa relatīvās izmaiņas palielināšana par 52%, bet absolūtā elastības moduļa vērtība mainās maz, jo pats modulis ir mazs. Savukārt pēc trešā cikla šo paraugu elastības modulis sāk samazināties, bet tikai pēc 6 cikla elastības moduļa relatīvā vērtība kļūst negatīva, un pēc 10. cikla šie paraugi zaudē ≈30% no elastības moduļa sākotnējās vērtības. Salīdzinot savā starpā ar WO₃ leģētus paraugus, redzams, ka 1300°C un 1400°C temperatūrā apdedzināto paraugu elastības moduļi samazinās jau pēc pirmā termiskā trieciena cikla (3.56. att.). Turklāt 1300°C apdedzināto paraugu elastības moduļa samazināšana notiek straujāk nekā 1400°C apdedzinātiem paraugiem. Arī šādu paraugu elastības moduļa procentuāla samazināšanās pēc katra cikla ir mazāka, ja salīdzina neleģēto paraugu un ar ZrO₂ leģēto paraugu (3.57. att.). Savukārt ar WO₃ leģētiem paraugiem, kas apdedzināti 1500°C, pēc pirmā termiskā trieciena cikla elastības modulis palielinās par 6%, pie tam pēc katra termiskā trieciena cikla notiek relatīvi neliela E samazināšanās, pie tam pat pēc 10 cikla tā vērtība paliek līdzīga sākotnējai E moduļa vērtībai (3.56. att.). Līdz ar to paraugiem, kas leģēti ar WO₃, it īpaši tiem, kas apdedzināti 1500°C temperatūrā, ir vislielākā termiskā trieciena pretestība salīdzinājumā gan ar neleģētiem paraugiem ar 30 mas.% kaolīna (T=1750°C), gan ar ZrO₂ leģētiem paraugiem (1650°C).



3.58. att. Paraugu porainības, poru izmēru un to sadalījuma ietekme uz elastības moduļa relatīvo izmaiņu

Nelegēto paraugu (ar 30 mas.% kaolīna, $T=1750^{\circ}\text{C}$) un ar ZrO_2 (1650°C) legētu paraugu lielāka siltumvadāmība, vienas fāzes - mullīta dominānce un mullīta kristālu haotiska orientācija no vienas puses varētu labvēlīgi ietekmēt termiskā trieciena izturību, bet no otras puses, maza porainība 14% un 16%, un relatīvi lielās poras 10–20 μm un 10–250 μm samazina šo izturību. Tā kā poras kalpo par spriegumu koncentratoriem, šajā gadījumā straujās temperatūras izmaiņas laikā veidojas papildus termiskie spriegumi, kuri izraisa plaisu rašanos un to izplatīšanos keramikas matricā, strauji samazinot paraugu elastības moduli. Ar trešo un nākamajiem cikliem elastības moduļa vienmērīga samazināšanās izskaidrojama ar to, ka ap porām spriegumu jau nav tik lieli, jaunas relatīvi lielas plaisas nerodas, bet jau esošās mikroplaisas, pat ja tās aug, tiek aizkavētas ar haotisko kristālu virsmu.

Ar MgO legētiem paraugiem, kas apdedzināti 1300°C temperatūrā, elastības moduļa palielināšanās termiskā trieciena pirmajos ciklos un strauja samazināšanās turpmākajos ciklos saistīta ar vairāku kristālisko fāžu klātbūtni šajos paraugos, ar šo fāžu atšķirīgiem termiskās izplešanās koeficientiem, ar nelielu mehānisko izturību un lielo porainību ar poru izmēru galvenokārt 1–5 μm un 100–250 μm diapazonā. Temperatūras straujas izmaiņas dēļ

paraugā veidojas termiskie spriegumi. α -kristobalīta - β -kristobalīta fāžu pārejas laikā, kas saistīta ar tilpuma izmaiņu, rodas mehāniski spriegumi. Spriegumu rašanās rezultāta var rasties sīkas plaisas, tās nekonzentrē spriegumus, bet tos relaksē, un plaisas savstarpēji bremsē augšanu, kas noved pie elastības moduļa vērtības palielināšanās. Šādu paraugu poru izmēru dažādība un lielās atšķirības noved pie nevienmērīgas spriegumu koncentrācijas paraugā, un atkārtotas straujas temperatūras izmaiņas, kas saistītas ar jaunu spriegumu rašanos, noved pie esošo plaisu augšanas. Līdz ar to samazinās paraugu izturība, jo lielā porainība un vāji saķepusī struktūra netraucē plaisu attīstību.

Termiskā trieciena iedarbībai izturīgākie ir visās trīs temperatūrās apdedzinātie ar WO_3 leģētie paraugi, kuriem ir līdzīga porainība 42–47%, kā arī poru izmēru sadalījumā izteiktākās ir 0,1–0,5 μm diametra poras. Svarīgi atzīmēt, ka ar WO_3 leģētiem paraugiem, kas apdedzināti 1300°C temperatūrā, elastības moduļa samazināšanās ir vislielākā un pēc desmitā termiskā trieciena cikla pārsniedz 10% no sākotnējās E vērtības. Paraugiem, kas apdedzināti 1400°C un 1500°C temperatūrās, šīs izmaiņas ir ievērojami mazākas. Tas saistīts ar to, ka 1300°C apdedzinātos paraugos kopā ar 0,1–0,5 μm izmēra porām ir arī lielāka izmēra poras 100–250 μm diapazonā, un poru izmēru lielā atšķirība arī noved pie nevienmērīgas spriegumu koncentrēšanās paraugā. 1400°C un 1500°C temperatūrās apdedzinātos paraugos savukārt poru izmēri ir mazi, attiecīgi 0,1–0,5 μm un 1–5 μm , tāpēc spriegumi paraugā sadalās vienmērīgi, un lielu spriegumu lokalizācijas varbūtība ir mazāka, nekā paraugos ar lielu poru izmēru atšķirību.

