

RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE
Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte
Silikātu materiālu institūts

Kaspars MĀLNIEKS
Doktora studiju programmas „Materiālzinātne” doktorants

**EMALJU MODIFIKĀCIJA AR SOLA-GELA PĀRKLĀJUMIEM
SILTUMTEHNISKO MATERIĀLU IZSTRĀDEI**

Promocijas darba kopsavilkums

Zinātniskais vadītājs:
Prof., Dr.habil.sc.ing.
G.Mežinskis

Rīga – 2016

UDK 667.63(043.2)
Mā 405 e

Mālnieks K. Emalju pārklājumu modifikācija ar sola-gēla pārklājumiem
siltumtehnisko materiālu izstrādei. -Rīga:RTU, 2016.-36 p.

Darbs iespiests saskaņā ar RTU promocijas padomes “RTU P-18” 2016.g.
16. marta lēmumu, protokols Nr.1

ISBN 978-9934-14-900-9

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

Promocijas darbs inženierzinātņu doktora grāda iegūšanai tiek publiski aizstāvēts 2016. g. 1. jūnijā plkst. 15:00 Rīgā, Rīgas Tehniskās universitātes Materiālzinātnes un Lietišķās ķīmijas fakultātē, Paula Valdena ielā 3/7, 272. auditorijā.

OFICIĀLIE RECENZENTI

Profesors, Dr.habil.sc.ing. Jānis Grabis
Rīgas Tehniskā universitāte

Profesors, Dr.phys. Jānis Kleperis
Latvijas Universitāte

Dr. phys. Jānis Kalnačs
Fizikāli Enerģētikas institūts

APSTIPRINĀJUMS

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

Kaspars Mālnieks

Datums:

Promocijas darbs ir uzrakstīts latviešu valodā, satur ievadu, literatūras apskatu, eksperimentālo daļu, rezultātus un izvērtējumu, secinājumus, literatūras sarakstu, 149 attēlus, kopā 153 lappuses. Literatūras sarakstā ir 147 avoti.

PATEICĪBA

Vēlos izteikt pateicību visiem, kas tiešā vai netiešā veidā man ir palīdzējuši promocijas darba izstrādē.

Pirmkārt, vēlos pateikties saviem darba vadītājiem profesoram Dr.habil.sc.ing. Gundaram Mežinskim par man veltīto laiku, zināšanām, atbalstu un sapratni doktorantūras laikā. Paldies, par iedvesmu strādāt zinātnē.

Vēlos izteikt pateicību maniem Silikātu materiālu institūta kolēģiem par palīdzību, atbalstu un vērtīgiem padomiem darba tapšanas laikā. Īpaši liels paldies Ilonai Pavlovskai un Laimonim-Paulim Bīdermanim, par padomiem un palīdzīgu roku, Jūs man esat kā „neredzami” darba vadītāji. Paldies arī Innai Juhņevičiai, Andrim Šutkam par vērtīgajiem padomiem.

Paldies RTU Tehniskās fizikas institūta, RTU Polimērmateriālu institūta, LU Fizikālās Enerģētikas institūta un LU Cietvielu fizikas institūta kolēģiem par iespēju izmantot iekārtas materiālu pētījumiem.

Visbeidzot vēlos teikt lielu paldies savai ģimenei un draugiem. Paldies, jums par iedrošināšanu, laiku, pacietību un nenovērtējamo atbalstu.

SATURS

1. VISPĀRĪGAIS DARBA RAKSTUROJUMS	6
AIZSTĀVĀMĀS TĒZES.....	7
2. LITERATŪRAS PĀRSKATS	8
3. EKSPERIMENTĀLĀS METODES.....	9
4. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS	13
4.1. SOLA-GELA PĀRKLĀJUMA UZNEŠANAS OPTIMĀLIE APSTĀĶĻI....	13
4.2. SOLA-GELA SASTĀVI	17
4.2.1. TiO_2 un $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ sola-gela sistēmas	17
4.2.2. $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sola-gela sistēma	18
4.3. KSEROGĒLU IZPĒTE	19
4.4. EMALJAS UN TO RAKSTURLIELUMI	20
4.5. EMALJAS AR SOLA-GELA PĀRKLĀJUMIEM.....	24
4.5.1. Optiskās īpašības	26
4.5.2. Fotokatalītiskā aktivitāte.....	27
4.5.3. Mikrociētība	28
4.5.4. Ķīmiskā izturība	28
4.5.5. Porainība.....	29
4.6. TERMISKĀ IZTURĪBA.....	30
SECINĀJUMI.....	32
PUBLIKĀCIJAS	33
KONFERENCES	35
LITERATŪRAS AVOTI.....	35

1. VISPĀRĪGAIS DARBA RAKSTUROJUMS

Tēmas aktualitāte

Mūsdienās ar vien vairāk pasaulē tiek domāts par „zaļo” enerģiju jeb enerģiju no neizsīkstošiem dabas resursiem (saule, vējš). Arī Eiropas Savienībā (ES) ir pieņemta regula, ka līdz 2020. gadam 20% no ES patērētās enerģijas jāiegūst no neizsīkstošiem avotiem. Tādēļ ar vien aktuālāks paliek jautājums par jaunu un uzlabotu materiālu izstrādi saules kolektoru jomā.

Koncentrētas saules enerģijas (KSE) tehnoloģijas tiek izmantotas, lai ražotu ūdens tvaiku (siltumu), kā arī elektrību. KSE tehnoloģijā saules radiācijas konvertācijas elements ir siltuma radiāciju uztverošs (SRU) pārklājums uz siltumu vadošas virsmas, kura funkcija ir saules radiācijas uztveršana. Šis pārklājums ir daudzslāņu struktūra, kurā ietilpst slāņi ar augstu un zemu elektromagnētiskā starojuma absorbcijas, gaismas laušanas un emisijas koeficientiem. Šādu materiālu izgatavošana ir sarežģīta un dārga.

KSE kolektora pārklājumam jāiztur temperatūras, kas ir robežās 500-800°C, un jābūt ar augstu korozijas izturību un minimālu degradāciju ekspluatācijas laikā. Minētās augstās prasības KSE kolektora pārklājumiem šobrīd gan tehnoloģiski, gan tehniski vienlaicīgi nav praktiski realizētas. Jaunākajā zinātniskajā literatūrā ir aprakstīti līdzīgu pētījumu rezultāti – secinājums – emaljas stabilitāte Saules kolektora materiāliem panākta darbam tikai līdz 450°C.

Promocijas darba mērķis

Promocijas darba mērķis ir izstrādāt sola-gela pārklājumu augstu temperatūru izturīgai emaljai nerūsējošam tēraudam ar darba temperatūru līdz 600°C.

Promocijas darba uzdevumi

1. Sintezēt sola-gela pārklājumus SiO_2 satura borsilikātkstikla emaljām nerūsējošam tēraudam;
2. Modificēt iegūtos TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ sola-gela pārklājumu sastāvus (TiO_2 , Fe_xO_y) nanodaļiņām, nodrošinot iegūto pārklājumu augstu ķīmisko izturību, hidrofilītāti, fotokatalītisko aktivitāti, kā arī augstu termisko ilgmūžību;

3. Izveidot borsilikāta emalju uz leģēta hroma niķeļa tērauda ar potenciālu pielietojumu KSE kolektoriem;
4. Analizēt sola-gela un emalju pārklājumu struktūru un fizikāliskīmiskās īpašības.

Zinātniskā novitāte

Izstrādāta jauna inovatīva emalja ar sola-gela pārklājumu, kas pielietojama KSE kolektoriem. Augsta SiO_2 satura emalja izstrādāta ar tradicionālo emaljēšanas tehnoloģiju, kas iztur 600°C 3000 stundas. Emaljai piemīt zema gaismas atstarošana ($\sim 7\%$) 300-2000 nm diapazonā.

Darba praktiskā nozīme

Pirmo reizi Latvijā izstrādāta emalja ar augstu saules enerģijas absorbciju, ko nodrošina zema gaismas atstarošana (7 %), kurai uzklāts sola-gela pārklājums, kas paaugstina divslāņu pārklājuma ķīmisko izturību, samazina emaljas virsmas porainību un nodrošina fotokatalītiskās aktivitātes īpašības.

AIZSTĀVĀMĀS TĒZES

1. $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ sola-gela pārklājumi borsilikāstikla emaljai palielina emaljas ilgmūžību, izturot to pie temperatūrām līdz 600°C – nodrošinot augstu ķīmisko izturību sārmainā vidē, saglabājot mikrociētību un zemu gaismas atstarošanu.
2. Ar tradicionālo emaljēšanas metodi, izmantojot pigmentu K6038 (hroma un dzelzs oksīdu maisījums) un ievadot emaljas sastāvā CuO iespējams iegūt emalju ar zemu gaismas atstarošanu ($\sim 7\%$), 300-2000 nm diapazonā.
3. Izmantojot jaunu sola-gela uznešanas metodi, kas balstās uz secīgu vairāku sola-gela slāņu uzklāšanu istabas temperatūrā (metode $1\times 1\times 1$), iespējams iegūt nanostrukturētu $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ sola-gela pārklājumu, kas nodrošina augstu fotokatalītisko aktivitāti.

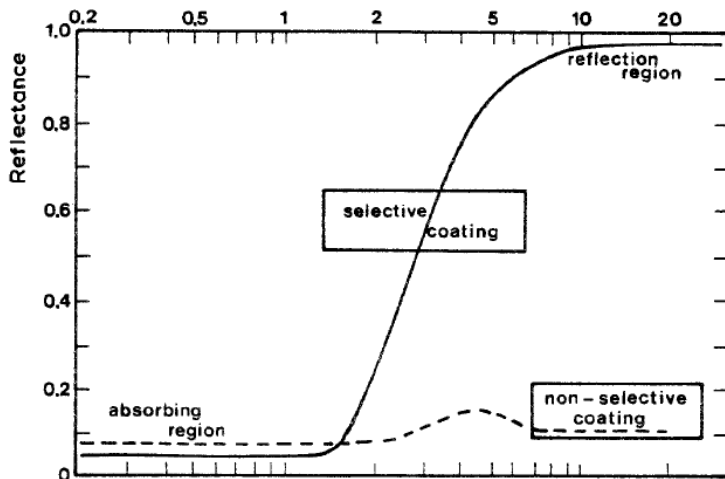
2. LITERATŪRAS PĀRSKATS

Sola-gela plānie pārklājumi ir ļoti perspektīvi un plaši pielietojami dažādās nozarēs (piemēram, optiskie pārklājumi, saules baterijas, saules enerģijas kolektori u.c.). Pēdējo desmit gadu laikā, pētījumi sola-gela materiālos ir devuši iespēju izmantot šos pārklājumus ļoti plašā amplitūdā. Taču viena no svarīgākajām nozarēm ir optisko pārklājumu nozare, kur pateicoties sola-gela tehnoloģijai šie pārklājumi spēj nodrošināt daudz augstāku kvalitāti, salīdzinot ar citām metodēm. Sola-gela pārklājumi iegūti ar dažādiem izejmateriāliem un plašā oksīdu sistēmu diapazonā jau veiksmīgi tiek izmantoti tādās nozarēs, kā optiskie sensori, lāzeru tehnoloģijās un anti atstarojošos pārklājumos [1]. Pēdējos gados liela uzmanība tiek pievērsta bināro sistēmu pētīšanai, tādām, kā $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ un $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, kas uzrāda labas ķīmiskās un fizikālās īpašības un dod iespējas pielietot pārklājumus vēl neapgūtas nozarēs, piemēram, elektronikā iespējams izveidot caurspīdīgus stabilus un videi draudzīgus tranzistorus [2]. $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ oksīdu kopums nanostruktūru līmenī ir efektīvāks fotokatalizators nekā tīrs TiO_2 [3], ko iespējams izmantot saules enerģijas kolektoros, kā pārklājumu ar pašattīrošos virsmu attiecībā pret organiskajiem savienojumiem. Savukārt, $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ sistēmās liela loma ir cirkonija oksīdam, kas pārklājumiem dod augstāku korozijas izturību, paaugstina pārklājuma cietību, kā arī ķīmisko izturību skābā un sārmainā vidē [4].

