



RIGA TECHNICAL
UNIVERSITY

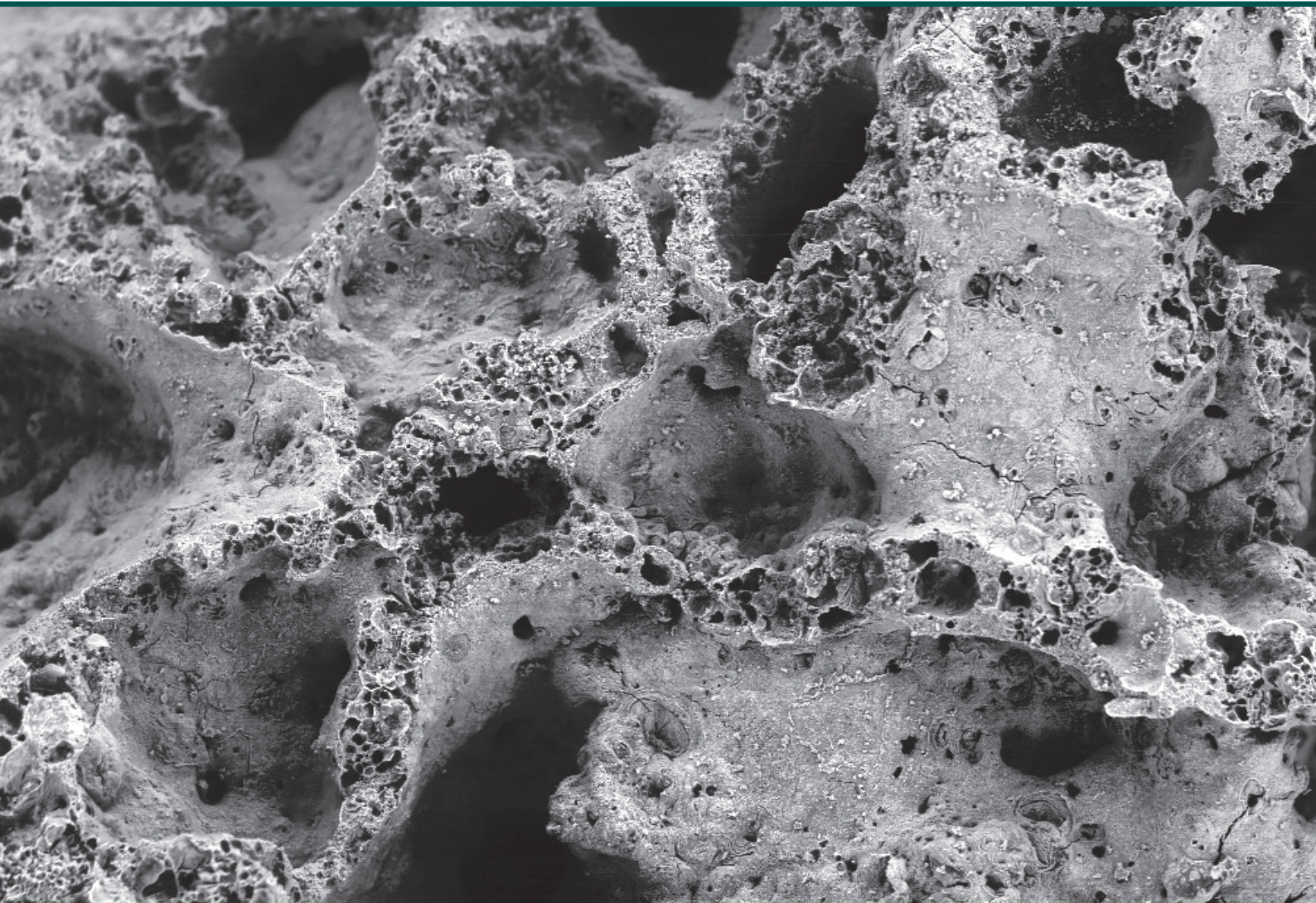
Laura Dembovska

SĀRMU AKTIVIZĒTI KARSTUMTURĪGIE ALUMOSILIKĀTU KOMPOZĪTMATERIĀLI INDUSTRIĀLAM PIELIETOJUMAM

Promocijas darba kopsavilkums

ALKALI-ACTIVATED ALUMINOSILICATE COMPOSITES WITH HEAT-RESISTANT AGGREGATES FOR INDUSTRIAL APPLICATIONS

Summary of the Doctoral Thesis



RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE

Būvniecības inženierzinātņu fakultāte

Materiālu un konstrukciju institūts

RIGA TECHNICAL UNIVERSITY

Faculty of Civil Engineering

Institute of Materials and Structures

Laura Dembovska

Doktora studiju programmas “Būvniecība” doktorante

Doctoral Student of the Study Programme “Civil Engineering”

**SĀRMU AKTIVIZĒTI KARSTUMTURĪGIE
ALUMOSILIKĀTU KOMPOZĪTMATERIĀLI
INDUSTRIĀLAM PIELIETOJUMAM**

Promocijas darba kopsavilkums

**ALKALI-ACTIVATED ALUMINOSILICATE COMPOSITES
WITH HEAT-RESISTANT AGGREGATES FOR INDUSTRIAL
APPLICATIONS**

Summary of the Doctoral Thesis

Zinātniskās vadītājas
profesore *Dr. sc. ing.*

DIĀNA BAJĀRE

profesore *Dr. sc. ing.*

INA PUNDIENE

Scientific supervisors

Professor *Dr. sc. ing.*

DIĀNA BAJĀRE

Professor *Dr. sc. ing.*

INA PUNDIENE

RTU Izdevniecība / RTU Press

Rīga 2019 / Riga 2019

Dembovska, L. Sārnu aktivizēti karstumturīgi alumosilikātu kompozītmateriāli industriālam pielietojumam. Promocijas darba kopsavilkums. Rīga: RTU Izdevniecība, 2019. 88 lpp.

Dembovska, L. Alkali-Activated Aluminosilicate Composites With Heat-Resistant Aggregates for Industrial Applications. Summary of the Doctoral Thesis. Rīga: RTU Press, 2019. 88 p.

Iespiests saskaņā ar promocijas padomes “RTU P-06” sēdes 2018. gada 14. decembra lēmumu, protokols Nr. 10-2018.

Published in accordance with the decision of the Promotion Council “RTU P-06” of 14 December 2018, Minutes No. 10-2018.

Promocijas darbs izstrādāts, pateicoties Rīgas Tehniskās universitātes doktorantu grantiem:

- 2016./2017. studiju gadā (34-24000-DOK.BIF/16, RTU ID 2519);
- 2017./2018. studiju gadā (34-24000-DOK.BIF/17, RTU ID 3393).

The Doctoral Thesis has been written with the support from RTU Doctoral Research Support grant programme:

- in 2016/2017: grant 34-24000-DOK.BIF/16, RTU ID 2519;
- in 2017/2018: grant 34-24000-DOK.BIF/17, RTU ID 3393.

ISBN 978-9934-22-232-0 (print)
978-9934-22-233-7 (pdf)

PROMOCIJAS DARBS IZVIRZĪTS INŽENIERZINĀTŅU DOKTORA GRĀDA IEGŪŠANAI RĪGAS TEHNISKAJĀ UNIVERSITĀTĒ

Promocijas darbs inženierzinātņu doktora grāda iegūšanai tiek publiski aizstāvēts 2019. gada 12. aprīlī Rīgas Tehniskās universitātes Būvniecības inženierzinātņu fakultātē, Ķīpsalas ielā 6A, 340. auditorijā.

OFICIĀLIE RECENZENTI

Vadošais pētnieks *Dr. sc. ing.* Sandris Ručevskis,
Rīgas Tehniskās universitātes Materiālu un konstrukciju institūts

Dr. Viktor Gribniak,
Laboratory of Innovative Building Structures, Vilnius Gediminas Technical University,
Lietuva

Profesore *Dr. Danute Vaiciukyniene,*
Department of Building Materials, Kaunas University of Technology, Lietuva

APSTIPRINĀJUMS

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

Laura Dembovska (paraksts)

Datums:

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

DOCTORAL THESIS PROPOSED TO RIGA TECHNICAL UNIVERSITY FOR THE PROMOTION TO THE SCIENTIFIC DEGREE OF DOCTOR OF ENGINEERING SCIENCES

To be granted the scientific degree of Doctor of Engineering Sciences, the present Doctoral Thesis has been submitted for the defence at the open meeting of RTU Promotion Council on April 12, 2019 at the Faculty of Civil Engineering of Riga Technical University, 6A Kipsalas Street, Room 340.