Ar WO_3 leģēto paraugu termiskā trieciena izturību ietekmē arī fāžu sastāvs un struktūra, kas saistīta ar mullīta-korunda klasteru esamību. No SEM (3.19., 3.20. un 3.21. att.) un rentgena staru fāžu analīzes (3.13. att.) datiem zināms, ka šajos paraugos mullīta-korunda klasteru veidošanās pastiprinās, un mullīta fāze kļūst par dominējošo, paaugstinot materiālu apdedzināšanas temperatūru. Tādā pašā secībā pieaug arī paraugu termiskā trieciena izturība. Ar WO_3 leģēto paraugu, kas apdedzināti 1300°C temperatūrā, mazākā termiskā trieciena izturība saistīta arī ar mullīta un korunda kristālisko fāžu atšķirīgajiem termiskās izplešanās koeficientiem. Šajā temperatūrā apdedzinātajos paraugos dominē korunds ar lielāku termiskās izplešanās koeficientu ($\alpha_{\text{korunds}}=8,8 \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$) salīdzinot ar mullītu ar mazāko termiskās izplešanās koeficientu ($\alpha_{\text{mullīts}}=5,3 \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$). Rezultātā divu fāžu ar dažādiem termiskās izplešanās koeficientiem robežvirsmās straujas temperatūras izmaiņas laikā vienlaicīgi veidojas divu veidu spriegumi: spiedes spēki darbojas uz fāzi ar lielāku α , t.i., uz korunda graudiem, bet stiepes spēki uz fāzi ar mazāko α , t.i., uz mullīta graudiem. Ja spriegumi pārsniedz kritisko vērtību, tad notiek plaisu attīstība.

Apdedzinot ar WO_3 leģētos paraugus 1400°C un 1500°C temperatūrās, ap korunda graudiem veidojas reakcijas produktu slānis, kas sastāv no dažādu izmēru mullīta kristāliem. Klasteru ārpusē ir mullīta un alumīnija volframāta fāze ar tās negatīvo termiskās izplešanās koeficientu ($\alpha = -1,5 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$). Līdz ar to klasteru vidusdaļai-korundam ir lielāks α , nekā ap klasteru esošai mullīta un mullīta-alumīnija volframāta zonai. Līdz ar to korunda klasteri ar vislielāko α izplešoties mēģina stiept mullīta fāzi, kura savukārt pretojas un saspiež korunda fāzi. Analizējot mullīta un alumīnija volframāta fāžu termiskās izplešanās savstarpējo attiecību, izrādās, ka mullīta fāze izplešas, bet alumīnija volframāts ar savu negatīvo α saraujas, un tas kompensē mullīta fāzes izplešanos. Tā kā šādā polikristāliskā materiālā pastāv fāzes ar dažādiem izplešanās koeficientiem, notiek izraisīto spriegumu savstarpēja kompensācija, un plaisas neattīstās. Svarīgi atzīmēt arī to, ka korunda klasteru kristāli nav cieši saistīti savā starpā, jo tie ir poraini. Tādēļ stiepes spēki ir mazāki nekā būtu blīvu klasteru gadījumā. Šāda materiāla uzbūve kopā ar relatīvi lielu porainību un maza izmēra porām, nelielu tilpuma masu, neskatoties uz relatīvi lielu lineārās termiskās izplešanās koeficientu, nodrošina ar WO_3 leģētu paraugu, kas apdedzināti 1500°C temperatūrā, potenciālu pielietojumu paaugstinātās temperatūrās, jo materiālam piemīt tādas svarīgas īpašības, kā liela termiskā trieciena izturība un zema siltumvadāmība, ko parasti grūti apvienot vienā keramiskā materiālā.

SECINĀJUMI

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 % legējošu piedevu ietekme uz porainas mullīta keramikas īpašībām. Par legējošām piedevām izmantots ar MgO daļēji stabilizēts ZrO_2 , MgO un WO_3 .

Kaolīna satura 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.

WO_3 legējošas piedevas izmantošanas gadījumā pēc apdedzināšanas četrās dažādās temperatūrās no 1200 līdz 1500°C paraugu porainība pārsniedz 40%. Ar WO_3 legētiem paraugiem, kas apdedzināti 1500°C temperatūrā, tilpuma masa ir salīdzinoši zema - 1,29 g/cm³ un neliels apdedzināšanas sarukums $\approx 5\%$.

Ar MgO un ZrO_2 legēto paraugu apdedzināšana temperatūrās, kas augstākas attiecīgi par 1300°C vai 1500°C, strauji samazina porainību ($P \leq 16\%$) un palielina paraugu tilpuma masu ($\geq 1,70$ g/cm³), kas saistīts ar šķidrās fāzes veidošanos.

Termiskās analīzes rezultāti liecina, ka, salīdzinot ar izejas sastāvu (30 masas % kaolīna), MgO un WO_3 piedevas pazemina mullīta veidošanās sākuma temperatūru no 1234°C līdz ≈ 1211 °C. MgO piedeva pazemina šķidrās fāzes veidošanās temperatūru, kas savukārt paātrina mullīta veidošanos. WO_3 klātbūtne aizkavē $\gamma-Al_2O_3$ modifikācijas pāreju par $\alpha-Al_2O_3$, un tāpēc $\gamma-Al_2O_3$ reakcija ar amorfo SiO_2 paātrina mullīta veidošanos. Paraugu legēšana ar ZrO_2 un apdedzināšana 1650°C palielina kopīgo mullīta saturu paraugos, jo mullīta veidošanās paralēli notiek pēc divām reakcijām.

Legējot paraugus ar WO_3 , mullīta fāzes dominance materiālā parādās jau pēc paraugu apdedzināšanas 1300°C temperatūrā, kas ir par 200°C zemāka nekā ar MgO legētiem paraugiem, par 350°C zemāka nekā ar ZrO_2 legētiem paraugiem un par 400°C zemāka nekā nelegēto paraugu gadījumā ar 30 masas % kaolīna.

Nelegētiem paraugiem un ar MgO un ZrO₂ legētiem paraugiem struktūru veido dažāda izmēra prizmatiski mullīta kristāli. Izmantojot par izejvielu γ -Al₂O₃ ar liela izmēra ($\approx 80 \mu\text{m}$) daļiņām un legējot sastāvu ar WO₃, izmainās paraugu struktūra, kurā veidojas kristāliski mullīta-korunda klasteri.

Paraugu mehāniskās īpašības, siltumvadāmība un termiskā trieciena izturība atkarīgas no porainības, poru izmēra sadalījuma, fāžu sastāva un materiāla struktūras.

Līdzīgu izmēru poras paraugos nodrošina palielinātu lieces izturību un termiskā trieciena izturību, jo paraugos mehāniskie vai termiskie spriegumi nelocalizējas ap atsevišķām porām, kas varētu izsaukt paraugu sagrūšanu.

Keramikas materiāliem ar lielāku porainību, relatīvi mazām porām un līdzīgu poru izmēru sadalījumu, un atšķirīgu struktūru ir zema siltumvadāmība. Legējošo piedevu izmantošana samazina keramikas siltumvadāmību sekojošā secībā: WO₃>ZrO₂. Volframa oksīda (WO₃) piedeva izmaina materiāla fāžu sastāvu un struktūru, kas aizkavē siltuma pārneši un samazina paraugu siltumvadāmību: $\lambda_{25^\circ\text{C}}=0,93 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ un $\lambda_{900^\circ\text{C}}=0,86 \text{ W/m}\cdot\text{K}$.