Lai lietderīgi izmantotu zemas intensitātes enerģiju tādu kā, piemēram, normālu saules radiāciju, ar kuras palīdzību varētu uzsildīt dažādus šķidrumus (ūdeni, gaisu vai īpašus siltumnesēj šķidrumus) vai arī ražotu tvaiku, nepieciešama efektīga enerģijas savākšana un uzglabāšana, kas būtu maksimāli ekonomiska. Tādēļ tiek izmantoti dažādi saules enerģijas uzkrāšanas kolektori un sistēmas, kas labi absorbē saules starojumu. Dažos gadījumos pat pielieto saules koncentrēšanas spoguļus, kas ļauj palielināt saules enerģijas savākšanas efektivitāti, bet palielina arī kolektora darba temperatūras no 300 līdz 500°C, šādus kolektorus sauc par paraboliskiem jeb koncentrētas saules enerģijas (KSE) kolektoriem. Lielākā daļa kolektoru tomēr ir plakanie kolektori, kas darbojas salīdzinoši zemās temperatūrās (parasti līdz 100°C) izņemot karstos vasaras periodos, kad temperatūra var sasniegt līdz pat 200°C [5,6].

Koncentrētas saules enerģijas sistēmas izmanto saules absorbētājus, lai saules starojumu pārvērstu termiskā enerģijā. KSE pētījumi tiek veikti, lai samazinātu izmaksas paraboliskajiem saules kolektoriem. Viens no

mērķiem ir paaugstināt darba temperatūru selektīviem pārklājumiem no 400 līdz 500°C vai vairāk. Lai to paveiktu jaunajam selektīvajam pārklājumam ir nepieciešamas labas saules absorbcijas spējas, kā arī zema emisija infrasarkanajā reģionā pie 500°C. Lai gan šos pārklājumus parasti izmanto vakuumā, šiem pārklājumiem jābūt stabiliem gaisā, ja gadījumā vakuums tiek pārtraukts. Pašreizējie pārklājumi nav stabili vēlamajās darba temperatūrās. Efektīgai saules enerģijas pārveidei absorbējošai virsmai jābūt ar augstu absorbciju (α) un zemu termisko emisiju (ϵ) darba temperatūrā [7].



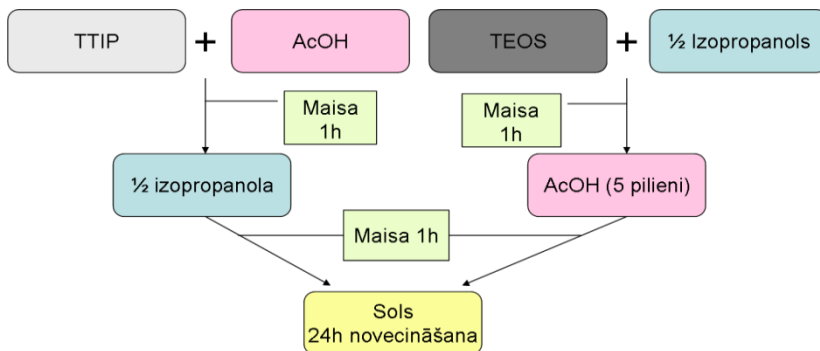
1. att. Selektīvs pārklājums [8]

3. EKSPERIMENTĀLĀS METODES

Sola šķīdumu pagatavošanā tika izmantoti reaģenti, kuri apzīmēti kā “ķīmiski tīrs”. Tika izmantoti: tetraetilortosilikāts 98 % ($C_8H_{20}O_4Si$ - TEOS, SIGMA-ALDRICH), titāna (IV) izopropoksīds 98% ($C_{12}H_{28}O_4Ti$ - TTIP, Fluka), dzelzs (III) hlorīda heksahidrāts ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$ SIGMA-ALDRICH), izopropanols (C_3H_7OH , SIGMA-ALDRICH), ledus etiķskābe (CH_3COOH - HOAc, ACROS), etilēnglikols ($C_2H_6O_2$ SIGMA-ALDRICH), un titāna (IV) oksīds, anatāzs (daļiņu izmērs < 25 nm, SIGMA-ALDRICH). Sintezētie sola-gēla sastāvi apkopoti 1. tabulā. 2.attēlā Parādīta sola gēla pagatavošanas shēma.

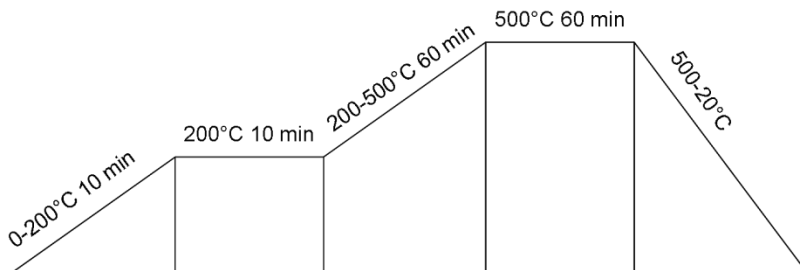
Labākie sola-gela sastāvi

Sastāva Nosaukums	Komponentu sastāvs (moli)					
	TEOS	Ti (IV) propoksīds	Izopropanols	CH ₃ COOH	H ₂ O	FeCl ₃ * 6H ₂ O
T1	-	1	10	0.5	-	-
T2	-	1	10	1	-	-
T3	-	1	10	2	-	-
T4	-	1	5	4	-	-
T5	-	1	10	4	-	-
T8S2	0.2	0.8	5	3.2	0.1	-
T6S4	0.4	0.6	5	2.4	0.1	-
T4S6	0.6	0.4	5	1.6	0.1	-
T2S8	0.8	0.2	5	0.4	0.1	-
TFe ₁	-	1	10	4	-	0.1
TFe _{2.5}	-	1	10	4	-	0.125
TFe ₅	-	1	10	4	-	0.15
TFe _{7.5}	-	1	10	4	-	0.175
TFe ₁₀	-	1	10	4	-	0.2



2. att. Sola pagatavošanas shēma

Pēc solu pagatavošanas tie tika novecināti un uznesti uz emaljām un priekšmetstikliņiem ar ātrumu (30-220 mm/min) un apdedzināti 500°C pēc shēmas, kas parādīta 3. attēlā.



3. att. Termiskās apstrādes režīms

Emaljas tika uzklātas uz leģēta hroma niķeļa tērauda pamatnes ar marku X18H10T. Metāla pamatnes emaljēšanā izmanto sagatavotas frites ar dažādu piemalu un pigmenta K 6038 (hroma un dzelzs oksīdu maisījums) attiecību pret frites masu.

Pamatfrites sastāvs (mass %):

- SiO₂ – 83 %;
- B₂O₃ – 7 %;
- Li₂O – 6 %;
- MnO – 3%;
- CoO – 1%.

Tērauda sagatavošana:

- Tērauda loksnes sadala mazākās vienības ar izmēriem (2x1) cm.
- Iegūtas plāksnītes attīra no oksīdiem un uz virsmas esošiem taukiem, apdedzinot tās krāsnī pie 900°C (5 min).
- Apdedzinātās plāksnītes tīra ar smilšpapīru līdz metāliskam spīdumam.

Šlikera pagatavošana:

- Šlikeri pagatavo no frites ar iepriekš minēto sastāvu un ūdeni.
- Ņem piestu, kurā ieber friti un pievieno ūdeni, maisa visu kopā, līdz iegūst viendabīgu masu ar noteiktu konsistenci emaljēšanai.

Emaljēšana:

- Uz iepriekš apstrādātas pamatnes uznes šlikeri un liek žāvēt žāvkapī 10 minūtes (100°C) temperatūrā.
- Pēc parauga apžāvēšanas to liek krāsnī pie 925°C, kur tas tiek

izturēts dažādus laikus. Laiks atkarīgs no emaljas tipa – robežās no 10 minūtēm līdz 2 stundām.

- Pēc parauga apdedzināšanas paraugu atdzesē līdz istabas temperatūrai.

2. Tabula

Emalju kompozīciju sastāvi

Emalja	Emalju kompozīciju sastāvi masas %	Kristalizācijas apstākļi
E1	SiO ₂ frite Nr 1. – 100 Pigments – 10-100	Emalja apdedzināta 900°C/10 min, pēc apdedzināšanas atdzesēta krāsnī
E2	SiO ₂ frite Nr 1.– 100 Pigments – 10-50 Kristalizators – 10-50	
E3	SiO ₂ frite Nr 2. – 100 Pigments – 10-70 Maltas smiltis (SiO ₂) – 10-70	Emalja apdedzināta 900°C/10 min, pēc apdedzināšanas atdzesēta gaisā.
E4	SiO ₂ frite Nr 3. – 100 Pigments – 10-70 Maltas smiltis (SiO ₂) – 10-70 CuO – 10-50	

Pēc paraugu iegūšanas tiem tika veiktas dažādas analīzes un noteikti vairāki parametri.

Pārklājumus homogenitāti novērtēja ar optisko mikroskopu M 420 (Leica Wild Makroskop), lai secinātu kādi ir optimālie pārklājuma uznešanas un apdedzināšanas apstākļi sola-gela pārklājumiem.

Ar rentgenstaru difrakcijas analīzi veica sola-gela un emalju struktūras pētījumus.

Izmantojot Atom spēku mikroskopu (ASM) un Skenējošo elektronu mikroskopu (SEM), pārklājumiem tika pētīta virsmas mikrostruktūra.

Ķīmiskā izturība tika veikta emaljām un emaljām ar pārklājumu. Ķīmiskā izturība tika testēta attiecībā pret sārmmainu vidi pēc ISO 28706-4:2008. Izturības tests tika veikts ar 0,1 molāru NaOH šķīdumu.