OFFICIAL REVIEWERS

Lead Researcher Dr. sc. ing. Sandris Ručevskis
Riga Technical University

Dr. Viktor Gribniak
Vilnius Gediminas Technical University, Lithuania

Professor Dr. Danute Vaiciukyniene
Kaunas University of Technology, Lithuania

DECLARATION OF ACADEMIC INTEGRITY

I hereby declare that the Doctoral Thesis submitted for the review to Riga Technical University for the promotion to the scientific degree of Doctor of Engineering Sciences is my own. I confirm that Doctoral Thesis had not been submitted to any other university for the promotion to a scientific degree.

Laura Dembovska (signature)

Date:

The Doctoral Thesis has been written in Latvian. It consists of an introduction; 5 main chapters (subdivided into sections); Conclusions; 81 figure; 36 tables; the total number of pages is 149. The Bibliography contains 266 titles.

Saturs/Content

DARBA VISPĀRĒJS RAKSTUROJUMS.....	7
Tēmas aktualitāte un problēmas nostādne.....	7
Promocijas darba mērķis	8
Promocijas darba uzdevumi	8
Pētījuma zinātniskā novitāte.....	9
Promocijas darba praktiskais pamatojums	9
Aizstāvēšanai izvirzītās tēzes	10
Promocijas darba sastāvs un apjoms	10
Darbā iegūto rezultātu aprobācija starptautiskās konferencēs	11
Publikāciju saraksts.....	11
1. Literatūras apskats / pētījuma teorētiskais un eksperimentālais pamatojums.....	13
2. Izejmateriālu un sārnu aktivizētu alumosilikātu kompozītmateriālu izpētes metodes..	16
2.1. Pētījumos izmantoto izejmateriālu apraksts	16
2.2. Paraugu izgatavošana	18
3. Promocijas darba izpētes rezultāti	19
3.1. Poraini sārnu aktivizēti materiāli, kas iegūti uz metakaolīna bāzes: piedevu ietekme uz struktūras veidošanās procesiem	19
3.2. Poraini sārnu aktivizēti materiāli un alumosilikātu kompozītmateriāli, kas iegūti uz metakaolīna bāzes: stikla piedevas un kvarca pildvielas ietekme uz karstumturības īpašībām	24
3.3. Poraini alumosilikātu kompozītmateriāli, kas iegūti uz šamota bāzes: pildvielu ietekme uz karstumturības īpašībām.....	30
3.4. Poraini alumosilikātu kompozītmateriāli, kas izgatavoti uz šamota bāzes – K26 pildvielas ietekme uz karstumizturības īpašībām	35
3.5. ASC ar K26 pildvielu tiešās karstumturības pārbaudes.....	41
3.6. Rezultātu aprobācija.....	43
4. Promocijas darba secinājumi	45
GENERAL PRESENTATION OF THE THESIS	47
Importance of the topic and problem statement.....	47
The aim of the Doctoral Thesis.....	48
The tasks of the Doctoral Thesis.....	48
Scientific novelty of the research.....	49
Practical significance of the Doctoral Thesis	49
The arguments put forward for defense of the Thesis	50
Composition of the Doctoral Thesis	51
Approbation of the research results at international conferences	51
List of publications	51
1. Review of the literature / theoretical and experimental justification of the research	52
2. Research methods for raw materials and alkali-activated aluminosilicate composites..	55
2.1. Description of raw materials used in research	56

2.2. Specimen preparation	58
3. Results of the research work	58
3.1. Metakaolin-based porous alkali activated materials: influence of additives on structure formation processes	58
3.2. Porous alkali activated materials (AAM) and alkali-activated aluminosilicate composite materials (ASC) based on metakaolin: impact of glass additive and quartz aggregates on thermal properties of the material.....	63
3.3. Porous alkali-activated aluminosilicate composite materials (ASC) based on chamotte: the effect of aggregates on the heat resistance of ASC.....	70
3.4. Porous alkali-activated aluminosilicate composite materials (ASC) based on chamotte: the effect of K26 on the heat resistance of ASC.....	74
3.5. Heat resistance tests of ASC	81
3.6. Approbation of results	83
4. Conclusions of the Doctoral Thesis.....	84
5. Literatūra/Literature.....	86

DARBA VISPĀRĒJS RAKSTUROJUMS

Tēmas aktualitāte un problēmas nostādne

Dabas resursu racionāla izmantošana ir viens no svarīgākajiem vides jautājumiem, piemēram, ES sestajā Vides rīcības programmā (6. VRP)¹ par vienu no galvenajām četrām prioritātēm ir noteikta atkritumu pārstrāde un apsaimniekošana. Direktīvas “Ieguves rūpniecības atkritumu direktīva 2006/21/EK” mērķis ir risināt vides un veselības riska problēmas, kas saistītas ar rūpniecības darbības rezultātā jau uzkrāto un plānoto atkritumu apjomu un vides piesārņojumu.² Pastiprināti tiek realizētas aktivitātes šo mērķu sasniegšanai, dati liecina, ka Eiropas Savienībā (ES) gandrīz puse (47,4 %) no atkritumiem, kas tika apstrādāti ES 28 dalībvalstīs 2014. gadā, tika likvidēti, veicot darbības, kas nav atkritumu sadedzināšana vai apglabāšana, 36,2 % atkritumu, kas tika apstrādāti ES 28 dalībvalstīs 2014. gadā, tika nosūtīti atkārtotai izmantošanai, kas neietver enerģijas reģenerāciju un aizbēršanas darbības. Nedaudz vairāk par vienu desmito daļu (10,2 %) apstrādāto atkritumu ES 28 dalībvalstīs tika izmantoti aizbēršanai, savukārt atlikušie atkritumi tika nosūtīti sadedzināšanai ar enerģijas reģenerāciju (4,7 %) vai bez tās (1,5 %).³ Atbalstot ES un Latvijas vidējā termiņa mērķus pēc iespējas taupīt neatjaunojamus dabas resursus un mazināt atkarību no importētajām izejvielām, promocijas darbā aprakstītais pētījums ir saistīts ar alternatīvu materiālu izstrādi no atkritummateriāliem un industriālajiem blakusproduktiem, izmantojot sārnu aktivizācijas tehnoloģiju, lai aizstātu tradicionāli izmantotos un uz cementa bāzes izgatavotos augsttemperatūras iekārtu izolācijas materiālus.

Sārnu aktivizētu materiālu (*AAM*) iegūšanas procesā izejmateriālus ķīmiski aktivizē augsti sārmainā vidē, kā rezultātā notiek strauja izejkomponenšu (galvenokārt, daļēji amorfu vai amorfu fāžu) pārveidošanās kompaktā, cementējošā vielā. Saistvielas izgatavošanas procesā var tikt izmantoti dažādi industriālie atkritumi, piemēram, ogļu elektrofiltru pelni⁴, rīsu čaumalu pelni⁵, citu rūpniecību elektrofiltru pelni⁶⁻⁸, malti granulēti domnu sārņi⁹, lignīta izdedži¹⁰ un metalurģisko procesu atkritumi¹¹ u. c. Šo atkritummateriālu aktivizācijas procesā rodas salīdzinoši neliels CO₂ emisijas apjoms, salīdzinot ar tradicionālo saistvielu ražošanas procesiem, piemēram, cementa ražošanu.

Literatūras avotu izpēte ir pierādījusi, ka pasaulē tiek meklēti paņēmieni, kā uzlabot karstumizturīgos betonus un radīt citus alternatīvus izolācijas materiālus, ko varētu izmantot iekārtās ar paaugstinātu darba temperatūru. Tradicionāli par izolācijas materiālu augstas temperatūras darba apstākļos rūpnieciskajām iekārtām tiek izmantots karstumizturīgais betons uz alumosilikātu cementa bāzes (tiek lietots temperatūrās virs 1000 °C).¹⁷ Tomēr, attīstoties industrializācijai, pieaug pieprasījums arī pēc lētākiem izolācijas materiāliem, kas ir stabili ne tik ļoti augstās temperatūras (sākot no 600 °C), bet tajā pašā laikā tiem piemīt noteiktas tehnoloģiskās īpašības, piemēram, labas izolācijas īpašības, spēja pasargāt tehnoloģiskās iekārtas no pārāk straujas sakaršanas/atdzišanas un personālu no nelaimes gadījumiem, strādājot karsto virsmu tuvumā.¹³

Promocijas darbā tika izstrādāts porains, sārmu aktivizētais alumosilikātu kompozītmateriāls (*ASC*) ar teicamām izolācijas īpašībām paaugstinātas temperatūras apstākļos. Jaunais kompozītmateriāls tiek izgatavots no atkritumproduktiem, kas atbilst Latvijas un ES nostādņēm par racionālu dabas resursu izmantošanu, atkritummateriālu otrreizēju pārstrādi un CO₂ emisiju ierobežošanu.