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 WO₃ legētai 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.

Legēšana ar WO₃ 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 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.

LITERATŪRAS SARAKSTS

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. Aksay I.A., Dabbs D.M., Sarikaya M. Mullite for Structural, Electronic, and Optical Applications// *Journal of the American Ceramic Society*. - 1991. - Volume 74. - Nr.10. - pp. 2343–2358.
3. Aksel C. Mechanical properties and thermal shock behaviour of alumina–mullite–zirconia and alumina–mullite refractory materials by slip casting// *Ceramics International*. - 2003. - Volume 29. - pp. 311–316.
4. Aksel C. The effect of mullite on the mechanical properties and thermal shock behaviour of alumina–mullite refractory materials// *Ceramics International*. - 2003. - Volume 29. - pp. 183–188.
5. Aksel C. The influence of zircon on the mechanical properties and thermal shock behaviour of slip-cast alumina–mullite refractories// *Materials Letters*. - 2002. - Volume 57. - pp. 992–997.
6. Amberger Kaolinwerke: <http://www.akw-kaolin.com>
7. Anggono J. Mullite Ceramics: Its Properties, Structure, and Synthesis// *Jurnal Teknik Mesin*. - 2005. - Volume 7. - Nr.1. - pp. 1–10.
8. Aryal S., Rulis P, Ching Wai-Yim. Mechanical Properties and Electronic Structure of Mullite Phases Using First-Principles Modeling// *Journal of the American Ceramic Society*. - 2012. - Volume 95. - Nr.7. - pp. 2075–2088.
9. Aryal S., Rulis P., Ching W.-Y. Mechanical properties and electronic structure of mullite phases using first-principles modeling// *Journal of the European Ceramic Society*. - 2012. - Volume 95. - Nr.7. - pp. 2075–2088.
10. Awaad M., Zawrah M.F., Khalil. N.M. In situ formation of zirconia–alumina–spinel–mullite ceramic composites// *Ceramics International*. - 2008. - Volume 34. - pp. 429–434.
11. Baker T.L., Zimba J., Akpan E.T., Bashir I. Viscoelastic toughening of aluminosilicate refractory ceramics// *Acta Materialia*. - 2006. - Volume 54. - pp. 2665–2675.
12. Barea R., Osendi M.I., Ferreira J., Miranzo P. Thermal conductivity of highly porous mullite material // *Acta Materialia*. - 2005. - Volume 53. - pp. 3313–3318.
13. Barmala M., Moheb A., Emadi R. Applying Taguchi method for optimization of the synthesis condition of nano-porous alumina membrane by slip casting method// *Journal of Alloys and Compounds*. - 2009. - Volume 485. - pp. 778–782.
14. Bartsch M., Saruhan B., Schmucker M., Schneider H. Novel Low-Temperature Processing Route of Dense Mullite Ceramics by Reaction Sintering of Amorphous SiO_2 -Coated $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Particle Nanocomposites// *Journal of the American Ceramic Society*. - 1999. - Volume 82. - Nr.6. - pp. 1388–1392.
15. Beckhoff B., Kanngießner B., Langhoff N., Wedell R., Wolff H. *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*. - Berlin: Springer Science & Business Media, 2007. - 902 p.

16. Benito J.M., Turrillas X., Cuello G.J., *Cordierite synthesis. A time-resolved neutron diffraction study*// *Journal of the European Ceramic Society*. - 2012. - Volume 32. - pp. 371–379.
17. Bevz V.A., Pivinskii Yu. E. *Obtaining mullite ceramics by slip casting*// *Glass and Ceramics* - 1982. - Volume 39. - Nr.3. - pp. 150-153.
18. Blitz J., Simpson G. *Ultrasonic Methods of Non-destructive Testing*. - London: Published by Chapman & Hall London, 1996. - 280 p.
19. Boccaccini A.R. Atiq S., Boccaccini D.N., Dlouhy I., Kaya C. *Fracture behaviour of mullite fibre reinforced–mullite matrix composites under quasi-static and ballistic impact loading*// *Composites Science and Technology*. - 2005. - Volume 65. - pp. 325–333.
20. Breneman R.C., Halloran J.W. *Kinetics of Cristobalite Formation in Sintered Silica*// *Journal of the American Ceramic Society*. - 2014. - pp. 1–7.
21. Brunauer G., Frey F., Boysen H., Schneider H., *High temperature thermal expansion of mullite: an in situ neutron diffraction study up to 1600°C*// *Journal of the European Ceramic Society* - 2001. - Volume 21. - pp. 2563–2567.
22. *Buzz-o-sonic 5.1.1 Manual*, 6720 North Sidney Place #104 Glendale, WI 53209, USA. - 68 p. BuzzMac International LLC – <http://www.buzzmac.com>
23. Castelein O., Guinebretiere R., Bonnet J.P., Blanchart P. *Shape, size and composition of mullite nanocrystals from a rapidly sintered kaolin*// *Journal of the European Ceramic Society*. - 2001. - Volume 21. - pp. 2369–2376.
24. Cava S., Tebcherani S.M., Souza I.A., Pianaro S.A. *Structural characterization of phase transition of Al₂O₃ nanopowders obtained by polymeric precursor method*// *Materials Chemistry and Physics*. - 2007. - Volume 103. - pp. 394–399.
25. Chakraborty A.K. *DTA study of preheated kaolinite in the mullite formation region*// *Thermochimica Acta*. - 2003. - Volume 398. - pp. 203–209.
26. Chen C.Y., Tuan W.H. *The processing of kaolin powder compact*// *Ceramics International*. - 2001. - Volume 27. - pp. 795–800.
27. Chen X., Gu L. *Structural evolution of sol–gel derived mullite fibers with different solid contents during sintering*// *Journal of materials processing technology*. - 2009. - Volume 209. - pp. 3991–3998.
28. Chevalier E., Chulia D., Pouget C., Viana M. *Fabrication of porous substrates: A review of processes using pore forming agents in the biomaterial field*// *Journal of Pharmaceutical Sciences*. - 2008. - Volume 97. - pp. 1135–1154.
29. Chevalier J., Gremillard L., Virkar A.V., Clarke D.R. *The Tetragonal-Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons Learned and Future Trends*// *Journal of the American Ceramic Society*. - 2009. - Volume 92. - Nr.9. - pp. 1901–1920.
30. Chung F.H., Smith D.K. *Industrial Applications of X-Ray Diffraction*. - New York: CRC Press, 1999. - 1024 p.
31. Cividanés L.S., Campos T.M.B., Rodrigues L.A., Brunelli D.D., Thim G.P. *Review of mullite synthesis routes by sol–gel method*// *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. - 2010. - Volume 55. - pp. 111–125.
32. *CMM Mineral Material*: <http://www.cmmmaden.com/Kaolin%20MEKA.pdf>