Sola-gela pārklājumu fotokatalītisko īpašību novērtēšanai tika izmantots metiloranža šķīdums ar koncentrāciju 0,01g/l. Paraugus apstaroja ar UV lampu (дпк-120) 125 W 365 nm.

Termiskās izturības noteikšana tika veikta emaljām un emaljām ar sola-gela pārklājumiem. Termiskā testa apstākļi: 600°C, gaisa vidē.

Paraugiem bija jāiztur vismaz 3000 stundas. Pēc termiskā testa paraugi tika testēti ar RTg , AFM, UV-VIS un ķīmisko izturību un salīdzināti rezultāti ar paraugu mērījumiem pirms termiskā testa.

Optiskās īpašības (gaismas atstarošanu, absorbciju), kā arī gaismas caurlaidību noteicām ar UV-VIS fotospektrometriem Shimadzu SolidSpec - 3700 un Thermo Scientific fotospektrometru Genesys 10s UV-VIS. Gaismas atstarošana un absorbcija tika mērīta viļņu diapazonā no 300 līdz 2500 nm.

4. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

4.1. Sola-gela pārklājuma uznešanas optimālie apstākļi

Sola-gela pārklājumi tika uznesti ar dažādiem ātrumiem no 30 mm/min līdz 220 mm/min. No iegūtajiem rezultātiem, kas redzami Tabulā 3 var secināt, ka palielinot uznešanas ātrumu, pārklājuma biezums palielinās. Pārklājumu biezums ietekmē arī pārklājumu kvalitāti, jo lielāks ir pārklājumu biezums, jo lielāka iespēja pārklājumiem saplaisāt vai noslāņoties un zaudēt adhēziju ar pamatni. Šajos eksperimentos tika novērots, ka pārklājumiem pārsniedzot 150 nm biezumu, tie sāk plaisāt. Pārklājumu plaisāšana ir saistīta ar pārklājumos esošās šķidrās fāzes iztvaikošanu un iekšējiem spriegumiem, kas veidojas pārklājumu apdedzināšanas laikā.

3. Tabula

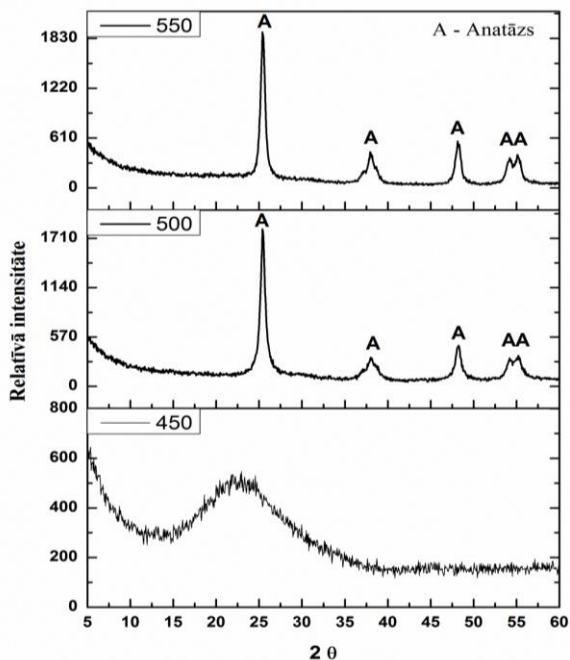
Pārklājuma biezums atkarībā no pārklājuma uznešanas ātruma

Vilkšanas ātrums (mm/min)	30	45	60	90	120	150	180	220
Pārklājuma biezums (nm)	~90	~111	~130	~156	~210	~235	~255	~280

Lai noskaidrotu pārklājumu optimālo termisko apstrādi, tika pētīti dažādi apdedzināšanas režīmi, maksimālā apdedzināšanas temperatūra, krāsns temperatūras celšanas ātrums un apdedzināšanas ilgums. Eksperimentos tika izmantotas 3 pārklājumu apdedzināšanas temperatūras 450, 500 un 550°C. Lai novērtētu temperatūras ietekmi uz pārklājumiem tika veikti rentģenfāžu analīzes testi, lai noskaidrotu pie kādas temperatūras veidojas nepieciešamās kristāliskās fāzes (anatāzs TiO₂ sola-gēla gadījumā).

Kā redzams no 4. attēla pārklājumam, kas apdedzināts 450°C nav izveidojušās nekādas kristāliskās fāzes, pārklājums ir rentgenstaru amorfs, savukārt pārklājumiem, kas apdedzināti 500 un 550°C ir konstatēta viena kristāliskā fāze anatazs. Atšķirība starp 500 un 550°C apdedzināto pārklājumu konstatētajām kristāliskajām fāzēm ir kristālisko fāžu intensitātes pieaugums 550°C apdedzinātam paraugam, kas liecina par to, ka pārklājumam ir veidojošies lielāki kristalīti vai kristāli. Tā kā kristālu izmēriem ir ietekme uz fotokatalītiskajām īpašībām, turpmākajā darbā paraugi tika apdedzināti 500°C.

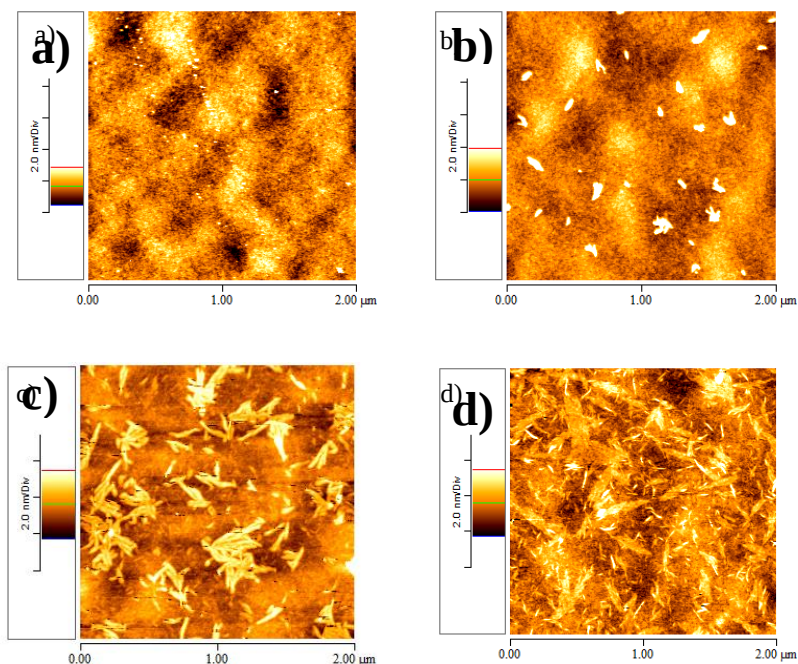
Pārklājumu apdedzināšanā liela nozīme ir arī krāsns temperatūras celšanas ātrumam, jo tas ietekmē gan kristālu izmēru attīstību, gan pārklājuma šķidrās fāzes iztvaikošanas ātrumu, kas ietekmē pārklājuma adhēziju un homogenitāti. Pēc veiktajiem pētījumiem par optimālo krāsns celšanas ātrumu izvēlējamies 5°C/min.



4. att. Rentgenstaru difrakcijas rezultāti TiO₂ sola-gēla pārklājumam pie dažādām apdedzināšanas temperatūrām

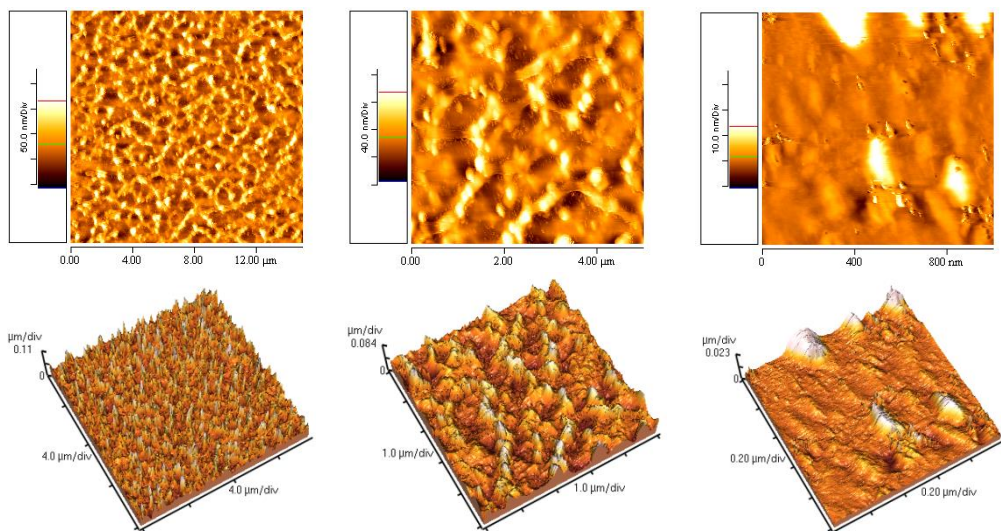
Pētot pārklājumu optimālo apdedzināšanas laiku pie 500°C tika veikti pētījumi, kur paraugi tika apdedzināti 30 min, 1,3,5,7 un 10 stundas. Pēc paraugu apdedzināšanas pārklājumi tika pētīti ar ASM. Pēc ASM rezultātiem (5. att.) ir redzams, ka pārklājumam, kas apdedzināts 30 min uz virsmas nav novērojami izteiktas daļiņas vai kristalīti, savukārt paraugam, kas apdedzināts 1h ir redzamas daļiņas uz virsmas ar izmēriem ~ 60-100 nm. Pārklājumiem, kas apdedzināti ilgāk novērojams, ka daļiņas uz virsmas aug lielākas un veido aglomerātus.

Veidojot daudzslāņu jeb vairāku kārtiņu pārklājumus, tika izmantotas 2 metodes 3x un 1x1x1. Pārklājumus, kas iegūti katru kārtu žāvējot 200°C un pēc tam apdedzinot 500°C (3x) un pārklājumus, kas iegūti katru kārtu žāvējot istabas atmosfērā un pēc tam apdedzinot 500°C (1x1x1) pētīja ar ASM.