Promocijas darba mērķis

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

Pētījumu robežas

- Sārmu aktivizācijas procesa nodrošināšanai izmantots 6M NaOH šķīdums un NaOH modificēts nātrija silikāta šķīdums ar $M_s = 1,67$.
- Iegūti un pētīti alumosilikātu kompozītmateriāli ar blīvumu no 350 kg/m³ līdz 850 kg/m³, porainību no 65 tilp. % līdz 86 tilp. %, spiedes stiprību no 1,0 MPa līdz 3,0 MPa, siltumvadītspēju no 0,14 W/(m K) līdz 0,16 W/(m K).
- Izolācijas materiāla darba temperatūra ir no 600 °C līdz 1000 °C.

Promocijas darba uzdevumi

Lai sasniegtu darba mērķi, tika izvirzīti sekojoši uzdevumi

- Noteikt pētījumos izmantoto rūpniecisko atkritumproduktu un blakusproduktu ķīmisko un mineraloģisko sastāvu, kā arī fizikālās un ķīmiskās īpašības.
- Izpētīt alumosilikātu kompozītmateriālu struktūras veidošanās procesus augsti sārmainā vidē, kā arī identificēt minerālus, kas veidojas aktivizācijas procesa laikā, kā arī to pārmaiņas paaugstinātas temperatūras apstākļos (izmantojot dažādas instrumentālās metodes: *XRD*, *FTIR*, *DTA/TG*, *SEM*, *HTOM*, *Micro-XCT*).
- Izpētīt dažādu faktoru ietekmi (izejmateriālu kompozīcijas, aktivizācijas šķīduma koncentrācijas u. c.) uz iegūto alumosilikātu kompozītmateriālu ķīmiskajām, mehāniskajām, fizikālajām un siltumtehnikajām īpašībām.
- Izstrādāt metodi porainu, karstumturīgu, sārmu aktivizētu alumosilikātu kompozītmateriālu iegūšanai ar darba temperatūru no 600 °C līdz 1000 °C, tilpummasu no 350 kg/m³ līdz 850 kg/m³, spiedes stiprību no 1,0 MPa līdz 3,0 MPa, siltumvadītspēju no 0,14 W/(m K) līdz 0,16 W/(m K).
- Demonstrēt sārmu aktivizēto alumosilikātu kompozītmateriālu piemērotību karstumturīgu izolācijas plātņu ražošanai, kas izmantojamas industriālo krāšņu izolācijai.

Pētījuma zinātniskā novitāte

Pirmo reizi iegūti un izpētīti poraini sārnu aktivizēti alumosilikātu kompozītmateriāli (*ASC*), to veidošanās process no dažāda alumīnija oksīda daudzuma (šamota un metakaolīna) saturošiem atkritumproduktiem un alumīnija metāllūžņu pārstrādes atkritumiem ar karstumturību līdz 1000 °C. Pierādīts, ka izejmateriālu proporcijas un kompozīcijas ķīmiskais sastāvs ietekmē *ASC* īpašības un nosaka materiāla lietošanu augsttemperatūras apstākļos. Augsttemperatūras karsēšanas laikā izveidojušās kristāliskās struktūras alumosilikāti piedalās *ASC* struktūras karkasa veidošanā un nosaka paraugiem augstākas termiskās īpašības. Pētījumos pirmo reizi izmantotas alumosilikātu saturošas izejvielas, kas iegūtas termiskās apstrādes procesā (K26 pildviela vai šamots), un pierādīta to nozīme struktūras karkasa veidošanā, kā arī pierādīts, ka tās būtiski ietekmē (uzlabo) augstākas termiskās īpašības paraugiem, salīdzinot ar uz metakaolīna bāzes veidotajiem materiāliem.

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

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

Promocijas darba praktiskais pamatojums

Tradicionāli rūpniecisko augsttemperatūras krāšņu izolācijai izmanto ugunsdrošus materiālus, piemēram, alumosilikātus, kramainos, magneziālos, hrommagneziālos, silīcija karbīda un oglekļa materiālus, t. sk. karstumturīgos betonus. Katrs no šiem materiāliem ir piemērots noteiktai darba temperatūrai un apstākļiem. Tomēr visi šie materiāli ir pakļauti korozijai, kas saistīta ar temperatūras izmaiņām un sadegšanas produktu korozīvo iedarbību.^{14,15} Augsttemperatūras iekārtu izolācijas noturība agresīvos apstākļos kļūst aizvien aktuālāka, jo aizvien vairāk tiek izmantots “sekundārais” kurināmais, piemēram, sadzīves un rūpniecības atkritumi (riepas, plastmasas, medicīnas atkritumi) un biomasas, kurām ir augstāks sārnu un hlorīdu saturs, nekā tradicionālajam kurināmajam, un tas veicina daudz straujāku tradicionāli lietoto krāšņu izolācijas materiālu degradāciju.¹⁶ *E. Aneziris* ir pētījis sekundārā kurināmā (rūpniecisko atkritumproduktu) sadegšanas procesā radīto gāzu ķīmisko sastāvu un to ietekmi uz augsttemperatūras iekārtu ekspluatācijas ilgumu.¹⁷ Secinājums ir viennozīmīgs: paaugstināts sārnu komponentu daudzums kurtuvē paātrina krāšņu izolācijas materiālu, t. sk. karstumizturīgā betona korozijas procesus. *P. Södje* ir pētījusi ugunsizturīgo materiālu degradācijas procesus cementa klinkera apdedzināšanas krāsnīs, kas tiek kurinātas ar sekundāro kurināmo (dažādiem atkritumproduktiem).¹⁸ Iztēlot, analizējot korodējošo krāšņu izolācijas paraugus, tika secināts, ka uz izolācijas materiāla virsmām ir izveidojušies sadegšanas produkti, kas lielā koncentrācijā satur sārnu oksīdus. Šie savienojumi ir stabili un nekūstoši augstā temperatūrā, kā arī tie nesadalās sārmainā vidē. Jauno minerālu veidošanās materiāla virsējā slānī ir saistīta ar kurināmā sadegšanas procesā radīto gāzu iekļūšanu

ugunsizturīgā materiāla struktūrā, kā arī ar gāzu un izolācijas materiālu ķīmisko mijiedarbību. Rezultātā tiek izmainītas izolācijas materiāla fizikālās īpašības un noturība pret strauju temperatūras gradienta maiņu.

Mūsdienās ilgtspējīgiem ugunsizturīgiem un termiski stabiliem izolācijas materiāliem tiek izvirzītas jaunas prasības, tiem jābūt inertiem pret sārnu un sēra saturošu savienojumu iedarbību. Sārnu aktivizētie alumosilikātu kompozītmateriāli (*ASC*), kuriem ir augsta ķīmiskā noturība, iespējams, atbilst šiem izvirzītajiem priekšnoteikumiem.

Sārnu aktivizācijas tehnoloģija balstās uz to, ka sārmainā vidē alumosilikāti pārveidojas, t. i., paaugstināta hidroksiljonu koncentrācija veicina izejmateriālu sastāvā esošo silikātu un alumīnātu disociāciju un polimerizāciju. Par izejvielām poraino *ASC* ieguvē šajā pētījumā tiek izmantoti dažādās temperatūrās kalcinēti māli (metakaolīns un šamots), svina saturošs stikls, granulēti domnu sārņi, alumīnija metāllūžņu pārstrādes atkritumi, kā arī karstumizturīgas pildvielas. Sākotnējo pētījumu rezultātā tika konstatēts, ka, izmantojot šīs izejvielas, ir iespējams iegūt porainus materiālus. Turpmākie pētījumi tika orientēti uz izejvielu kompozīcijas un ražošanas tehnoloģijas pilnveidošanu tā, lai iegūtā izolācijas materiāla īpašības un tā noturība paaugstinātas temperatūras apstākļos atbilstu Latvijas standartu prasībām. Inovatīvajiem porainajiem materiāliem noteiktas mehāniskās un fizikālās īpašības, pētīta mikrostruktūra, noteikts ķīmiskais un mineraloģiskais sastāvs, veikti ilgmūžības pētījumi, t. sk. noturība paaugstinātas temperatūras apstākļos (stabilos un mainīgos).