33. Dabkowski A., Dabkowska H.A., Greedan J.E., Adachi G., Kobayashi Y., Tamura S. *Crystal growth of aluminum tungstate $Al_2(WO_4)_3$ by the Czochralski method from nonstoichiometric melt*// *Journal of Crystal Growth*. - 1999. - Volume 197. - pp. 879–882.
34. Dong Y., Feng X., Feng X., Ding Y., Liu X., Menga G. *Preparation of low-cost mullite ceramics from natural bauxite and industrial waste fly ash*// *Journal of Alloys and Compounds*. - 2008. - Volume 460. - pp. 599–606.
35. Dong Y., Hampshire S., Zhou J., Ji Z., Wang J., Meng G. *Sintering and characterization of flyash-based mullite with MgO addition*// *Journal of the European Ceramic Society*. - 2011. - Volume 31. - pp. 687–695.
36. Ermakov I.N., Skurikhin V. V. *New refractory materials for construction and overhaul of glass furnaces*// *Glass and Ceramics*. - 2006. - Volume 63. - Nr.10. - pp. 38-42.
37. Ermakov I.N., Skurikhin V. V. *Traditional and new refractory materials for construction and repair of glass-melting furnaces*// *Glass and Ceramics*. - 2004. - Volume 61. - Nr.10. - pp. 30-35.
38. Esharghawi A., Penot C., Nardou F. *Contribution to porous mullite synthesis from clays by adding Al and Mg powders*// *Journal of the European Ceramic Society*. - 2009. - Volume 29. - pp. 31–38.
39. Esharghawi A., Penot C., Nardou F. *Contribution to porous mullite synthesis from clays by adding Al and Mg powders*// *Journal of the European Ceramic Society*. - 2009. - Volume 29. - pp. 31–38.
40. Evans J.S.O. *Negative thermal expansion materials*// *Journal of the Chemical Society*. - 1999. - pp. 3317–3326.
41. Galassi C. *Processing of porous ceramics: Piezoelectric materials*// *Journal of the European Ceramic Society*. - 2006. - Volume 26. - pp. 2951–2958.
42. Giesche H. *Mercury Porosimetry: A General (Practical) Overview*// *Journal of Particle & Particle Systems Characterization*. - 2006. - Volume 23. - pp. 9–19. DOI: 10.1002/ppsc.200601009
43. Giordano R. *Machinable zirconia. A study on the building blocks of restorative dentistry*// *Inside Dental Technology*. - 2012. - Volume 3. / Internets. - <http://www.dentalaegis.com/idt/2012/03/machinable-zirconia>
44. Gomes S., François M. *Characterization of mullite in silicoaluminous fly ash by XRD, TEM, and Si MAS NMR*. *Cement and Concrete Research* - 2000. - Volume 30. - pp. 175–181.
45. Goren R., Ersoy B., Ozgur C., Alp T. *Colloidal stability–slip casting behavior relationship in slurry of mullite synthesized by the USP method*// *Ceramics International*. - 2012. - Volume 38. - pp. 679–685.
46. Gregorova E, Pabst W., Zivcova Z, Sedlar I., Holiková S. *Porous alumina ceramics prepared with wheat flour*// *Journal of the European Ceramic Society*. - 2010. - Volume 30. - pp. 2871–2880.
47. Gregorova E., Zivcova Z., Pabst W. *Starch as a pore-forming and body-forming agent in ceramic technology*// *Starch*. - 2009. - Volume 61- pp. 495–502.

48. 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.
49. Haschke M. *Laboratory Micro-X-Ray Fluorescence Spectroscopy: Instrumentation and Applications.* - New York: Springer Science & Business Media, 2014. - 367 p.
50. Hattiangadi A. and Bandyopadhyay A. *Strength degradation of nonrandom porous ceramic structures under uniaxial compressive loading// Journal of the American Ceramic Society.* - 2000. - Volume 83. - Nr.11. - pp. 2730–2736.
51. Haught D., Talmy I., Divecha D. and Karmarkar S. *Mullite whisker felt and its application in composites// Materials Science and Engineering.* - 1991. - Volume A 144. - pp. 207-214.
52. Hemra K., Aungkavattana P. *Effect of zirconia content on mechanical and thermal properties of mullite–zirconia composite// this paper is part of a special issue on Thermophysical Properties and Processing of Ceramics. Advances in Applied Ceramics.* - 2014. - pp. 1–5.
53. Herbell T.P., Hull D.R., Garg A. *Hot Hydrogen exposure degradation of the strength of mullite// Journal of the American Ceramic Society.* - 1998. - Volume 81. - Nr.4. - pp. 910–916.
54. Hildmann B., Ledbetter H., Kim S., Schneider H. *Structural Control of Elastic Constants of Mullite in Comparison to Sillimanite// Journal of the European Ceramic Society.* - 2001. - Volume 84. - Nr.10. - pp. 2409–2414.
55. Hildmann B., Schneider H. *Heat Capacity of Mullite: New Data and Evidence for a High-Temperature Phase Transformation// Journal of the American Ceramic Society.* - 2004. - Volume 87. - Nr.2. - pp. 227–234.
56. Hitachi High Technologies America/ Internets. - <http://hitachi-hita.com/sites/default/files/literature/TM3000-TableTopSEM-BrochureHTD-E188Q.pdf>
57. Hsiung C.-H.H., Pyzik A.J., Gulsoy E.B., Carlo F., Xiao X., Faber K.T. *Impact of doping on the mechanical properties of acicular mullite// Journal of the European Ceramic Society.* - 2013. - Volume 33. - pp. 1955–1965.
58. Ilić S., Zec S., Miljković M., Poleti D., Pošarac – Marković M., Jančković Dj. *Sol-gel synthesis and characterization of iron doped mullite// Journal of Alloys and Compounds.* - 2014. - Volume 612. - pp. 259–264.
59. Ishizaki K., Komarneni S., Nanko M. - *Porous materials, 1998.* - 240 p.
60. Ismail M. G. M. U., Tsunatori H., Nakai Z. *Preparation of MgO-doped mullite by sol-gel method, powder characteristics and sintering// Journal of Materials Science.* - 1990. - Volume 25. - pp. 2619–2625.
61. Itoh T. *Formation of polycrystalline zircon (ZrSiO₄) from amorphous silica and amorphous zirconia// Journal of Crystal Growth.* - 1992. - Volume 125. - pp. 223–228.
62. Ji H., Fang M., Huang Z., Chen K., Xu Y., Liu Y., Huang J. *Effect of La₂O₃ additives on the strength and microstructure of mullite ceramics obtained from coal gangue and γ -Al₂O₃// Ceramics International.* - 2013. - Volume 39. - pp. 6841– 6846.
63. Juettner T., Moertel H., Svinka V., Svinka R. *Structure of kaoline–alumina based foam ceramics for high temperature applications// Journal of the European Ceramic Society.* - 2007. - Volume 27 - pp. 1435-1441.