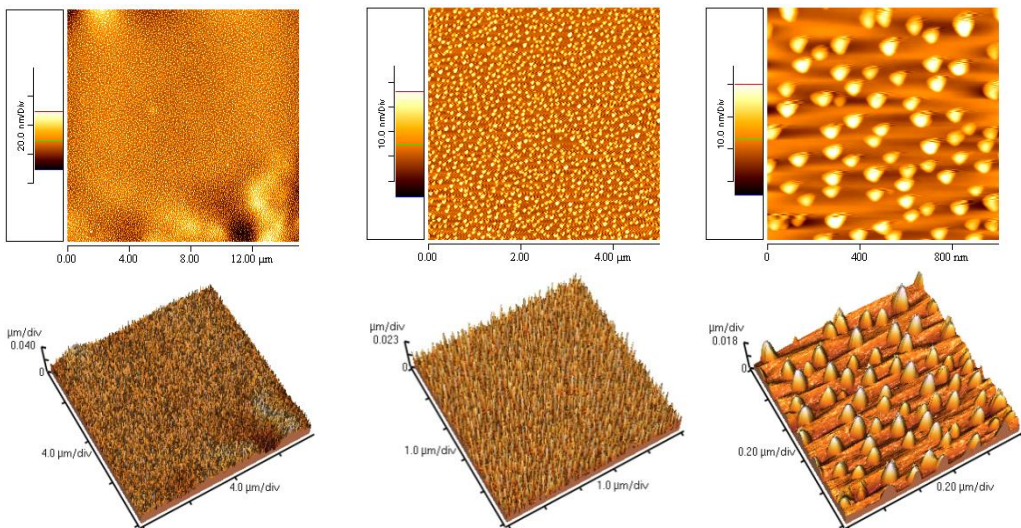


5. att. ASM rezultāti apdedzinātiem pārklājumiem a) 30 min; b) 1h; c) 5h un d) 10h

Salīdzinot ASM attēlus redzams, ka pārklājumam, kas iegūts ar 3x metodi (6.att.) veidojas daļiņas un daļiņu aglomerāti. Savukārt pārklājumam, kas iegūts ar metodi 1x1x1, (7.att.) redzamas atsevišķas daļiņas ar izmēriem $\sim 100\text{nm}$. Šīs atšķirības varētu būt saistītas ar to, ka pārklājumos, kas iegūti ar 3x metodi, pēc katras kārtas žāvēšanas pārklājumā veidojas daļiņu centri (dīgli), kas nekontrolējami izveidojas pa visu plāno pārklājumu, katrā nākošajā pārklājuma kārtā veidojas jauni dīgli, kas pēc tam apdedzināšanas procesā veido kristalītus, kas aug un veido aglomerātus. Šāda aglomerātu struktūra ietekmē arī citas pārklājuma īpašības, kā gaismas caurlaidību un fotokatalītiskās īpašības.



6. att. ASM attēli no 3x pārklājuma



7. att. ASM attēli no 1x1x1 pārklājuma

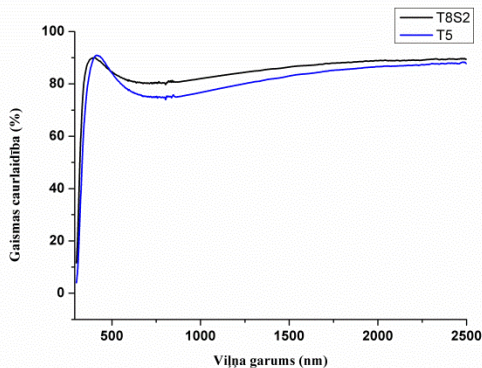
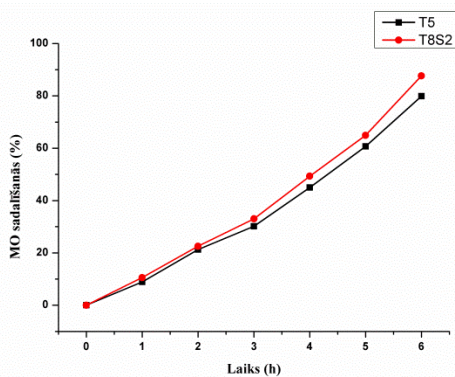
Balstoties uz iegūtajiem rezultātiem turpmākajā darbā izmantojām pārklājumu metodi (1x1x1), kas tika uznesta ar pārklājumu uznešanas ātrumu (45 mm/min) apdedzināšanas režīms tika izvēlēts 500°C 1 stundu ar krāsns celšanas ātrumu 5°C/min.

4.2. Sola-gela sastāvi

Darbā tika izmantoti dažādi sola-gela sastāvi, ar dažādām komponentēm un to molārājam attiecībām. Daži nosintezētajiem sastāviem ir apkopoti 1. Tabulā. Pamatā tika izmantotas 3 dažādas sola-gela sistēmas: TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ un $\text{TiO}_2\text{-Fe}_x\text{O}_y$. No visiem sastāviem tika izvēlēti optimālie sastāvi, kas vēlāk tika klāti uz emalju pamatnēm.

4.2.1. TiO_2 un $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ sola-gela sistēmas

Salīdzinot abas sola-gēla sistēmas par pamatu tika ņemti vērā raksturlielumi, gaismas caurlaidības un fotokatalītiskā aktivitātes raksturlielumi. Salīdzinot abas sistēmas ir redzams, ka $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ sola-gela labākajiem pārklājumiem (T8S2) ir labāka fotokatalītiskā aktivitāte (88%) salīdzinot ar TiO_2 sola-gela labākajiem pārklājumiem (T5) – 80%. Kā arī gaismas caurlaidība T8S2 ir labāka (83-92% 300-2500 nm diapazonā), nekā T5 pārklājumam (80-89% 300-2500 nm diapazonā), kas redzama 8.att.

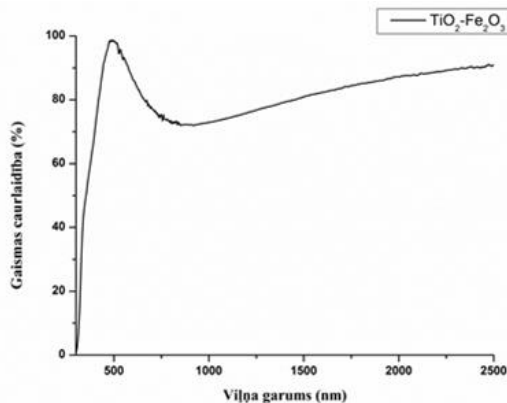
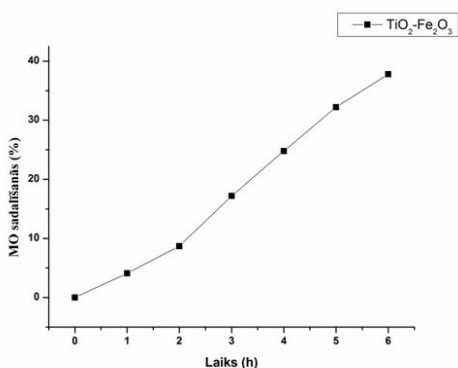


8. att. T5 un T8S2 pārklājumu fotokatalītiskā aktivitāte un gaismas caurlaidība.

Šādas atšķirības rādītajos var skaidrot ar pārklājumu mikrostruktūru un kristālu izmēriem uz virsmas, T5 pārklājumiem kristālu izmēri bija ~ 85nm savukārt T8S2 pārklājumiem ~ 60 nm. Tas ietekmē gan gaismas caurlaidību pārklājumos, gan fotokatalītisko aktivitāti, jo kā zināms no literatūras fotokatalītiskā aktivitāte pārklājumiem ir atkarīga no kristālītu izmēriem uz virsmas – jo mazāki kristālīti uz virsmas, jo aktivitāte ir augstāka [9].

4.2.2. $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sola-gela sistēma

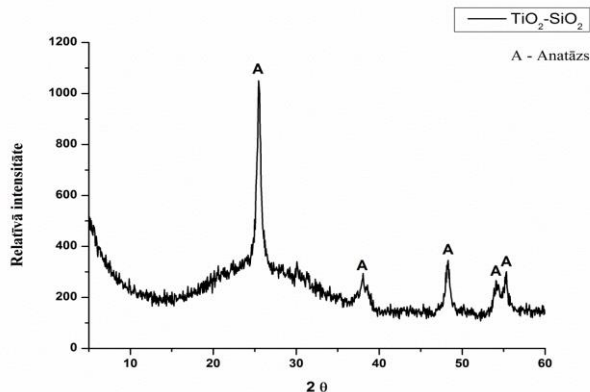
Titāna dzelzs sistēma par prekursoriem tika izmantoti TTIP un kā Fe_2O_3 prekursors – dzelzs(III) hlorīda heksahidrāts. Šajā sistēmā tika sintezēti vairāki sastāvi ar nelielu dzelzs saturu no (0,1-10 mol %), šie sastāvi redzami 1. Tabulā.. Fe^{3+} jonu loma šajā sistēmā bija aizvietot Ti^{4+} jonus anataza režģī un uzlabot fotokatalītisko aktivitāti redzamajā gaismā. Eksperimentu gaitā noskaidrots, ka labākais sastāvs fotokatalītiskās aktivitātes ziņā bija sastāvs ar dzelzs oksīdu 5 mol %, jo pievienojot mazāku dzelzs daudzumu, pārklājums neuzrādīja fotokatalītisko aktivitāti redzamās gaismas spektrā. Pārklājums ar 5 mol % dzelzs oksīda spēja degradēt 40% MO 6 stundās redzamajā gaismā. Savukārt gaismas caurlaidība bija viszemākā (73-87% 300-2500 nm diapazonā), kas redzams 9.att.



9.att. $\text{TiO}_2\text{Fe}_2\text{O}_3$ pārklājuma fotokatalītiskā aktivitāte un gaismas Caurlaidība.

4.3. Kserogēlu izpēte

Kserogēli tika pētīti ar mērķi noskaidrot kādas kristālisko fāžu izmaiņas notiek 600°C temperatūrā. Šāda temperatūra izvēlēta, jo emaljai ar sola-gela pārklājumu darba temperatūra paredzēta 600°C . Pārklājumiem uz priekšmetstikliņiem šādi pētījumi nebija iespējami, priekšmetstikliņu mīkstopšanas temperatūras dēļ kas ir $\sim 560^\circ\text{C}$. Pēc kserogēlu termiskās apstrādes, kas bija tieši tāda pati kā pārklājumiem, tikai apdedzināšanas temperatūra bija 600°C tika veikta rentgenfāžu analīze. Pēc RTg datiem varēja secināt ka TiO_2 un $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ kserogēlos veidojas jauna kristāliskā fāze rutilis. Šāda kristālisko fāžu maiņa ietekmē fotokatalītisko aktivitāti, kas samazinās, kā arī ietekmē gaismas caurlaidību. Savukārt $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ gadījumā šādas izmaiņas nav novērojamas (10.att.) un vienīga kristāliskā fāze, ko uzrāda rentgenfāžu difraktometrs ir anatāzs, tāpat kā tas bija 500°C apdedzinātam pārklājumam. Līdzīgi rezultāti ir publicēti arī citu pētnieku darbos, kas liecina, ka TiO_2 pievienojot SiO_2 ir iespējams saglabāt anatāza fāzi augstākās temperatūrās par 500°C [10].