Sārnu aktivizētie materiāli (*AAM*) un sārnu aktivizētie alumosilikātu kompozītmateriāli (*ASC*) neatkarīgi no to lietojuma tiek uzskatīti par zemas enerģijas patēriņa materiāliem, kas ražoti no neorganiskiem minerāliem vai atkritumproduktiem un rada minimālu ietekmi uz apkārtējās vides ekoloģiju.^{19, 20, 21, 22}

Aizstāvēšanai izvirzītās tēzes

- Sārnu aktivizētie alumosilikātu kompozītmateriāli (*ASC*) ir piemēroti industriālo iekārtu izolēšanai, kuru darba temperatūra ir diapazonā no 600 °C līdz 1000 °C.
- *ASC* ar blīvumu no 350 kg/m³ līdz 850 kg/m³ var tikt iegūti, aktivizējot metakaolīnu un šamotu ar Na saturošiem aktivizācijas šķīdumiem, par poru veidotāju izmantojot alumīnija metāllūžņu pārstrādes atkritumus.
- Palielināts Al₂O₃ daudzums izejvielās nodrošina paaugstinātu *ASC* termisko stabilitāti. Ja sistēmā SiO₂/Al₂O₃ attiecība ir < 2, veidojas ugunsizturīgas fāzes, piemēram, karnegīts un nefelīns. Palielinot SiO₂/Al₂O₃ attiecību (> 2), sistēmā sāk veidoties savienojumi ar zemu kušanas temperatūru.

Promocijas darba sastāvs un apjoms

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

nodaļā – uzdevumu izpildes un mērķa sasniegšanas process. Piektajā nodaļā aprakstīta rezultātu aprobācija.

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

Darbā iegūto rezultātu aprobācija starptautiskās konferencēs

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

Publikāciju saraksts

1. Dembovska, L., Bajare, D., Ducman, V., Korat, L., Bumanis, G., The use of different by-products in the production of lightweight alkali activated building materials, *Construction and Building Materials* 135, pp. 315–322, 2017 (SCOPUS).
2. Dembovska L., Pundiene I., Bajare D., Bumanis G., Влияние отношения. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ на структуру, свойства и термическую стойкость геополимерных огнеупорных материалов, *Стекло и керамика*, 34–40 стр, 2018, ISSN 0131-9582.
3. Dembovska, L., Pundiene, I., Bajare, D. et al., Effect of the Ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ on the Structure, Properties, and Thermal Stability of Geopolymer Refractory Materials, *Glass Ceram*, 75, Issue 3–4, 2018, pp. 112–117 (SCOPUS).
4. Bumanis, G., Vitola, L., Bajare, D., Dembovska, L., Pundiene, I., Impact of reactive $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio in precursor on durability of porous alkali activated materials, *Ceramics International* 43(7), pp. 5471–5477, 2017 (SCOPUS).
5. Dembovska, L., Bumanis, G., Vitola, L., Bajare, D., Influence of fillers on the alkali activated chamotte, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 251(1), 012009, 2017 (SCOPUS).
6. Dembovska, L., Bajare, D., Ducman, V., Bumanis, G., Thermal stability of the lightweight alkali activated chamotte, *Key Engineering Materials* 721 KEM, pp. 332–336, 2017 (SCOPUS).

7. Dembovska, L., Bajare, D., Pundiene, I., Bumanis, G., Alkali-activated aluminium-silicate composites as insulation materials for industrial application, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 96(1),012003, 2015 (SCOPUS).
8. Bumanis, G., Bajare, D., Dembovska, L., Structural investigation of alkali activated clay minerals for application in water treatment systems, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 96(1),012002, 2015 (SCOPUS).
9. Sele, L., Bajare, D., Bumanis, G., Dembovska, L., Alkali activated binders based on metakaolin, Vide. Tehnologija. Resursi – Environment, Technology, Resources 1, pp. 200–204, 2015 (SCOPUS).
10. Bumanis, G., Toropovs, N., Dembovska, L., Bajare, D., Korjakins, A., The effect of heat treatment on the properties of ultra high strength concrete, Vide. Tehnologija. Resursi - Environment, Technology, Resources 1, pp. 22–27, 2015 (SCOPUS).
11. Dembovska, L., Bajare, D., Pundiene, I., Vitola, L., Effect of Pozzolanic Additives on the Strength Development of High Performance Concrete, Procedia Engineering 172, pp. 202–210, 2017 (SCOPUS).
12. Bumanis, G., Dembovska, L., Korjakins, A., Bajare, D., Applicability of freeze-thaw resistance testing methods for high strength concrete at extreme -52.5°C and standard -18°C testing conditions, Case Studies in Construction Materials 8, pp. 139–149, 2018 (SCOPUS).

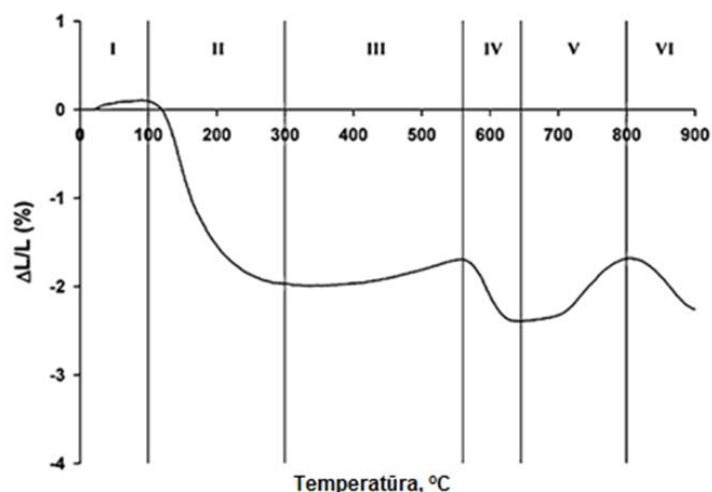
1. Literatūras apskats / pētījuma teorētiskais un eksperimentālais pamatojums

Tradicionāli par piemērotāko izolācijas materiālu augstas temperatūras darba apstākļos rūpnieciskajām iekārtām tiek izmantots karstumizturīgais betons, kas izgatavots uz aluminātcementa bāzes. Attīstoties industrializācijai, pieaug pieprasījums pēc ilgtspējīgiem karstumizturīgajiem materiāliem, kas ir stabili paaugstinātās temperatūras, lai pasargātu tehnoloģiskās iekārtas no sakaršanas/atdzišanas, bet personālu – no karstajām virsmām.

Sārnu aktivizētie materiāli (*AAM*), īpaši zema kalcija satura sistēmas, daudzos gadījumos ir noturīgāki augstās temperatūrās nekā portlandcimenta bāzes materiāli, jo 450 °C temperatūrā notiek portlandīta sabrukšana, bet jau 700 °C temperatūrā sākas dekarbonizācijas procesi, kuru laikā ievērojami mainās materiāla tilpums.²³

Novērtējot jebkura materiāla lietderību un efektivitāti paaugstinātās temperatūras apstākļos, pirmkārt, tiek novērtētas tā dimensionālās izmaiņas (rukums vai izplešanās) paaugstinātās temperatūras apstākļos. Materiāla cikliskas dimensionālās izmaiņas būtiski ietekmē tā ilgtspēju un funkcionalitāti, kas lielā mērā ir saistītas ar materiāla strukturālajām izmaiņām.^{24, 25, 26}

AAM termiskā izplešanās vai rukums parasti ir izotropisks, un tas ir saistīts ar materiālā esošā amorfā gēla struktūru. Tomēr ir konstatēti atsevišķi gadījumi, kad materiāla izplešanās vai rukums nav viendabīgs. Tas ir saistīts ar sastāva nevienmērīgumu, kas izraisa plaisu un nodrupumu veidošanos iekšējo spriegumu iedarbības rezultātā. Termiskā izplešanās un rukums noteiktos temperatūras intervālos, kas raksturīgas lielākajai daļai *AAM* materiālu, ir parādīts 1.1. attēlā, tomēr lielā mērā šīs īpatnības ir atkarīgas no *AAM* ķīmiskā un mineraloģiskā sastāva, savukārt intervālu robežu precizitāte var būt atkarīga no izmantoto iekārtu un mērījumu veikšanas metodoloģijas.^{27, 28}



1.1. att. Termiskās deformācijas sārnu aktivizētajiem materiāliem.²⁸

Paaugstinot temperatūru līdz 100 °C (I zona), *AAM* dimensijas palielinās (1.1. att.). Vienlaikus šajā temperatūras intervālā sākas pakāpeniska struktūrā esošā ķīmiski nesaistītā ūdens iztvaikošana un alumosilikāta gēla dehidratācija, kas izraisa dimensiju samazināšanos.