64. Kaiser A., Lobert M., Telle R. Thermal stability of zircon ($ZrSiO_4$)// *Journal of the European Ceramic Society*. - 2008. - Volume 28. - pp. 2199–2211.
65. Kenawy S.H., Awaad M., Awad H. In-Situ Mullite-Zirconia Composites from Kaolin// *American Ceramic Society Bulletin*. - 2006. - Volume 85. - Nr.11. - pp. 9401-9406.
66. Kleebe H.-J., Siegelin F. Straubinger T., Ziegler G. Conversion of Al_2O_3 – SiO_2 powder mixtures to 3:2 mullite following the stable or metastable phase diagram// *Journal of The European Ceramic Society*. - 2001. - Volume 21. - Nr.14. - pp. 2521– 2533.
67. Kong L. B., Chen Y. Z, Zhang T. S., Ma J., Boey F., Huang H. Effect of alkaline-earth oxides on phase formation and morphology development of mullite ceramics// *Ceramics International*. - 2004. - Volume 30. - pp. 1319–1323.
68. 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.
69. Kong L.B., Huang H., Zhang T.S., Ma J., Boey F. Growth of mullite whiskers in mechanochemically activated oxides doped with WO_3 // *Journal of the European Ceramic Society*. - 2003. - Volume 23. - pp. 2257–2264.
70. Kong L.B., Zhang T.S., Ma J., Boey F., Zhang R.F. Mullite phase formation in oxide mixtures in the presence of Y_2O_3 , La_2O_3 and CeO_2 // *Journal of Alloys and Compounds*. - 2004. - Volume 372. - pp. 290–299.
71. Kriven W.M., Lee S.-J. Toughening of Mullite/Cordierite Laminated Composites by Transformation Weakening of β -Cristobalite Interphases// *Journal of the American Ceramic Society*. - 2005. - Volume 88. - Nr.6. - pp. 1521–1528.
72. Kutz M. *Handbook of Materials Selection*. - New York: John Wiley & Sons, 2002. - 1497p.
73. Ladd M.F.C., Palmer R.A. *Structure Determination by X-ray Crystallography*. - New York: Springer Science & Business Media, 2003. - 819 p.
74. Lambrich U., Schubert H. Emulsification using microporous systems//*Journal of Membrane Science*. - 2005. - Volume 257. - pp. 76–84.
75. Latella B.A., Henkel L., Mehrtens E.G. Permeability and high temperature strength of porous mullite-alumina ceramics for hot gas filtration// *Materials and Engineering Science*. - 2006. - Volume 41. - pp. 423–430.
76. Lecomte-Nana G., Bonnet J.-P., Soro N. Influence of iron on the occurrence of primary mullite in kaolin based materials: A semi-quantitative X-ray diffraction study// *Journal of the European Ceramic Society*. - 2013. - Volume 33. - pp. 669–677.
77. Lee S., im Y.J., Moon H.S. Phase transformation sequence from kaolinite to mullite investigated by an energy-filtering transmission electron microscope// *Journal of the American Ceramic Society*. - 1999. - Volume 82. - Nr.10. - pp. 2841–2848.
78. Lee W. B., Moore R. E. Evolution of in Situ Refractories in the 20th Century// *Journal of the American Ceramic Society*. - 1998. - Volume 81. - pp. 1385–1410.
79. Lehman R.L., Umezu Y. Pressureless sintered high-strength mullite from commercial powder// *Journal of Materials Engineering and Performance*. - 1992. - Volume 1. - Nr.4. - pp. 543-546.

80. Lei H., Wu X., Chen R. Preparation of porous alumina abrasives and their chemical mechanical polishing behavior// *Thin Solid Films*. - 2012. - Volume 520. - pp. 2868–2872.
81. Leon y Leon C.A. New perspectives in mercury porosimetry// *Advances in Colloid and Interface Science*. - 1998. - Volume 76-77. - pp. 341–372.
82. Li J. H., Ma H. W., Huang W.H. Effect of V_2O_5 on the properties of mullite ceramics synthesized from high-aluminum fly ash and bauxite// *Journal of Hazardous Materials*. - 2009. - Volume 166. - pp. 1535–1539.
83. Loehman R.E. *Characterization of Ceramics*. - New York: Momentum Press, 2010. - 295 p.
84. LVS EN 623-2:2002 *Modernā tehniskā keramika - Monolītā keramika - Vispārīgās un strukturālās īpašības - 2.daļa: Blīvuma un porainības noteikšana.*
85. LVS EN 658-3:2003 *Modernā tehniskā keramika - Keramisko kompozītmateriālu mehāniskās īpašības istabas temperatūrā - 3.daļa: Lieces stiprības noteikšana.*
86. 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.
87. Mack D. E., Becker K.D., Schneider H. High-temperature Mössbauer study of Fe-substituted mullite// *American Mineralogist*. - 2005. - Volume 90. - pp. 1078–1083.
88. Mao X., Wang S., Shimai S. Porous ceramics with tri-modal pores prepared by foaming and starch consolidation// *Ceramics International*. - 2008. - Volume 34. - pp. 107–112.
89. Martinor n-Torres M., Freestone I. C., Hunt A., Rehrenz T. Mass-Produced Mullite Crucibles in Medieval Europe: Manufacture and Material Properties// *Journal of the American Ceramic Society*. - 2008. - Volume 6. - pp. 2071–2074.
90. Medri V., Ruffini A. Alkali-bonded SiC based foams// *Journal of the European Ceramic Society*. - 2012. - Volume 32. - pp. 1907–1913.
91. Medri V., Ruffini A. The influence of process parameters on in situ inorganic foaming of alkali-bonded SiC based foams// *Ceramics International*. - 2012. - Volume 38. - pp. 3351–3359.
92. Medvedovski E. Alumina–mullite ceramics for structural applications// *Ceramics International*. - 2006. - Volume 32. - pp. 369–375.
93. MEGALAB, PRODUCTS, Analytical Equipment, Linseis, Differential/Quattro Dilatometer/ Internets. - <http://www.megalab.gr/contents.aspx?cid=702&lang=EN>
94. Meng B., Peng J. Effects of in situ synthesized mullite whiskers on flexural strength and fracture toughness of corundum-mullite refractory materials// *Ceramics International*
Pierakstīt žurnāla numuru
95. Meng J., Cai S., Yang Z., Yuan Q. and Chen Y. Microstructure and mechanical properties of mullite ceramics containing rodlike particles// *Journal of the European Ceramic Society*. - 1998. - Volume 18. - pp. 1107-1114.
96. Milewski J.V. Whiskers and Short Fiber Technology// *Polymer Composites*. - 1992. - Volume 73. - Nr.3. - pp. 223–236.
97. NABALOX® Technical Data Sheets:
http://www.nabaltec.de/download/produkte/NABALOX_1xx-7xx_Datasheet_EN.PDF