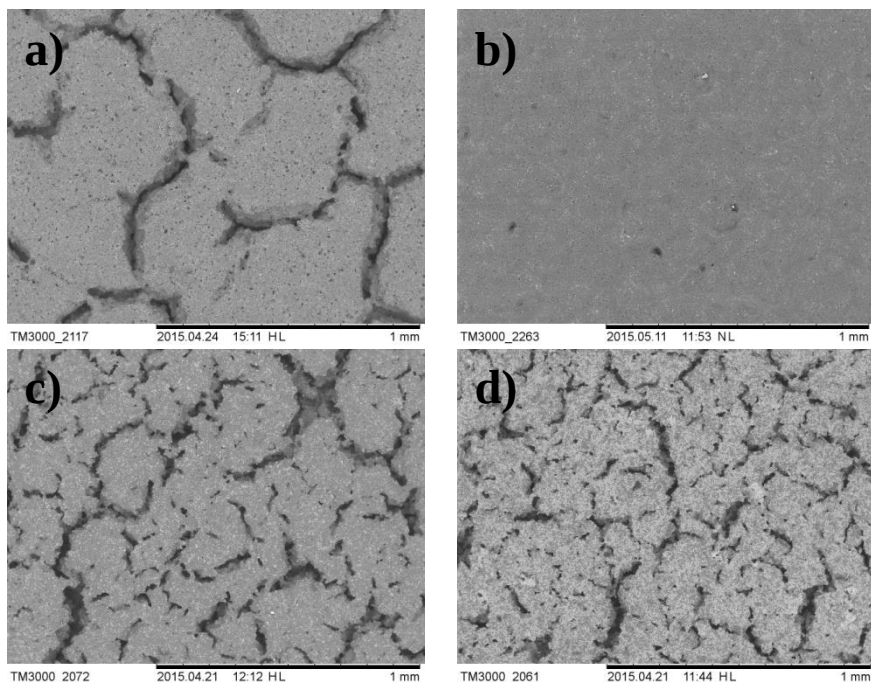


10. att. Rentgenstaru difrakcijas rezultāti $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ kserogēlam, kas apdedzināts 600°C

4.4. Emaljas un to raksturlielumi

Darbā tika izmantotas augsta SiO_2 satura borsilikāstikla emaljas uz leģēta hroma niķeļa tērauda. Izmantotās pamatsastāva frites ar atšķirīgiem sastāviem uzrādītas tabulā 2. Lai iegūtu emalju melni krāsotu, izvērstu virsmu pie fritēm tika piejauktas arī dzirnavu piedevas. Dažādās dzirnavu piedevu/ maltu smilšu/ pigmenta attiecībās tika - samaltas smiltis (SiO_2) un pigments K 6038 (hroma un dzelzs oksīdu maisījums) . Emaljas sērijas E2 gadījumā, tika pievienots speciāli sagatavots kristalizators, kas sastāvēja no maltām SiO_2 smiltīm un 3% sodas Na_2CO_3 . Arī emaljas E4 gadījumā sastāvam atsevišķi tika ievadīti dažādi redzamo gaismu absorbējoši oksīdi (CuO , FeO un MnO). Lai iegūtu emalju raksturlielumus un izvēlētos labākās emaljas siltumtehniskajiem materiāliem pēc emalju iegūšanas tās tika pētītas ar dažādām metodēm (ASM, SEM, RTg, UV-VIS spektroskopija).

Kā viens no galvenajiem raksturlielumiem bija virsmas morfoloģija, kas ietekmē gaismas atstarošanu (11.att.). Ar ASM tika noteikta arī virsmas raupjainība, kas parādīta 4. Tabulā. Kā redzams tad vismazākais virsmas raupjums ir emaljai E2 ($0,91\ \mu\text{m}$) un vislielākais virsmas raupjums E4 ($1,47\ \mu\text{m}$), kas tiešā veidā ietekmē arī emalju gaismas atstarošanu. Gaismas atstarošanas spektri emaljām redzami 12.att.



11. att. Emalju virsmas SEM mikrofotogrāfijas a) E1 b) E2 c) E3 un d) E4

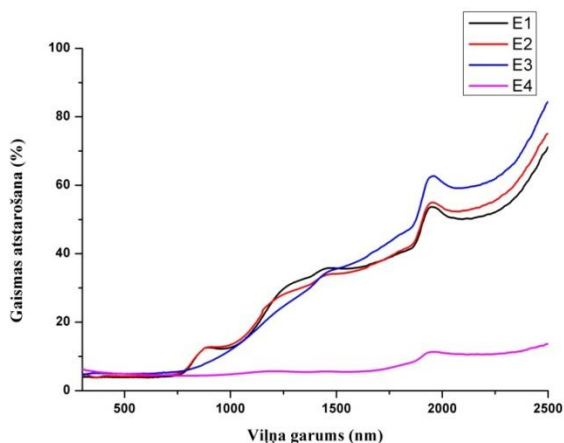
4. Tabula

Emalju virsmas raupjums

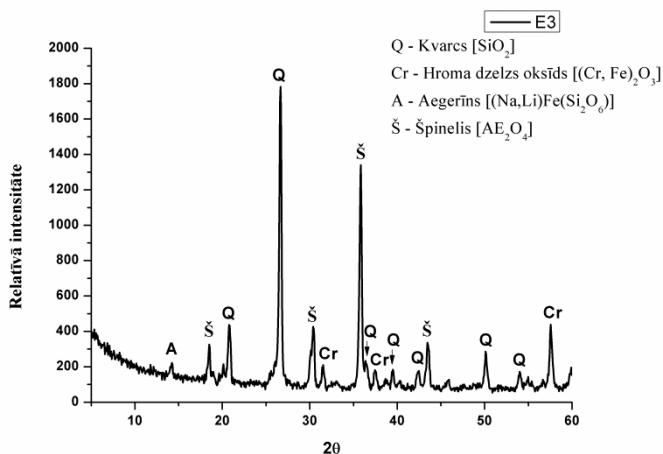
Paraugs	E1	E2	E3	E4
Virsmas raupjums (μm)	1,11	0,91	1,47	1,47

Tā kā gaismas atstarošana ir galvenais raksturlielums KSE materiāliem, tad pēc gaismas atstarošanas spektriem par potenciāli labāko emalju tika izvēlētas emaljas E3 un E4. Labākajām emaljām tika noteikta optimālā apdedzināšanas temperatūra 950°C. Emaljai E4 tika noteikts arī optimālais CuO (30 masas daļas pret 100 masas daļām frītes) daudzums, kas nodrošināja viszemāko gaismas atstarošanu. Kā redzams no emalju raupjuma datiem emaljām E3 un E4 būtu jābūt līdzīgiem gaismas atstarošanas rādītājiem, tomēr tie krasi atšķiras. Tas ir tādēļ, ka emaljai E4 papildus pievadītais CuO daudzums darbojas kā katjonu donors, savukārt

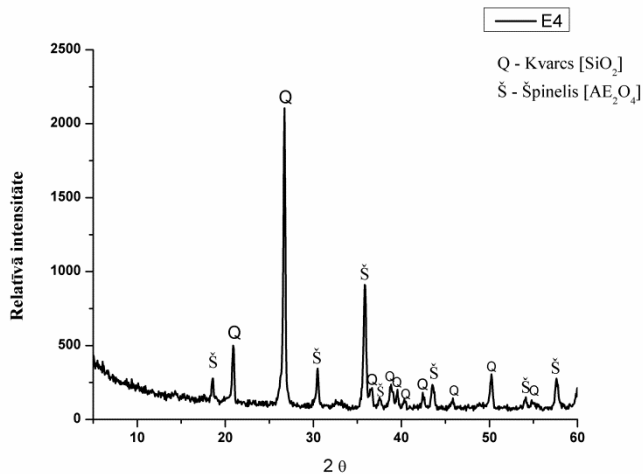
ievadītais pigments ir anjonu donors špinelim, kas veidojas emaljā. Šādi skaidrojumi tika balstīti uz rentgenfāžu analīzes rezultātiem. RTg rezultāti (13,14. att.) pierāda, ka E3 emaljai ir četras kristāliskās fāzes – kvarcs un špinelis, kā arī hroma dzelzs oksīds un aegerīns, kas veidojas no pigmenta kas ievadīts emaljas sastāvā. Savukārt E4 emaljā ir tikai divas kristāliskās fāzes – kvarcs un špinelis, no kā var secināt, ka CuO darbojas kā katjons špineļa veidošanā.



12. att. Gaismas atstarošana emaljām E1,E2, E3 un E4.

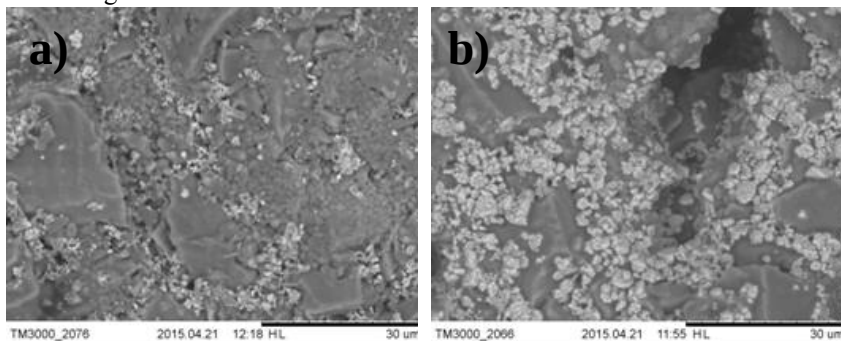


13. att. Rentgenstaru difrakcijas rezultāti emaljai E3



14. att. Rentgenstaru difrakcijas rezultāti emaljai E4

Veicot emalju E3 un E4 virsmas pētījumus ar SEM apstiprinājās RTg rezultātu likumsakarības, jo kā redzams (15.att.) emaljai E3 uz virsmas ir niecīgs daudzums baltu kristālu aglomerātu, savukārt emaljas E4 virsma ir gandrīz pilnībā noklāta ar uz emaljas virsmas izveidojušajiem špineļa kristālu aglomerātiem.

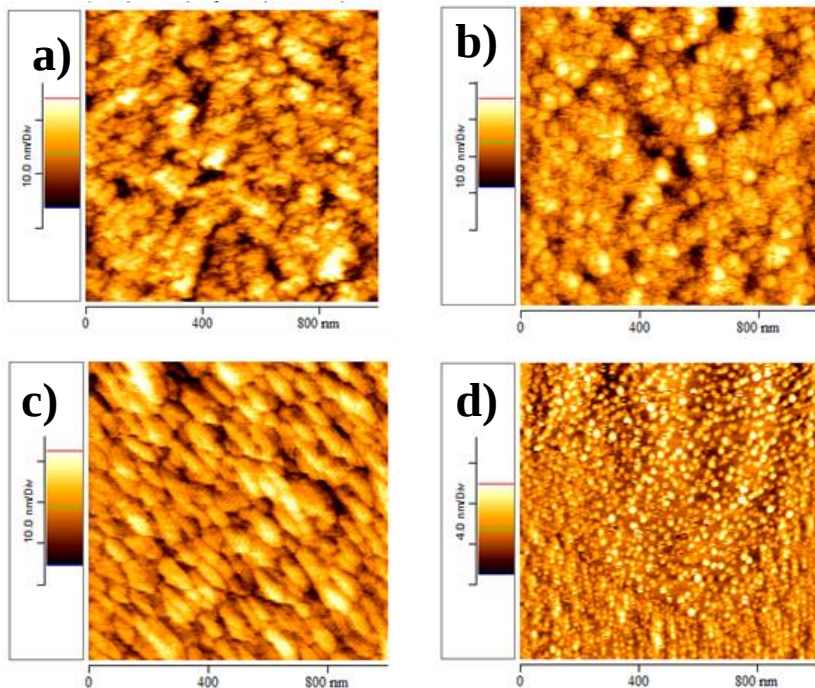


15. att. Emalju virsmu SEM mikrofotogrāfijas a) E3 un b) E4

Kā papildus raksturlielumi labākajām emaljām, tika noteikta emalju virsmas porainība jeb poru sadalījums, izmantojot dzīvsudraba porozimetriju.. Abām emaljām dominēja divi poru izmēri, no 5 līdz 40 μm un no 100 līdz 1000 μm . Bez porainības emaljām tika mērīta arī virsmas slapēšana, kas emalju E3 un E4 gadījumā nebija nosakāma, jo emaljas bija pārāk porainas.