Paaugstinoties temperatūrai, dehidrācijas ātrums palielinās, un paralēli gēla tilpuma samazināšanās procesam notiek no ūdens atbrīvoto poru saraušanās. Abu šo procesu mijiedarbība izraisa *AAM* dimensiju samazināšanos jeb rukumu, un tas 1.1. attēlā tiek apzīmēts kā II zona. II zonas rukuma amplitūda parasti ir atkarīga no *AAM* struktūrā esošā ūdens daudzuma. Augstākās temperatūrās var konstatēt tādas strukturālās pārmaiņas kā gēla pārkristalizēšanos, saķepšanu vai kušanu, kas arī var ietekmēt *AAM* dimensionālās izmaiņas. Izteikts termiskais rukums, kas parasti notiek temperatūras intervālā starp 300 °C un 550 °C (III zona) tiek saistīts ar gēla tilpuma samazināšanos, jo notiek hidroksiljonu sadalīšanās.²⁷ Rukums šajā temperatūras apgabalā tiek nedaudz kompensēts ar dimensiju palielināšanos, ko izraisa sekundāro fāžu (mullīta, hematīta, kvarca u. c. minerālu) pārveidošanās (1.1. att.). Būtisks rukums ir konstatējams temperatūras diapazonā no 550 °C līdz 650 °C (IV zona), kas saistīts ar katjonu sablīvēšanos, jo notiek gēla saķepšana un tās viskozās fāzes ieplūšana *AAM* porās.^{27,29} Zinātniskajos rakstos nav publicēts vienots viedoklis par to, vai V zonā notiek turpmāka *AAM* tilpuma palielināšanās vai rukums. *Rickard*²⁸ un *Rahier*²⁹ savos pētījumos ir konstatējuši tilpuma palielinājumu, *Duxson*²⁷ un *Dombrowski*³⁰ ir konstatējuši rukumu, savukārt *Barbosa* un *MacKenzie*²² secinājuši, ka parauga dimensijas ir nemainīgas. Šis atšķirīgais viedoklis ir izskaidrojams ar to, ka pētīto *AAM* ķīmiskais sastāvs ir atšķirīgs un to sastāvā ir atšķirīgs daudzums sekundāro fāžu. Otrs būtisks iemesls, kas var veicināt parauga dimensiju palielināšanos temperatūras reģionā V, ir mikroplaisu un paaugstinātas porainības veidošanās fenomēns. *Rickard*²⁸ ir pierādījis, ka dimensiju palielināšanos šajā temperatūras diapazonā būtiski nosaka pētītā parauga izmēri. Ja pētīti lielāka izmēra paraugi, paraugu dimensiju palielinājums ir būtiski lielāks un tas nav proporcionāls izvēlēto paraugu lielumam. Izteikts rukums ir konstatēts paraugiem pēc to izkarsēšanās temperatūrā, kas lielāka par 800 °C (VI zona). Tas saistīts ar paraugu destrūkcijas procesiem, kas šajā temperatūrā notiek strauji. Savukārt *Duxson*³¹ konstatējis, ka rukums palielinās tikai pakāpeniski. Šis process ir saistīts ar katjonu sablīvēšanos, kas joprojām turpinās, sākot no IV temperatūras zonas, to kristālisko fāžu pārveidošanās, kas izveidojās temperatūras zonā V, un poru struktūras sabrukšanu, kā arī parauga kušanas procesu sākšanos.

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

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

AAM izgatavošanas laikā ir jāņem vērā daži faktori, kas var būtiski ietekmēt fāžu transformēšanos paaugstinātos temperatūras apstākļos, un tie ir:

- *AAM* cietēšanas temperatūra un reaktīvā silīcija daudzums jeb SiO₂/Al₂O₃ attiecība;

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

Makrostruktūra, kas ir izveidojusies *AAM* cietēšanas laikā istabas vai nedaudz paaugstinātā (līdz $100\text{ }^\circ\text{C}$) temperatūrā, var ietekmēt *AAM* termisko noturību paaugstinātas temperatūras apstākļos.

Neskatoties uz to, kāda tipa katjona aktivizācijas šķīdums un alumosilikāti ir izmantoti *AAM* izgatavošanai, ir konstatētas šādas fāžu pārejas *AAM* paraugu karsēšanas laikā:

- no $600\text{ }^\circ\text{C}$ līdz $900\text{ }^\circ\text{C}$ veidojas zema Si satura laukšpati (ja izmantots Na saturošs aktivizācijas šķīdums, veidojas nefelīni, ja K saturošs aktivizācijas šķīdums – lecīti);
- no $900\text{ }^\circ\text{C}$ līdz $1200\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrā veidojas augsta Si satura laukšpati.

Būtiska nozīme karstumturīgas *AAM* kompozīcijas izveidei ir dažādu elementu attiecībai, piemēram, ja kompozīcijā Si/Al attiecība ir ≤ 2 , augstas temperatūras ietekmē veidojas kristāliskās fāzēs, kurām ir izcilas mehāniskās un termiskās īpašības.^{32, 33}

AAM, kuru izgatavošanai izmantoti kāliju saturoši aktivizācijas šķīdumi, it īpaši tie, kas satur augstu Al/Si attiecību, piemēram, kālija polisiliāts (K-PS), uzrāda labu termisko stabilitāti (kušanas temperatūra tika konstatēta $1400\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūras reģionā). Daudzi zinātnieki izmanto K saturošu aktivizācijas šķīdumu, lai sintezētu lecītu (KAlSi_2O_6), kura kušanas temperatūra ir $1693\text{ }^\circ\text{C}$.^{34, 35, 27}

Kopumā pasaulē ir veikts ierobežots daudzums zinātnisko pētījumu par *AAM* lietošanu paaugstinātās temperatūrās. Tomēr kopējais secinājums ir, ka sārnu aktivizētu sistēmu ugunsturība ir atkarīga no izejvielu ķīmiskā un mineraloģiskā sastāva, kā arī no izvēlēta aktivizācijas šķīduma veida. Var secināt, ka $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sistēmām ir augstāka kušanas temperatūra nekā $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sistēmām.^{36, 37, 38, 39, 40}

Lai izprastu *AAM* termisko noturību paaugstinātas temperatūras apstākļos, nepieciešams veikt papildu pētījumus par *AAM* fāžu pārejām un mikrostruktūras izmaiņām. No komerciālā viedokļa, lai šāda veida materiālus sāktu ražot industriāli, nepieciešami papildu pētījumi par liela izmēra ugunsdrošiem izstrādājumiem, kā arī jāizstrādā un jāaprobē atbilstoši standarti un pārbaužu metodoloģija.

2. Izejmateriālu un sārnu aktivizētu alumosilikātu kompozītmateriālu izpētes metodes

Mineraloģiskais sastāvs izejmateriāliem, *AAM* un *ASC* noteikts ar rentgenstaru difrakcijas metodi (*XRD*; *PAN analytical X'Pert PRO*), bet funkcionālo grupu struktūras analīze veikta ar infrasarkanā *Furje* spektroskopijas aparātu (*FTIR*) (*VARIAN 800 FT-IR*) spektra intervālā no 400 cm^{-1} līdz 4000 cm^{-1} . Materiāla poru struktūras raksturošanai tika izmantots rentgenstaru mikrodatorotomogrāfs *Xradia μ CT-400* (*XRadia, Concord, Kalifornija, ASV*). Paraugu poru struktūras rekonstruēšanai tika izmantota trīsdimensiju *Avizo Fire 3D* attēlu analīzes programma. Lai noteiktu paraugu kopējo porainību un poru izmēru sadalījumu, tika izmantota poru segmentācijas un kvantitatīvā daudzuma noteikšanas metodika.⁴¹ Skenējošais elektronu mikroskops (*SEM*) (*Tescan Mira/LMU*) tikai izmantots *AAM* un *ASC* mikrostruktūras pētījumiem. Augsttemperatūras mikroskopija (optiskais dilatometrs) (*HTOM*) *EM201, HT163* tika izmantota, lai konstatētu parauga dimensiju izmaiņas, to karsējot. Paraugu testēšanai augstas temperatūras apstākļos izmantots augsttemperatūras dilatometrs *NETZSCH DIL 402 PC*. *AAM* un *ASC* termogravimetriskā analīze veikta ar augsttemperatūras iekārtu *DTA/DSC Baehr DTA 703*. Materiālu siltumvadītspēja tika noteikta, izmantojot *LaserComp* siltumplūsmas mērītāju *FOX600*. Termiskās ciklēšanas pārbaudes *ASC* tika veiktas saskaņā ar GOST 20910-90. Ar nesagraujošo ultraskaņas testēšanas metodi tika noteikti materiāla struktūras bojājumi pēc karstumciklēšanas (ultraskaņas testēšanas iekārta *Pundit 7*).

Lieces un spiedes stiprība noteikta saskaņā ar LVS EN 1015-11, izmantojot prizmas formas paraugus ar izmēriem $40\text{ mm} \times 40\text{ mm} \times 160\text{ mm}$. Blīvums noteikts saskaņā ar EN 1097-7, ūdensuzsūce – saskaņā ar EN 1097-6. Atvērtā porainība noteikta saskaņā ar LVS EN 1097-6, paraugus iemērcot ūdenī uz 72 h. Kopējā porainība aprēķināta pēc īpatnējā blīvuma noteikšanas, izmantojot Le Šateljē trauku (*ASTM C188*).

2.1. Pētījumos izmantoto izejmateriālu apraksts

Promocijas darbā pētītie sārnu aktivizētie materiāli (*AAM*) un sārnu aktivizētie alumosilikātu kompozītmateriāli (*ASC*) tika iegūti no vairākām izejvielām.