98. NETZSCH, LFA 457 MicroFlash®: Laser Flash model for thermophysical properties/ Internets. - <http://www.netzsch-thermal-analysis.com/us/products-solutions/thermal-diffusivity-conductivity/lfa-457-microflash.html>
99. Nihtianova D., Velichkova N., Nikolova R., Koseva I., Yordanova A., Nikolov V. Characterization of nanosized $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ // *Materials Research Bulletin*. - 2011. - Volume 46. - pp. 2125–2130.
100. Nikolov V., Koseva I., Stoyanova R., Zhecheva E. Conditions for preparation of nanosized $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ // *Journal of Alloys and Compounds*. - 2010. - Volume 505. - pp. 443–449.
101. Oberžan M., Holc J., Buh M., Kuščer D. High-alumina porcelain with the addition of a Li_2O -bearing fluxing agent// *Journal of the European Ceramic Society*. - 2009. - Volume 29. - pp. 2143–2152.
102. Okada K. Activation energy of mullitization from various starting materials// *Journal of the European Ceramic Society*. - 2008. - Volume 28. - pp. 377–382.
103. Okada K., Uchiyama S., Isobe T., Kameshima Y., Nakajima A., Kurata T. Capillary rise properties of porous mullite ceramics prepared by an extrusion method using organic fibers as the pore former// *Journal of the European Ceramic Society*. - 2009. - Volume 29. - pp. 2491–2497.
104. Ouali A., Heraiz M., Sahnoune F., Belhouchet H., Fatmi M., Saheb N. Effect of MgO addition on the mechanical and thermal properties of mullite synthesised through reaction sintering of Al_2O_3 and Algerian kaolin// *American Journal of Modern Physics*. - 2013. - Volume 5. - pp. 270–275.
105. Özdemir I., Brekelmans W.A.M., Geers M.G.D. Modeling thermal shock damage in refractory materials via direct numerical simulation (DNS)// *Journal of the European Ceramic Society*. - 2010. - Volume 30. - pp. 1585–1597.
106. Paraguassu W., Maczka M., Souza Filho A.G., Freire P.T.C. A comparative study of negative thermal expansion materials $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$ and $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ crystals// *Vibrational Spectroscopy*. - 2007. - Volume 44. - pp. 69–77.
107. Persson K., Thevenin P.O., Jansson K., Agrell J. Preparation of alumina-supported palladium catalysts for complete oxidation of methane// *Applied Catalysis A: General*. - 2003. - Volume 249. - pp. 165–174.
108. Pooladvand H., Baghshahi S., Mirhadi B., Souri A.R. and Arabi H. Effect of MgO and CaO on Transformation of Andalusite to Mullite// *Journal of Materials Engineering and Performance*. - 2012. - Volume 21. - pp. 1637–1644.
109. Rager H., Schneider H., Graetsch H. Chromium incorporation in mullite// *American Mineralogist*. - 1990. - Volume 75. - pp. 392–397.
110. Rahaman M.N. *Ceramic processing and sintering*. – New York: Marker Dekker, 2003. – 875 p.
111. Reeves G.M., Sims I., Cripps J. C. *SPE21 - Clay Materials Used in Construction*. - The Geological Society of London: The Geological society Publishing, 2006. - 513 p.
112. Regiani I., Magalhaes W.L.E., Ferreira de Souza D.P., Paiva-Santos C.O., Ferreira de Souza M. Nucleation and Growth of Mullite Whiskers from Lanthanum-Doped Aluminosilicate Melts// *Journal of the American Ceramic Society*. - 2002. - Volume 85. - Nr.1. - pp. 232–238.