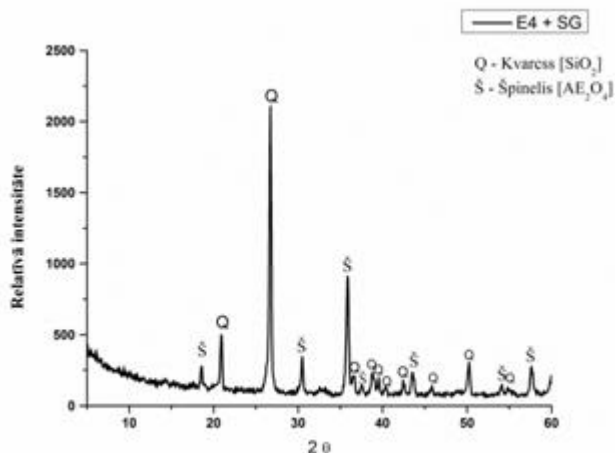
4.5. Emaljas ar sola-gela pārklājumiem

Pēc sola-gela pārklājumu izpētes un novērtēšanas, turpmākajā darbā tika izmantots pārklājums no sola T8S2, kas tika uzklāts emaljām ar optimālo uznešanas ātrumu un apdedzināšanas režīmu. Pēc pārklājumu uznešanas tika pētīta materiālu virsmas struktūra, kas redzama 16.att. Kā redzams, tad sola-gela pārklājuma struktūra atšķiras uz dažādām emaljām, kas varētu būt skaidrojams ar dažādo emalju virsmu morfoloģiju.



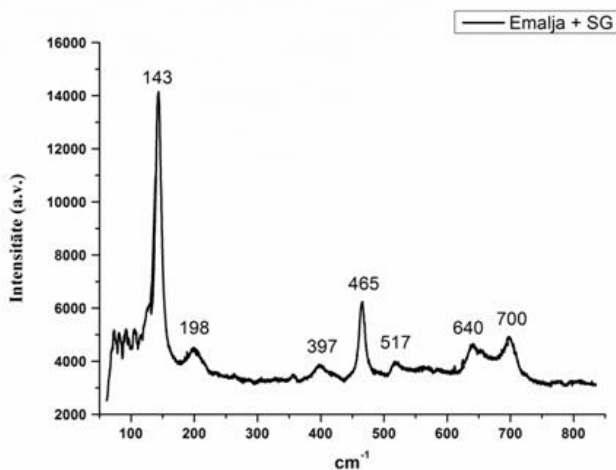
16. att. ASM rezultāti emaljām ar sola-gela pārklājumu T8S2 a) E1 emalja, b) E2 emalja, c) E3 emalja, d) E4 emalja

Lai spriestu par kristālisko fāžu izveidošanos pārklājumam kas uzneš uz emaljām, tika veikta rentgenfāžu analīze. Rtg rezultāti emaljai E4 (att. 17.) neuzrādīja anatāza kristālu klātbūtni, pretēji tam, kas tika novērots, pēc sola-gela pārklājumu uznešanas priekšmetstikliņiem. Tas varētu būt saistīts ar to, ka sola-gela pārklājums tika uzklāts uz emaljas, kas ir kristāliska, kas nomāc anatāza kristālu detektēšanas iespējas, jo kristālu izmēri ir $\sim 50\text{nm}$, kā arī kristalīti varētu būt izkļaidēti pa virsmu vai viedojušies emalju porās.



17. att. Rentgenstaru difrakcijas rezultāti emaljai E4 ar pārklājumu T8S2

Savukārt veicot ar sola-gela pārklājumiem modificēto emalju izpēti, izmantojot Ramaņa spektroskopijas metodi, anatāza klātbūtne tika konstatēta (18. att.). Maksimumi pie 143, 198, 397, 517 un 650 cm⁻¹ atbilst anatāza kristāliskajai fāzei [11], savukārt pīķi pie 465 un 700 cm⁻¹ atbilst SiO₂.



18. att. Ramaņa spektrs emaljai ar T8S2 sola-gela pārklājumu

4.5.1.Optiskās īpašības

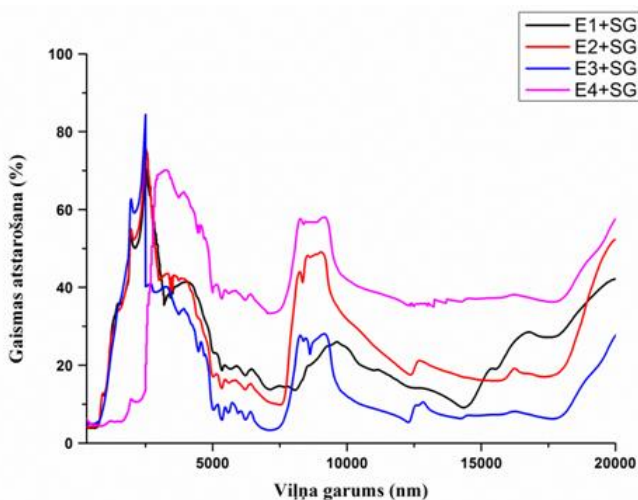
Pēc emalju pārklāšanas ar sola-gelu, tika veikti arī gaismas atstarošanas pētījumi, kuru rezultāti sniegti Tabulā 5. Iegūtie rezultāti liecina, ka sola-gela pārklājumi nedaudz palielina gaismas atstarošanu 300-2500 nm viļņu garumu diapazonā visām emaljām. Vislielākās izmaiņas novērotas emaljās E1 gadījumā, kuras sākotnējā atstarošana bija 29,96%, bet pēc sola-gela pārklājuma uznešanas - 31,84%. Savukārt vismazākās izmaiņas novērotas emaljai E4, kurai pirms sola-gela pārklājuma uznešanas emaljas atstarošana praktiski nemainās – 7,01% savukārt pēc uznešanas - 7,03%.

5. Tabula

Gaismas atstarošana emaljām ar sola-gela pārklājumu

Paraugs	E1	E1+SG	E2	E2+SG	E3	E3+SG	E4	E4+SG
300-2500 nm	29,96%	31,84%	30,68%	31,18%	29,7%	29,95%	7,01%	7,03%

Lai spriestu par emalju spektrālo selektivitāti tika noteikta gaismas atstarošana viļņu diapazonā no 0,3-20 μm (19. att.). Kā redzams no rezultātiem, tad visām emaljām ar sola-gela pārklājumiem ir diezgan augsta atstarošana infrasarkanajā spektra daļā, kas negatīvi ietekmē materiāla iespējas, izmantot to kā KSE materiālu, jo tam būs liela termiskā emisivitāte.



19. att. Gaismas atstarošana emaljām ar T8S2 sola-gela pārklājumu

Izmantojot atstarošanas spektrus tika aprēķināta materiālu termiskā emisivitāte, kas apkopota 6. Tabulā. Tabulā ievietotie rezultāti liecina, ka termiskā emisija pieaug, pieaugot darba temperatūrām. Vismazākā emisija ir emaljai E4, kurai ir vislabākā gaismas atstarošana, savukārt vislielākā emisija ir emaljai E1, kurai atstarošana ir viszemākā. Jo zemāka emisivitāte, jo augstāka kolektora efektivitāte, jo absorbētais saules siltums netiek emitēts apkārtējā vidē.

6. Tabula

Emalju emisivitāte dažādās temperatūrās

Emalja	ε (20°C)	ε (100°C)	ε (300°C)	ε (500°C)	ε (600°C)
E1	0,39	0,41	0,44	0,47	0,49
E2	0,35	0,37	0,41	0,45	0,47
E3	0,27	0,28	0,30	0,33	0,35
E4	0,18	0,19	0,21	0,23	0,25

KSE materiālu efektivitāte un selektivitāti nosaka attiecība starp gaismas absorbciju un emisivitāti, ja attiecība ir mazāka par 1, tad pārklājums ir neselektīvs, bet ja attiecība ir lielāka vai vienāda ar vienu, tad pārklājums ir selektīvs vai daļēji selektīvs. Tabulā 7. apkopoti dati par emalju selektivitāti.

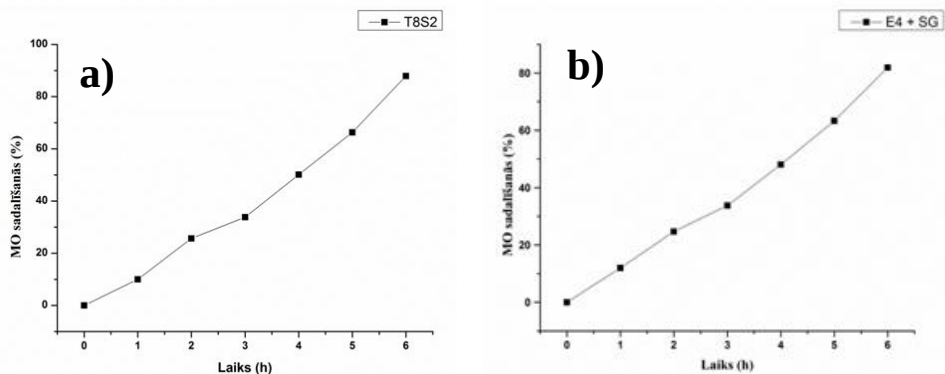
7. Tabula

Emalju selektivitātes rezultāti

Emalja	α – absorbcija (%)	ε – emisija (600°C)	α/ε
E1	0,68	0,49	1,39
E2	0,68	0,47	1,46
E3	0,70	0,35	2
E4	0,93	0,25	3,71

4.5.2. Fotokatalītiskā aktivitāte

Lai gūtu priekšstatu, par fotokatalītiskās aktivitātes iespējamajām izmaiņām, tika noteikta fotokatalītiskā aktivitāte pārklājumiem uz priekšmetstikliņa un emaljas. No iegūtajiem fotokatalītiskās aktivitātes rezultātiem (20. att.) redzams, ka fotokatalītiskā aktivitāte ir tikai neliels kritums emaljās E4 gadījumā. Pārklājumam, kas uzklāts uz E4 emaljas, fotokatalītiskā aktivitāte ir 82%, savukārt pārklājumam uz priekšmetstikliņa 88%. Novērotā atšķirība varētu būt saistīta ar uz pārklājumā virsmas esošo anataza daļiņu izmēriem.