Metakaolīns (MKw) ir ražošanas blakusprodukts no stikla granulu ražošanas procesa (*SIA Stikloporas, Lietuva*). Izgatavojot putu stikla granulas, kaolīna māli tiek izmantoti kā pretsalīpšanas viela. Kaolīna māli tiek apdedzināti no 800 °C līdz 850 °C temperatūrā 40–50 minūtes, kas atbilst stikla granulu ražošanas tehnoloģijai. Vidējais daļiņu izmērs ir $10\text{ }\mu\text{m}$. MKw ķīmiskais sastāvs dots 2.1. tabulā.

Šamots (Sh) ir komerciāli pieejams materiāls no uzņēmuma *Witgert*. Sh tika malts 30 min planetārajās ložu dzirnavās ar ātrumu 300 apgr./min , lai nodrošinātu vienmērīgu daļiņu izmēru sadalījumu. Šamota ķīmiskais sastāvs dots 2.1. tabulā. Pēc *XRD* difrakcijas ainas šamots satur šādus minerālus: andaluzītu (Al_2SiO_5), silimanītu ($\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SiO}_2)$), kristobalītu (SiO_2), magnēzītu (MgCO_3) un kvarcu (SiO_2)⁴².

Stikla atkritumi (LSG) iegūti no fluorescento lampu demerkurizācijas pārstrādes rūpnīcas SIA *Lampu Demerkurizācijas Centrs* (Latvija). Smalki samaltais stikls (malts 30 min planetārajās ložu dzirnavās ar ātrumu 300 apgr./min) izmantots kā piedeva materiālu īpašību modificēšanai atbilstoši iecerētajam izmantošanas virzienam. Stikla (LSG) virsmas īpatnējais laukums ir 1,126 m²/g. Stikla daļiņu vidējais diametrs atbilstoši SEM nepārsniedz 26 μm, daļiņu izmēra diapazons ir no 8 μm līdz 30 μm.

Granulētie domnu sārņi (GGBS) no SIA *Liepājas metalurģis* ir iegūti no izkausētu dzelzs izdedžu dzesēšanas ūdenī vai tvaikā, iegūstot stiklainu, graudainu produktu, kurš tiek žāvēts un pēc tam samalts 30 min 300 apgr./min bumbu planetārajās dzirnavās *Retsch PM 400*. Ķīmiskais sastāvs izmantotajam GGBS dots 2.1. tabulā. Pēc SEM uzņemtās mikrofotogrāfijas var konstatēt, ka GGBS daļiņu izmēri ir no 0,1 μm līdz 10 μm. Saskaņā ar XRD difrakcijas ainu GGBS sastāvā konstatēti šādi savienojumi: cinka oksīds (ZnO), dzelzs oksīds (Fe₂O₃), kalcīts (CaCO₃), silvīts (KCl), dzelzs silīcijs (FeSi), cinka sulfīds (ZnS), dzelzs cinka oksīds (FeZnO) un kristobalīts (SiO₂).

2.1. tabula

Izejmateriālu ķīmiskais sastāvs (masas %)

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

Ugunsizturīgo ķieģeļu krāsns oderējuma zāģēšanas atlikumi (K26) (*Morgan Thermal Ceramics*) tika izmantoti kā karstumizturīgās pildvielas. K26 tika malti 30 min planetārajās ložu dzirnavās ar ātrumu 300 apgr./min. K26 ķīmiskais sastāvs dots 2.1. tabulā. Pēc tehniskās specifikācijas darba temperatūra K26 ir no 1260 °C līdz 1790 °C. Vidējais daļiņu lielums ir

3,5 μm . Pēc *XRD* difrakcijas ainas K26 satur tādus minerālus kā: mullītu ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) un alumīnija oksīdu vai korundu (Al_2O_3).

Kā vienas no pildvielām veiktajā pētījumā tika izmantotas komerciāli pieejamās SIA *Saulkalne S kvarca smiltis (Q)* ar frakciju no 0,3 mm līdz 1,0 mm. Smiltis tika maltas 30 min planetārajās ložu dzirnavās ar ātrumu 300 apgr./min, iegūstot vidējo daļiņu lielumu 126 μm . Ķīmiskais sastāvs dots 2.1. tabulā. Kvarca smiltis sastāv no α -kvarca.

Pētījumā kā karstumturīgās pildvielas tika izmantotas **olivīna smiltis (OL)** ar frakciju no 0,3 mm līdz 2 mm. OL smiltis tika maltas 30 min planetārajās ložu dzirnavās ar ātrumu 300 apgr./min. Rezultātā vidējais daļiņu lielums d_{50} ir 192 μm . Pēc *XRD* difrakcijas ainas identificēti tādi minerāli kā fosterīts ($\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)$), ringvudīts ($(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$). Ķīmiskais sastāvs dots 2.1. tabulā.

Alumīnija metāllūžņu pārstrādes atkritumi (ASRW) ir gala atkritumprodukts, kas rodas, pārstrādājot alumīnija metāllūžņus. *ASRW* tika malti 30 min planetārajās ložu dzirnavās ar ātrumu 300 apgr./min. *ASRW* ķīmiskais sastāvs dots 2.1. tabulā. *ICP-OES* elementu analīze *ASRW* uzrāda šādus elementus: alumīniju – 34,40 %, silīciju 4,40 %, magniju – 2,44 %, kalciju – 1,32 %, Na – 1,69 %, K – 2,31 %, S – 0,07 %, Cl – 4,23 %, Fe – 3,60 %, Cu – 0,99 %, Pb – 0,14 %, Zn – 0,60 %. Saskaņā ar *XRD* difrakcijas ainu *ASRW* satur metālisko alumīniju (Al), dzelzs sulfītu (FeSO_3), alumīnija nitrīdu (AlN), korundu (Al_2O_3), alumīnija dzelzs oksīdu (FeAlO_3), magnija dialumīniju (MgAl_2O_4), kvarcu (SiO_2), alumīnija hlorīdu (AlCl_3), alumīnija hidroksīdu ($\text{Al}(\text{OH})_3$). AlN klātbūtne *ASRW* izskaidro īpatnējo smaku, kas jūtama *AAM* un *ASC* saistīšanās laikā, kad, veidojoties poru sistēmai, izdalās gāze. Daļiņu izmērs ir robežās no 1 μm līdz 50 μm .

Pētījumā tika izmantoti divi aktivizācijas šķīdumi: 1) sārmu aktivizācijas šķīdums ar $M_s = 1,67$, iegūts, modificējot komerciāli pieejamu nātrija silikāta šķīdumu no SIA *Vincent's Polyline* ar silikāta moduli $M_s = 3,22$, pievienojot tam komerciālas nātrija hidroksīda pārslas *Tianye Chemicals* (Ķīna) ar 99 % tīrību; 2) 6M NaOH sārmu aktivizācijas šķīdums tika izgatavots no komerciāli pieejamām nātrija hidroksīda pārslām no SIA *Tianye Chemicals* (Ķīna). NaOH pārslu tīrības pakāpe bija 99 %.

2.2. Paraugu izgatavošana

Pirms iejaukšanas visas izejvielas tika atdzesētas līdz $-21\text{ }^\circ\text{C}$, lai aizkavētu aktivizēšanās reakcijas sākumu un pagarinātu laiku līdz javas saistīšanās sākumam. Sārmu aktivizācijas šķīdums tika pievienots sausam izejvielu maisījumam, un javas tika maisītas vienu minūti. Sagatavotās javas tika formētas veidņos ar izmēriem 40 mm \times 40 mm \times 160 mm un vibrētas uz vibrogalda piecas sekundes. Iepildītais svaigās javas apjoms aprēķināts tā, lai pēc uzpūšanās paraugs aizņemtu visu formu tilpumu, vienlaikus saglabājot maksimāli zemu tilpummasu. Veidņi tika aplāti ar plēvēm, un paraugi tika cietināti 24 stundas $80\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrā. Tad paraugi tika izturēti istabas temperatūrā, līdz tika veiktas paredzētās pārbaudes.

3. Promocijas darba izpētes rezultāti

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

Šajā promocijas darba daļā veikti pētījumi par granulēto sārņu (*GGBS*) un stikla (*LSG*) piedevu ietekmi uz metakaolīna saturošu sārnu aktivizētu materiālu (*AAM*) struktūras veidošanās procesiem un īpašībām. Pētījumā noteikts *AAM* cietēšanas procesā izdalītā siltuma daudzums, identificēta jauno minerālu veidošanās aktivizācijas procesa laikā, pētīta sacietējuša materiāla poru struktūra, kā arī noteiktas mehāniskās un fizikālās īpašības. *AAM* sastāvi doti 3.1. tabulā.