113. Rendtorff N.M., Garrido L.B., Aglietti E.F. Thermal behavior of Mullite–Zirconia–Zircon composites. Influence of Zirconia phase transformation// *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. - 2011. - Volume 104. - pp. 569–576.
114. Ribeiro M.J., Labrincha J.A. Properties of sintered mullite and cordierite pressed bodies manufactured using Al-rich anodising sludge // *Ceramics International* - 2008. - Volume 34. - pp. 593–597.
115. Rice R.W. *Porosity of Ceramics*. - New York: Marcel Dekker, 1998. – 560 p.
116. Richerson D., Richerson D.W., Lee W.E. *Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use in Design, Third Edition*. - Boca Raton, Florida: CRC Press, 2005. - 728 p.
117. Roelsl S., Elsene J., Carmeliet J., Hens H. Characterization of pore structure by combining mercury porosimetry and micrography// *Materials and Structures*. - 2001. - Volume 34. - pp. 76–82.
118. Ronchettia S., Pianaa M., Delmastroa A., Salisb M., Mazzaa D. Synthesis and characterization of Fe and P substituted 3:2 mullite// *Journal of the European Ceramic Society*. - 2001. - Volume 21. - pp. 2509–2514.
119. Ruscher C.H., Shimada S., Schneider H. High-Temperature hydroxylation of mullite// *Journal of the American Ceramic Society*. - 2002. - Volume 85. - Nr.6. - pp. 1616–1618.
120. Russell L.M., Donaldson K.Y., Hasselman D.P.H. Thermal diffusivity/Conductivity and Specific Heat of Mullite-Zirconia-Silicon Carbide Whiskers Composites// *Journal of the American Ceramic Society*. - 1996. - Volume 79. - Nr.10. - pp. 2767–2770.
121. Salmas C., Androustopoulos G. Mercury Porosimetry: Contact Angle Hysteresis of Materials with Controlled Pore Structure// *Journal of Colloid and Interface Science*. - 2001. - Volume 239. - pp. 178–189.
122. Sandoval M.L., Camerucci M.A. Foaming performance aqueous albumin and mullite-albumin systems used in cellular ceramic processing// *Ceramics International*. - 2014. - Volume 40. - pp. 1675–1686.
123. Sarin P., Yoon W., Haggerty R.P., Chiritescu C., Bhorkar N.C., Kriven W.M. Effect of transition-metal-ion doping on high temperature thermal expansion of 3:2 mullite—An in situ, high temperature, synchrotron diffraction study// *Journal of the European Ceramic Society*. - 2008. - Volume 28. - pp. 353–365.
124. Schmucker M., Albers W., Schneider H. Mullite Formation by Reaction Sintering of Quartz and α -Al₂O₃-A TEM Study// *Journal of the European Ceramic Society*. - 1994. - Volume 14. - pp. 511–515.
125. Schmucker M., Mechnich P., Zaefferer S., Schneider H. The high-temperature mullite/ α -alumina conversion in rapidly flowing water vapor// *Scripta Materialia*. - 2006. - Volume 55. - pp. 1131–1134.
126. Schmucker M., Mechnich P., Zaefferer S., Schneider H. Water vapor corrosion of mullite: Single crystals versus polycrystalline ceramics// *Journal of the European Ceramic Society*. - 2008. - Volume 28. - pp. 425–429.
127. Schmucker M., Schneider H. Structural Development of Single Phase (Type I) Mullite Gels// *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. - 1999. - Volume 15. - pp. 191–199.
128. Schneider C.H., Schreuer J., Hildmann B. Structure and properties of mullite – A review// *Journal of the European Ceramic Society*. - 2008. - Volume 28. - pp. 329–344.

129. Schneider G.A., Petzow G. *Thermal Shock and Thermal Fatigue Behavior of Advanced Ceramics*. - Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1993. - 588 p.
130. Schneider H., Komarneri S. *Mullite*. - Weinheim: WILEY-YCH, 2006. – 506 p.
131. Schneider H., Saruhan B., Voll D. *Mullite precursor phases*//*Journal of the European Ceramic Society*. - 1993. - Volume 87. - Nr.11. - pp. 87–94.
132. Serry M.A., Ahmed S.E., Elmaghraby M.S. *Shaped MgO–Al₂O₃–SiO₂ refractory ceramics from recycled materials*// *Advances in Applied Ceramics*. - 2007. - Volume 106. - Nr 3. - pp. 149–154.
133. SETARAM. *High-performance modular DTA&DSC thermal analyzers - SETSYS Evolution DTA/DSC - Specifications / Internets*. - <http://www.setaram.com/SETSYS-Evolution-DTA-DSC.htm>
134. SETSYS Evolution DTA- brochure / Internets. - <http://file.yizimg.com/306/200611893457338832970.pdf>
135. Shackelford J.F., Doremus R.H. *Ceramics and Glass Materials: Structures, Properties and Processing*. Chapter 2: Mullite. - New York: Springer-Verlag, 2008. - 201 p.
136. She J., Mechnich P., Schmucker M., Schneider H. *Low-temperature reaction-sintering of mullite ceramics with an Y₂O₃ addition*// *Ceramics International*. - 2001. - Volume 27. - pp. 847–852.
137. She J.H., Ohji T., Mechnich P., Schmäcker M., Schneider H. *Mullitization and densification of Y₂O₃-doped reaction-bonded mullite ceramics with different compositions*// *Materials Chemistry and Physics*. - 2002. - Volume 76. - pp. 88-91.
138. Souto P. M., Menezes R.R., Kiminami R.H.G.A. *Sintering of commercial mulite powder: Effect of MgO dopant*// *Journal of Materials Processing Technology*. - 2009. - Volume 209. - pp. 548–553.
139. Souto P.M., Menezes R.R., Kiminami R.H.G.A. *Effect of Y₂O₃ additive on conventional and microwave sintering of mullite*// *Ceramics International*. - 2011. - Volume 37. - pp. 241–248.
140. Studart A.R., Gonzenbach U.T., Tervoort E., Gauckler L.J. *Processing routes to macroporous ceramics: a review*// *Journal of the European Ceramic Society*. - 2006. - Volume 89 - Nr.6. - pp. 1771–1789.
141. Sutcu M., Akkurt S. *Utilization of recycled paper processing residues and clay of different sources for the production of porous anorthite ceramics*// *Journal of the European Ceramic Society*. - 2010. - Volume 30 - pp. 1785–1793.
142. Svinka R., Svinka V., Bula G., Juetne T., Palcevskis E. *Influence of suspensions rheology on the properties of light weight high temperature materials*// *Advances in Science and Technology*. - 2006. - Volume 45. - pp. 2266–2271.
143. Svinka V., Moertel H., Krebs S. *New technology for kaolinite based refractory bricks. Scientific proceedings of the International Symposium B2 - Refractories: Trends in Research and Applications, part of CIMTEC 2002 - 10th International Ceramics Congress and 3rd Forum on New Materials, Florence, Italy, July 14-18, 2002*. - pp. 167–174.
144. Svinka V., Moertel H., Krebs S. *Novel light weight refractory bricks. Scientific proceedings of the International Symposium B2 - Refractories: Trends in Research and*