20. att. Fotokatalītiskā aktivitāte T8S2 sola-gēla pārklājumam uz dažādām pamatnēm a) sola-gēla pārklājums uz priekšmetstikliņa b) sola-gēla pārklājums uz E4 emaljās

4.5.3. Mikrociētība

Emaljām ar sola-gēla pārklājumiem tika noteikta arī mikrociētība, jo materiāla potenciālais pielietojums ir KSE, kas atrodas apkārtējā vidē, līdz ar to ir svarīgi zināt materiāla spēju pretoties fiziskai iedarbībai (skrāpējumiem). Materiālu mikrociētību noteica pēc Vickersa metodes un rezultāti apkopoti tabulā 8. Kā redzams no tabulas, tad sola-gēla pārklājumi neuzlabo emalju mikrociētību, kas skaidrojams ar sola-gēla pārklājumu mazo biezumu.

8. Tabula

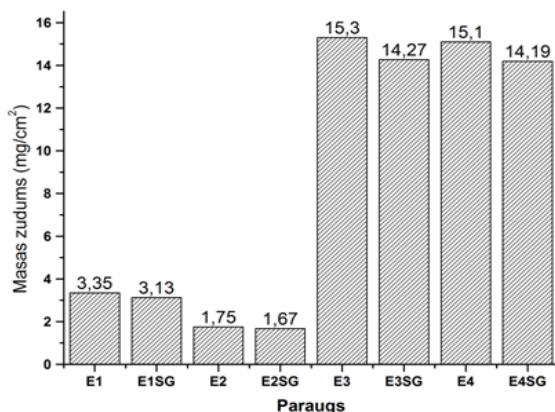
Mikrociētība emaljām un emaljām ar sola-gēla pārklājumu

Paraugs	E1	E1 SG	E2	E2SG	E3	E3SG	E4	E4SG
Mikrociētība (GPa)	2,13	2,19	2,82	2,81	2,62	2,59	2,75	2,76

4.5.4. Ķīmiskā izturība

Ķīmiskā izturība tika veikta emaljām un emaljām ar pārklājumu. Ķīmiskā izturība tika testēta attiecībā pret sārmainu vidi saskaņā ar ISO 28706-4:2008. Testa rezultāti redzami attēlā 21. Kā redzams tad sola-gēla pārklājums uzlabo emalju ķīmisko izturību par 5-7%. Konstatēts, ka emalja E2 ir ķīmiski visizturīgākā. Palielinātā E2 emaljās ķīmiskā izturība, skaidrojama ar palielināto amorfās fāzes daudzumu, kurā vienmērīgi izkliedēti kristāliskie veidojumi. Pie tam, literatūras dati liecina, ka emaljās

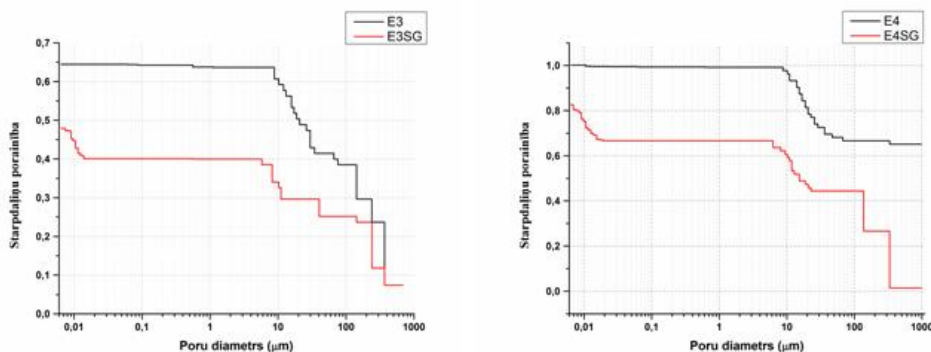
E2 gadījumā izveidojušies aegirīna kristāli ir ar palielinātu ķīmisko izturību [12].



21. att. Emalju ķīmiskās izturības rezultāti

4.5.5. Porainība

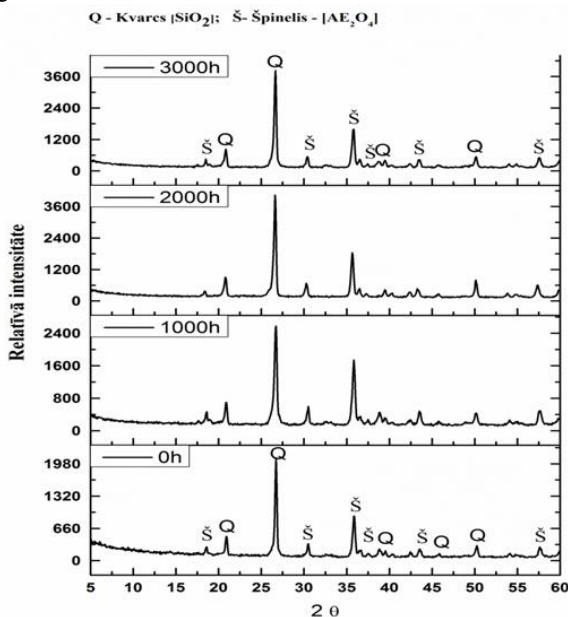
Porainība tika mērīta perspektīvākajām emaljām E3 un E4 emaljām ar un bez sola-gela pārklājumiem. Iegūtie rezultāti (22.att.) liecina, ka pārklājums samazina emalju virsmu kopējo porainību. To var skaidrot ar to ka sola-gela pārklājums ir daļēji aizpildījis lielākās poras un līdz ar to konstatējamas mazākas poras robežās no 0,1 – 0,01 μm .



22. att. att. Virsmas porainība emaljām E3 un E4 ar un bez sola-gela pārklājuma

4.6. Termiskā izturība

Kā galvenais darba mērķis tika izvirzīts izstrādāt emaljū ar sola-gela pārklājumu darba temperatūrai līdz 600°C. Lai noteiktu emaljū un emaljū ar sola-gela pārklājumu termisko izturību paraugi tika ievietoti krāsnī 600°C atmosfēras apstākļos un paraugiem bija jāiztur vismaz 3000 stundas. Pēc 3000h izturēšanas pie 600°C pārklājumiem tika mērīta gaismas atstarošana un veikta rentgenfāžu analīze. Veicot testus, emaljās E1 un E2 tika konstatēta jaunu kristālisko fāžu veidošanās jau pēc 1000 st. Emaljās E1, E2 un E3 veidojās jaunā kristāliskā fāze aegerīns un samazinājās dzelzs hroma oksīda (pigmenta) kristāliskās fāzes maksimumi, kas liecina par to ka Fe^{3+} joni sāk intensīvi piedalīties aegerīna kristāliskās fāzes veidošanā. Konstatēts arī, ka emalja E1 bez sola-gela pārklājuma izturēja tikai 2000 st. nezaudējot adhēziju ar pamatni, savukārt E1 emalja ar sola-gela pārklājumu izturēja 3000 st. Emaljas E4 rentgenstaru difraktometriskās analīzes rezultāti pēc termiskajiem testiem redzami 23.attēlā. Kā redzams, tad emaljai ir tikai divas kristāliskās fāzes kvarcs un špinelis, kas izturēšanas laikā nemainās, bet pieaug to maksimumu intensitāte.



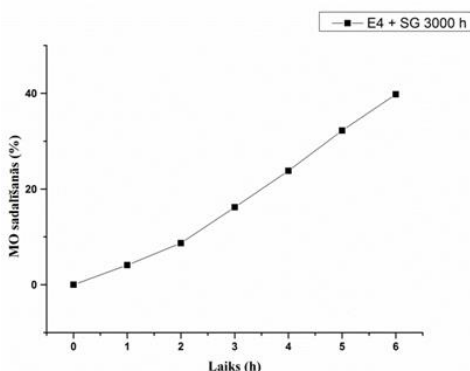
23. att. Rentgenstaru difrakcijas rezultāti emaljai E4 ar sola-gela pārklājumu

9. Tabula

Gaismas atstarošana emaljām ar sola-gela pārklājumu pēc termiskā testa

Gaismas atstarošana emaljām ar sola-gela pārklājumu pēc termiskā testa

Pēc termiskā testa labākajām emaljām ar sola-gela pārklājumu E3 SG un E4 SG tika noteikta fotokatalītiskā aktivitāte. Un abos gadījumos tika novērots, ka fotokatalītiskā aktivitāte ievērojami samazinās, kas varētu būt skaidrojama ar kristālu izmēru pieaugumu, kas atrodas uz pārklājuma virsmas. No 24. attēla redzams, ka aktivitāte samazinājusies no 82% uz 40%.



Pēc termiskā testa tika noteikta arī emalju mikrociētība emaljām un emaljām ar sola-gela pārklājumu. Rezultāti apkopoti tabulā 10. Kā redzams

no iepriekšējiem rezultātiem, tad emalja E1 neizturēja 3000 stundas un mikrociētību nebija iespējams noteikt, visos pārējos gadījumos mikrociētība tika noteikta. Kā redzams, tad emaljām ar sola-gela pārklājumu pēc termiskā testa ir labāki rādītāji, nekā emaljām bez pārklājuma. Tas nozīmē ka sola-gela pārklājums pasargā materiālu no termiskās oksidācijas un mehānisko īpašību straujas samazināšanās.