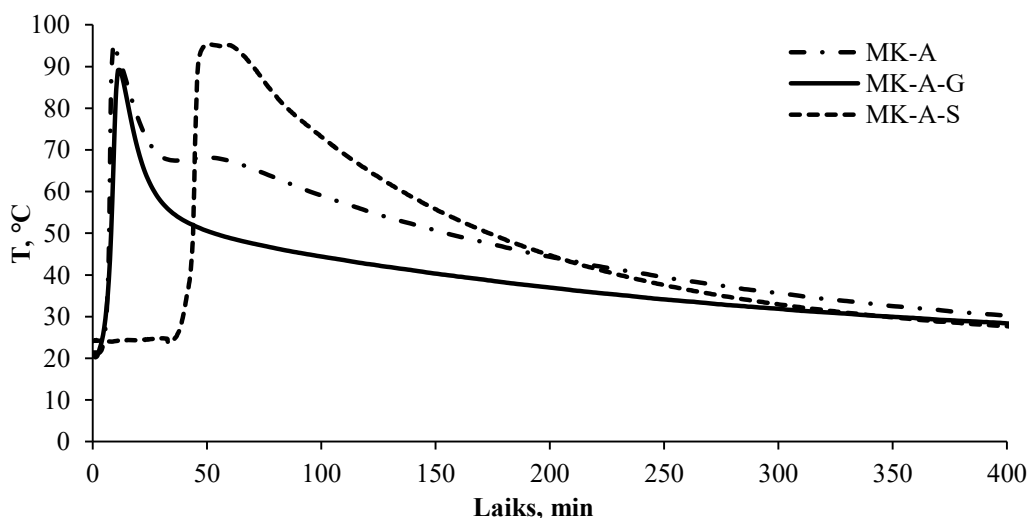
Ķīmiskās reakcijas rezultātā starp sārnu aktivizācijas šķīdumu, *ASRW* un *GGBS* sastāvā esošo dzelzs sulfītu (FeSO_3) rodas amonjaks un sēra dioksīds, kas veido viendabīgāku *AAM* poru struktūru. Šo procesu raksturo eksotermiska reakcija.

GGBS piedeva aizkavē eksotermiskās reakcijas sākumu par 35 min (3.1. att.). *MK-A-S* paraugu poru struktūra ir salīdzinoši homogēnāka nekā *MK-A* un *MK-A-G* paraugiem, un tas pozitīvi ietekmē materiāla mehāniskās īpašības. Eksotermiskās reakcijas maksimālā temperatūra (no $\sim 89^\circ\text{C}$ līdz 99°C) visu paraugu izgatavošanas sākuma stadijā ir svarīgs priekšnoteikums poru struktūras izveidei un mehāniskās stiprības iegūšanai.

3.1. tabula

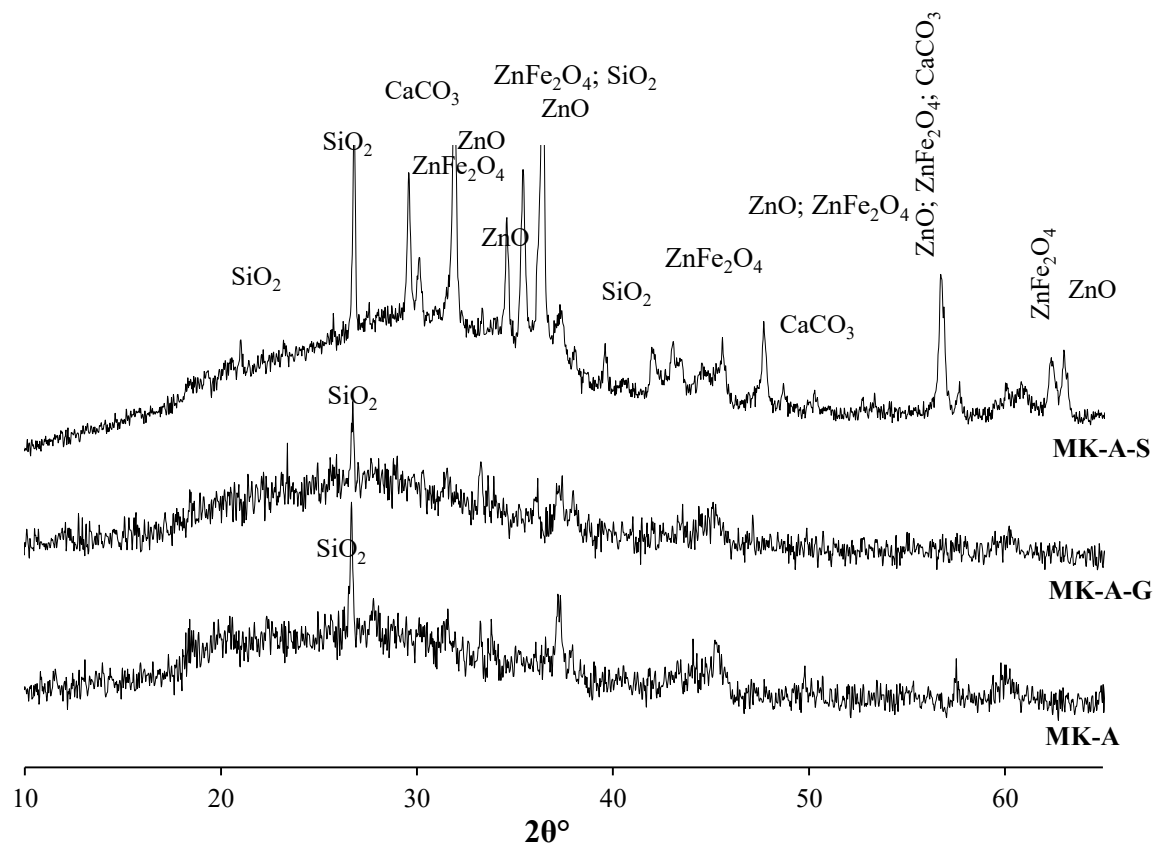
AAM sastāvs, masas attiecības (%)

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



3.1. att. Eksotermiskās reakcijas sārnu aktivizētu materiālu (*AAM*) paraugiem.

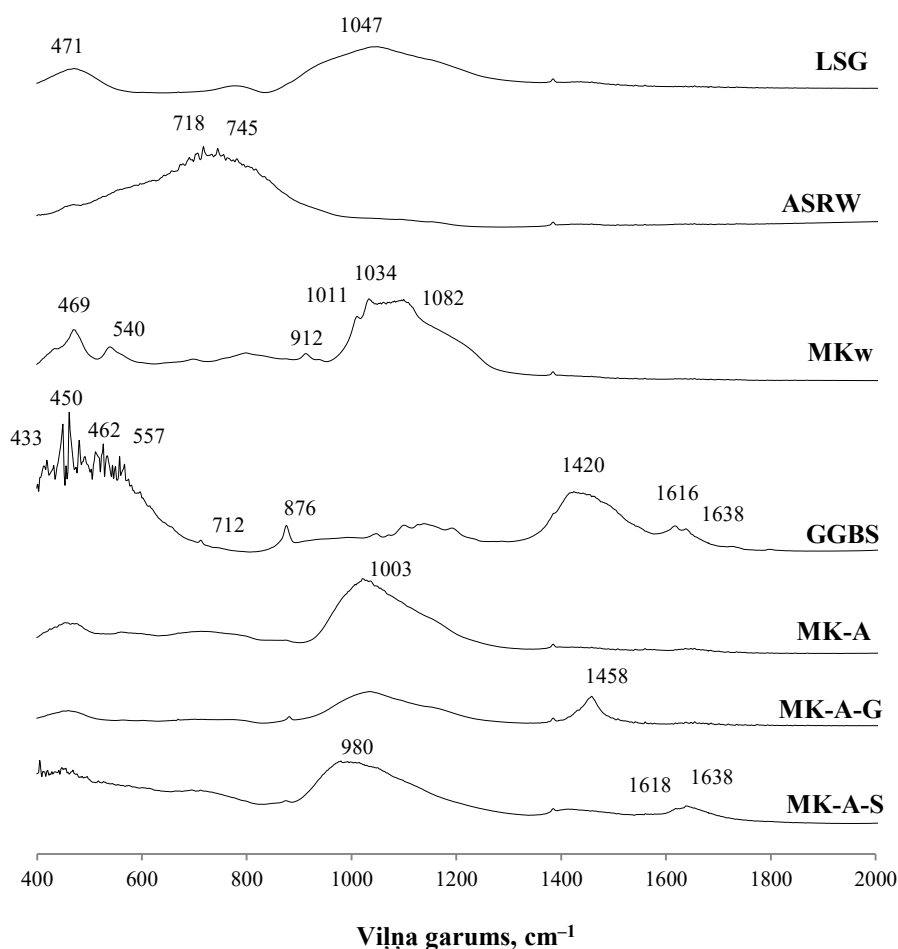
Visu pētīto paraugu *XRD* difrakcijas ainās konstatētais pacēlums (starp 20° un 30° 2θ) demonstrē jaunu amorfu fāžu rašanos, kas parasti tiek aprakstītas kā alumosilikāta gēls, kas veidojas izejvielu sastāvā esošo amorfo savienojumu polimerizācijas procesā (3.2. att.).