- Applications, part of CIMTEC 2002 - 10th International Ceramics Congress and 3rd Forum on New Materials, Florence, Italy, July 14-18, 2002. - pp. 149–160.*
145. Swainson I.P., Dove M.T. *On the Thermal Expansion of β -Cristobalite// Physics and Chemistry of Minerals. - 1995. - Volume 22. - pp. 61–65.*
 146. Takagi K., Takahashi T., Kikuchi K., Kawasaki A. *Fabrication of bioceramic scaffolds with ordered pore structure by inverse replication of assembled particles// Journal of the European Ceramic Society. - 2010. - Volume 30 - pp. 2049–2055.*
 147. Tittarelli P., Iannibello A., Villa P.L. *Phase Transitions and Surface Stability of the WO_3 – γ - Al_2O_3 System// Journal of solid state chemistry. - 1981. - Volume 37. - pp. 95–102.*
 148. Tkalčec E., Gržeta B., Popovic J., Ivankovic H., Rakvin B. *Structural studies of Cr-doped mullite derived from single-phase precursors// Journal of Physics and Chemistry of Solids - 2006. - Volume 67. - pp. 828–835.*
 149. Torrecillas R., Calderon J.M. Moya J.S, Michael J. *Suitability of mullite for high temperature applications// Journal of the European Ceramic Society. - 1999. - Volume 19. - pp. 2519-2527.*
 150. Travitzky N. A. *Mechanical properties and microstructure of mullite whisker - reinforced magnesium aluminosilicate glass with cordierite composition//Journal of Materials Science Letters. -1998. - Volume 17. - pp. 1609-1611.*
 151. Tripathi H.S., Ghosh A., Halder M.K., Mukherjee B., Maiti H.S. *Microstructure and properties of sintered mullite developed from Indian bauxite// Bulletin of Materials Science. - 2012. - Volume 35. - pp. 639–643.*
 152. Tsakiroglou C.D., Payatakes A.C. *Characterization of the pore structure of reservoir rocks with the aid of serial sectioning analysis, mercury porosimetry and network simulation// Advances in Water Resoutces. - 2000. - Volume 23. - pp. 773–789.*
 153. Tzvetkov P., Ivanova D., Kovacheva D., Nikolov V. *Synthesis and powder XRD characterization of $Al_{2-x}In_x(WO_4)_3$ solid solutions// Journal of Alloys and Compounds. - 2009. - Volume 470. - pp. 492–496.*
 154. Ulery A.L., Drees L.R. *Methods of Soil Analysis, Part 5: Mineralogical Methods. - Soil Science Society of America. - Madison, Wisconsin: Published by Soil Science Society of America, 2008. - 509 p.*
 155. *University of California, Berkeley: NanoLab Manual, FEI Nova NanoSEM 650 Scanning Electron Microscope/ Internets. - <http://nanolab.berkeley.edu/labmanual/chap8/8.43fei-sem.pdf>*
 156. *University of Oklahoma: HITACHI TM3000 Tabletop Scanning Electron Microscope/ Internets. - <http://www.microscopy.ou.edu/hitachi-3000.shtml>*
 157. *Use Science: Scanning electron microscope (SEM) Nova NanoSEM 650/ Internets. - <https://scientificservices.eu/search/item/564/scanning-electron-microscope-sem-nova-nanosem-650.html?q=Gundars+Me%C5%BEinskis>*
 158. Vedula V.R., Green D.J., Hellman J.R. *Thermal Shock Resistance of Ceramic Foams// Journal of the European Ceramic Society. - 1999. - Volume 82. - Nr.3. - pp. 649–656.*
 159. Veytizou C., Quinson J.F., Valfort O., Thomas G. *Zircon formation from amorphous silica and tetragonal zirconia: kinetic study and modelling// Solid State Ionics. - 2001. - Volume 139. - pp. 315–323.*

160. Villar M. P., Geraldi J. M., Molina S. I. *Microchemical Analysis and Microstructural Development of Cr-Doped Mullites*// *Microchimica Acta*. - 2004. - Volume 145. - pp. 255–260.
161. Wallenberger F.T., MacChesney J.B., Naslain R., Ackler H.D. *Advanced inorganic fibres: Processes-Structure-Properties-Applications*. – Norwell: Springer Science & Business Media, 2011. – 358 p.
162. Wang W., Weng D., Wu X.-d. *Preparation and thermal stability of zirconia-doped mullite fibers via sol-gel method*// *Progress in Natural Science: Materials International*. - 2011. - Volume 11. - pp. 117–121.
163. Wang X., Ruan J.-M., Chen Q.-Y. *Effects of surfactants on the microstructure of porous ceramic scaffolds fabricated by foaming for bone tissue engineering*// *Materials Research Bulletin*. - 2009. - Volume 44. - pp. 1275–1279.
164. Webb P.A. *An Introduction to the Physical Characterization of Materials by Mercury Intrusion Porosimetry with Emphasis on Reduction and Presentation of Experimental Data*. - Micromeritics Instrument Corp. Norcross, Georgia, 2001. - 23 pp.
165. Weber M.J. *Handbook of Optical Materials*. – Florida: CRC Press, 2002. – 536 p.
166. Wena Z.-H., Hanc Y.-S., Liang L., Lib J.-B. *Preparation of porous ceramics with controllable pore sizes in an easy and low-cost way*// *Materials Characterization*. - 2008. - Volume 59. - pp. 1335–1338.
167. Xiao Z., Mitchell B.S. *Mullite decomposition kinetics and melt stabilization in the temperature range 1900–2000°C*// *Journal of the American Ceramic Society*. - 2000. - Volume 83. - Nr.4. - pp. 761–767.
168. Yamuna A., Devanarayanan S., Lalithambika M. *Phase-Pure Mullite from Kaolinite*// *Journal of the American Ceramic Society*. - 2002. - Volume 85. - Nr.6. - pp. 1409–1413.
169. Yang F., Li C., Lin Y., Wang CA. *Effects of sintering temperature on properties of porous mullite/corundum ceramics*// *Materials Letters*. - 2012. - Volume 73. - pp. 36–39.
170. Yordanova A., Koseva I., Nikolov V. *Sintering Conditions for Al₂(WO₄)₃ High-Dense Ceramic. Proceedings of the 3rd International Congress APMAS 2013, Antalya, Turkey, April 24-28, 2013*. - pp. 567–570.
171. Zanelli C., Dondi M., Raimondo M., Guarini G. *Phase composition of alumina–mullite–zirconia refractory materials*// *Journal of the European Ceramic Society*. - 2010. - Volume 30. - pp. 29–35.
172. Zanelli C., Dondi M., Raimondo M., Guarini G. *Phase composition of alumina–mullite–zirconia refractory materials*// *Journal of the European Ceramic Society*. - 2010. - Volume 30. - pp. 29–35.
173. Zhang L., Zhou D., Chen Y., Liang B., Zhou J. *Preparation of high open porosity ceramic foams via direct foaming molded and dried at room temperature*// *Journal of the European Ceramic Society*. - 2014. - Volume 34. - pp. 2443–2452.
174. *Архитектурная энциклопедия. Теплоизоляционные и огнеупорные материалы. Разновидности пористых огнеупорных материалов/ Internets*. - <http://arxipedia.ru/>
175. Елагина О.Ю. *Технологические методы повышения износостойкости деталей машин: учебное пособие*. - Татарстан: Логос, 2009. – 488 с.

176. Соков В.Н., Соков В.В., Бегляров А.Э. Теория и практика создания композиционной шамотной термостойкой теплоизоляции// Интернет-вестник ВолгГАСУ. Сер.: Политематическая. - 2011. - Выпуск 1(15). - стр. 1–11.