10. Tabula

Pārklājumu mikrociētība pēc termiskā testa emaljām un emaljām ar sola-gela pārklājumu

Paraugs	E1	E1SG	E2	E2SG	E3	E3SG	E4	E4SG
Pirms testa (GPa)	2,13	2,19	2,82	2,81	2,62	2,59	2,75	2,76
Pēc testa (GPa)	-	1,09	2,04	2,35	2,53	2,58	2,71	2,74

Emalju ķīmiskās izturības rezultāti redzami 11. Tabulā. Līdzīgi kā mikrociētības gadījumā, arī ķīmiskā izturība tika mērīta pēc termiskā testa. Kā redzams no rezultātiem, tad sola-gela pārklājums emaljai E2 paaugstina tās ķīmisko izturību par ~ 30%, savukārt emaljām E3 un E4 sola-gela pārklājums ķīmisko izturību uzlabo tikai nedaudz (~6%)

11. Tabula

Emalju un emalju ar sola-gēla pārklājumu ķīmiskā izturība pēc termiskā testa

Paraugs	E1	E1SG	E2	E2SG	E3	E3SG	E4	E4SG
Pirms testa, (g)	3,35	3,13	1,75	1,67	15,3	14,27	15,1	14,19
Pēc testa, (g)	-	44,73	12,62	8,96	15,52	14,52	15,23	14,38

SECINĀJUMI

1. Darba gaitā sintezēti dažādu sistēmu (vien- un divkomponentu) plānie sola-gela iemērķšanas-izvilkšanas metodes pārklājumi emaljētām pamatnēm ar palielinātu

- ķīmisko izturību attiecībā pret NaOH šķīdumu, saglabātu mikrocietību un augstu gaismas caurlaidību (>90%).
2. Izmantojot sola-gela binārās sistēmas TiO_2 - SiO_2 sastāvus, kuros, TiO_2 molārā koncentrācija nepārsniedza 80 mol%, iespējams stabilizēt sola-gela pārklājumā anatāza kristālisko fāzi temperatūrās, kas augstākās par 500°C.
 3. Izvēloties atbilstošus pārklājuma apdedzināšanas un žāvēšanas režīmus, kā arī ievadot solu sastāvos Fe_2O_3 , iegūti nanostrukturēti TiO_2 pārklājumi uz emaljas virsmas ar augstu fotokatalītisko aktivitāti. Sintezētie plānie pārklājumi raksturojas ar fotokatalītisko aktivitāti UV un redzamās gaismas spektrā. Pārklājumi spēj degradēt līdz 90% MO 6 stundu laikā UV gaismas iedarbībā un 45% MO redzamās gaismas diapazonā.
 4. Emalju ar uzklāto sola-gela pārklājumu porainība tuvināti izvērtējama, izmantojot Hg porozimetriju. Noskaidrots, ka ar sola-gela plāno pārklājumu modificētās borsilikātsikla emaljas porainība samazinās par 25-30% salīdzinājumā ar emalju bez sola-gela pārklājuma. Samazinātā porainība uzlabo emaljas termisko un ķīmisko izturību.
 5. Izmantojot tradicionālo emaljēšanas metodi ar dzirnavu piedevām un pigmentu iespējams iegūt hroma-niķeļa tēraudam (nerūsējošais tērauds 321A) emaljas klājumu ar gaismas atstarošanu ne lielāku par ~ 7%, 300-2000 nm diapazonā.
 6. Darba gaitā izstrādāts tika izstrādāts materiāls, ar zemu gaismas atstarošanu, augstu fotokatalītisko aktivitāti un labu ķīmisko un termisko izturību 600°C, kas potenciāli būtu pielietojams KSE kolektoros.

PUBLIKĀCIJAS

Patenti

1. Europas patenta pieteikums EP 2881440 A1 “Double-layer coating on alloy steel”, G.Mežinskis, I.Pavlovskā, L.Bidermanis, **K.Malnieks** 10.06.2015
2. Europas patenta pieteikums EP 2 871 168 A1 “Mass of silicate enamel coating on steel”, G.Mežinskis, L. Bidermanis, I.Pavlovskā, A. Cimmers, J.Liepīns, **K.Malnieks**. J. Gabrusenoks 13.05.2015
3. LR Patents Nr. 14646. “Masa kristāliskas emaljas pārklājumam uz tērauda” L.Bidermanis, J.Liepiņš, G.Mežinskis, I.Pavlovskā, A.Cimmers, L.Lindiņa, **K.Malnieks**. 20.05.2013

Publikācijas

1. Gundars Mezinskis, Ilona Pavlovskā, **Kaspars Malnieks**, Laimons Bidermanis, Andris Cimmers, Pavels Onufrijevs „Long-term stability at high temperature of sol-gel coated enamel for steel” *Progress in Organic Coatings* (iesniegts) 15.11.2015 (SCOPUS)
2. **K.Malnieks**, G.Mezinskis, I.Pavlovskā, A.Pludons „Effect of different dip-coating techniques on TiO₂ thin film properties” *Ceramic International* (iesniegta) 20.04.2015 (SCOPUS)
3. **K.Malnieks**, I.Pavlovskā, G.Mezinskis, L. Bidermanis, J.Liepins, A. Pludons” Black enamel for concentrated solar-power receivers” *Ceramic International*, 40, 13321-13327, 2014 DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.05.046
4. Ilona Pavlovskā, **Kaspars Malnieks**, Gundars Mezinskis, Laimonis Bidermanis, Margarita Karpe” Hard TiO₂-SiO₂ sol-gel coatings for enamel against chemical corrosion” *Surface & Coating Technology*, 258, 206-210, 2014 <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat>. 2014.09.027 (SCOPUS)
5. **K.Malnieks**, G.Mezinskis, I.Pavlovskā, L.Bidermanis, A.Pludons „Optical, photocatalytic and structural properties of TiO₂ – SiO₂ sol-gel coatings on high content SiO₂ enamel surface”, *Materials Science (MEDŽIAGOTYRA)*, 21(1), 100-104, 2014, DOI: <http://dx.doi.org/10.5755/j01.ms.21.1.5188> (SCOPUS)

Konferenču tēzes

1. **K.Malnieks**, G.Mezinskis, I.Pavlovskā, L.Bidermanis „Enamel as high temperature solar light receiver”. *BaltSilica 2014*, 01.06-03.06.2014. Poznań, Poland
2. **K.Malnieks**, G.Mezinskis, I.Pavlovskā, L.Bidermanis” Antireflective and photocatalytic sol-gel coating on enamel” *Riga Technical University 54th International Scientific Conference*, Riga, Latvia, 14.10-16.10.2013.
3. **K.Malnieks**, I.Pavlovskā „Emaljas seguma nepārtrauktības nodrošināšana, pielietojot sol-gēla pārklājumus” 52. RTU Studentu zinātniskā un tehniskā konference, Rīga, Latvija, 29.04.2011.
4. **K.Malnieks**, G.Mezinskis, L.Bidermanis, I.Pavlovskā, J.Liepins, A.Pludons. „Porosity reduction of borosilicate glass enamel by TiO₂-SiO₂ sol-gel coating” *BaltSilica 2011: 5th Baltic Conference of Silicate Materials*, Riga, Latvia, 23.05.-25.05.2011.

KONFERENCES

1. **K.Malnieks**, G.Mezinskis, I.Pavlovskā „Different dip-coating technique impact on TiO₂ thin film properties”, 7th International Conference on Silicate Materials "BaltSilica 2016, Kaunas, Lithuania, May 26-27, 2016
2. **K.Malnieks**, G.Mezinskis, I.Pavlovskā, L.Bidermanis “Black enamel as high temperature solar light receiver material” Riga Technical University 56 International Scientific Conference, Riga, Latvia, October 14-16, 2015
3. **K.Malnieks**, G.Mezinskis, I.Pavlovskā, L.Bidermanis „Enamel as high temperature solar light receiver” 6th Baltic conference on silicate materials 2015, Poznan, Poland, June 1-3, 2014
4. **K.Malnieks**, G.Mezinskis, I.Pavlovskā, L.Bidermanis “Antireflective and photocatalytic sol-gel coating on enamel” Riga Technical University 54 International Scientific Conference, Riga, Latvia, October 14-16, 2013
5. **K.Malnieks**, I.Pavlovskā „Emaljas seguma nepārtrauktības nodrošināšana, pielietojot sol-gēla pārklājumus” 52. RTU studentu zinātniskā un tehniskā konference 2011, Riga, Latvija, Aprīlis 29, 2011.
6. **K.Malnieks**, G.Mezinskis, L.Bidermanis, I.Pavlovskā, J.Liepīns, A.Pludons “Porosity reduction of borosilicate glass enamel by TiO₂-SiO₂ sol-gel coatings.” 5th Baltic conference on silicate materials 2011, Riga, Latvia, May 23-25, 2011
7. **K.Malnieks**, G.Mezinskis, I.Pavlovskā “TiO₂-SiO₂ sola-gēla pārklājumi emaljas virsmas porainības samazināšanai” Riga Technical University 51 International Scientific Conference, Riga, Latvia, October 11-15, 2010
8. **K.Malnieks**, I.Pavlovskā „Sola-gēla pārklājumi emaljas virsmas porainības samazināšanai.” 50. RTU studentu zinātniskā un tehniskā konference, Riga, Latvija, Aprīlis 30, 2009.

LITERATŪRAS AVOTI

1. M.A.Villegas. Chemical and microstructural characterization of sol-gel coatings in the ZrO₂ – SiO₂ system. *Thin Solid Films.*, **2001**, 382(1-2), 124–132.
2. Thin Films / internets
http://en.wikipedia.org/wiki/Thin_film#External_links

3. G.Xu, Z.Zheng, Y.Wu, N.Feng. Effect of silica on the microstructure and photocatalytic properties of titania. *Ceram. Int.*, **2007**, doi: 10.1016/j.ceramint.2007.09.008.
4. M.Garcia-Heras, J.M.Rincon, M.Romero, M.A.Villegas. Intendation properties of $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ coatings on glass substrates. *Mater. Res. Bull.*, **2003**, 38, 1635-1644.
5. M. De Lucia, C.P. Mengoni. Analysis of Total-Energy Solutions for a Shopping Centre Part 2: Solar Assisted Cooling Solutions, OTTI-Solar AIR Conditioning, 9781617822285, Vol. 1, OTTI-Solar AIR Conditioning - Tarragona – SPAIN, **2007**, 226-232
6. C. Cinelli, M. De Lucia, P. Giovannetti, C.P. Mengoni, S. Toccafondi. Medium temperature PTC collector: experimental analysis and performance, ASME, Vol. ASME-ATI-UIT Thermal and Environmental Issues in Energy Systems, n. 5, Month, ASME - Sorrento IT, **2010**, 1-5
7. A. Brunotte, M. Lazarov, and R. Sizmann. Calorimetric measurements of the total hemispherical emittance of selective surfaces at high temperatures, A. Hugot-Le Goff, C. G. Granqvist, C. M. Lampert, *eds.*, *SPIE*, 1727, 1992, 149
8. W.Bogaert, C.Lampert,. Materials for photothermal solar energy conversion, *J. of Mat.Sci.*, **1983**, 2847-2875.
9. N. Xu, Z. Shi, Y. Fan, J. Dong, J. Shi, M.Z. Hu, Effects of Particle Size of TiO_2 on Photocatalytic Degradation of Methylene Blue in Aqueous Suspensions, *Ind.Eng.Chem. Res.* **38**, **1999**, 373-379
10. S.F. Resende, E.H.M. Nunes, M. Houmard, W.L. Vasconcelos. Simple sol–gel process to obtain silica-coated anatase particles with enhanced $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ interfacial area” *Journal of Colloid and Interface Science*, 433, **2014**, 211-217
11. M. J. Šćepanović, M. Grujić-Brojčin, Z. D. Dohčević-Mitrović, Z. V. Popović,. Characterization of Anatase TiO_2 Nanopowder by Variable-Temperature Raman Spectroscopy, *Science of Sintering*, 41, **2009**, 67-73
12. A. Goel, E.R. Shaaban, J.B. Oliveira, M.A. Sá, M.J. Pascual, J.M.F. Ferreira. Sintering behavior devitrification kinetics of iron containing clinopyroxene based magnetic glass-ceramics., *Solid State Ionics* 186, **2011**, 59-68.