3.2. att. *XRD* difrakcijas ainās 28 dienas veciem sārnu aktivizētiem materiāliem (*AAM*).

Amorfai fāzei raksturīgais pacēlums nedaudz nobīdas uz 40° 2θ pusi paraugiem, kuru izgatavošanai izmantota *GGBS* piedeva. Vienīgā kristāliskā fāze, kas tika identificēta paraugos MK-A un MK-A-G, ir kvarcs (SiO_2). Savukārt MK-A-S satur tādus kristāliskos savienojumus kā ZnO , CaCO_3 , ZnFe_2O_4 .

AAM paraugiem tika veikta *FTIR* analīze, un tā salīdzināta ar *FTIR* spektriem, kas iegūti no izejmateriāliem (3.3. att.). Sārnu aktivizācijas procesa laikā rodas jauni savienojumi, kurus raksturo noteikta garuma viļņu vibrācijas: vibrāciju spektrs ar maksimumu pie 1082 cm^{-1} (raksturīgs MKw), pie viļņu garumiem 1003 cm^{-1} (MK-A), 1013 cm^{-1} (MK-A-G) un 983 cm^{-1} (MK-A-S). Tas norāda uz izejvielu pārveidošanos sārnu aktivizācijas procesā. Absorbcijas pīķi, kas konstatēti izejvielās diapazonā no 433 cm^{-1} līdz 475 cm^{-1} , izzūd vai kļūst mazāk izteikti pēc sārnu aktivizācijas.



3.3. att. FTIR spektri izmantotajiem materiāliem un 28 dienas veciem sārnu aktivizētiem materiāliem (AAM).

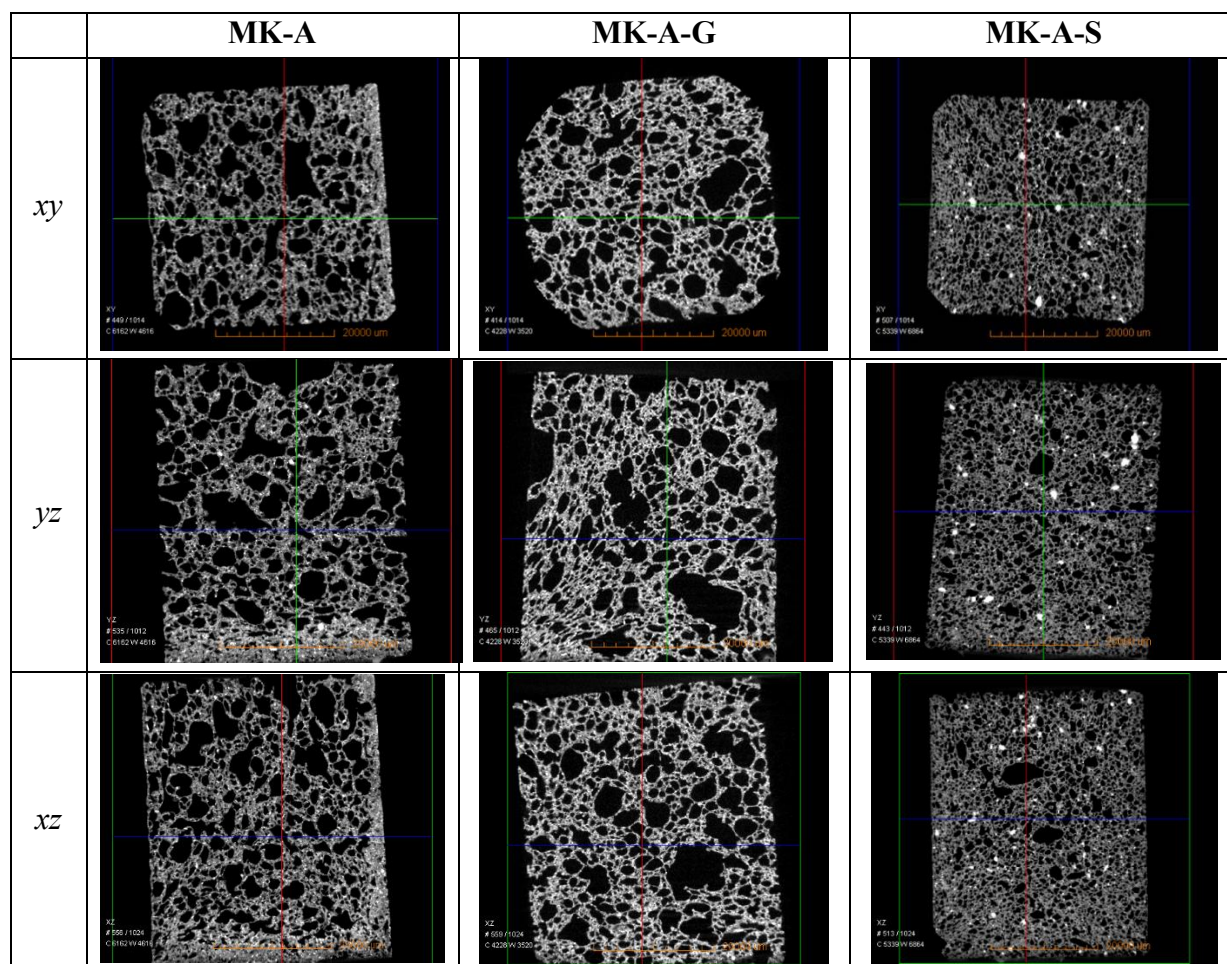
Pievienotās GGBS un LSG piedevas būtiski ietekmē AAM poru struktūras veidošanās procesu un porainību, kā arī to mehāniskās un fizikālās īpašības. Atbilstoši veiktajiem poru sistēmas pētījumiem var secināt, ka materiāla stiprību var nedaudz paaugstināt, ja AAM satur stiklveida fāzi, kas veidojas, materiāla izejvielu kompozīcijai pievienojot stikla piedevu (paraugi MK-A-G). GGBS piedeva būtiski paaugstina AAM mehāniskās īpašības (lieces pretestību 4,5 reizes, spiedes pretestību – 2 reizes), bet stikla piedeva – lieces pretestību paaugstina 1,5 reizes spiedes pretestību – 1,2 reizes salīdzinot ar paraugu bez piedevām MK-A (3.2. tabula).

Paaugstināta atvērta porainība ir saistīta ar materiāla poru struktūras veidošanās īpatnībām: gāzu un brīvā ūdens iztvaikošanu javas saistīšanās laikā paaugstinātas temperatūras apstākļos (eksotermiskā reakcija). Tas arī izskaidro to, ka iegūto AAM ūdensuzsūce ir ļoti augsta. MK-A paraugiem ir lielākā ūdensuzsūce (77 %) ar salīdzinoši viszemāko atvērto porainību (27 tilp. %). To var izskaidrot ar to, ka poru sienīgas ir ļoti porainas un sastāv no daudz mazām mikroporām, līdz ar to ūdens var iekļūt arī lielāko poru porainajās sienīgās. MK-A-G un MK-A-S atvērto poru īpatsvars ir mazāks, kas, iespējams, izskaidrojams ar piedevu ietekmi uz poru struktūras veidošanās procesiem (3.2. tabula).

Fizikālās un mehāniskās īpašības AAM

Sastāvs	Blīvums, kg/m ³	Ūdens- uzsūce, W _m , %	Atvērtā porainība, %	Kopējā porainība (ASTM C188), %	Spiedes stiprība f _c , MPa	Lieces stiprība f _m , MPa	Porainība (Micro- XCT), %
MK-A	380 ± 12	77 ± 5	27 ± 2	86 ± 2	1,1 ± 0,2	0,2 ± 0,1	53
MK-A-G	420 ± 15	68 ± 3	30 ± 3	84 ± 2	1,4 ± 0,2	0,3 ± 0,1	53
MK-A-S	470 ± 13	63 ± 2	30 ± 2	83 ± 2	2,0 ± 0,2	0,9 ± 0,1	41

Ar *Avizo Fire 3D* attēla analīzes programmu tika veikta trīsdimensionāla poru struktūras rekonstrukcija paraugiem MK-A, MK-A-G un MK-A-S, kā arī tika noteikta kopējā materiāla porainība (3.2. tabula un 3.4. att.) un poru izmēru sadalījums paraugos.

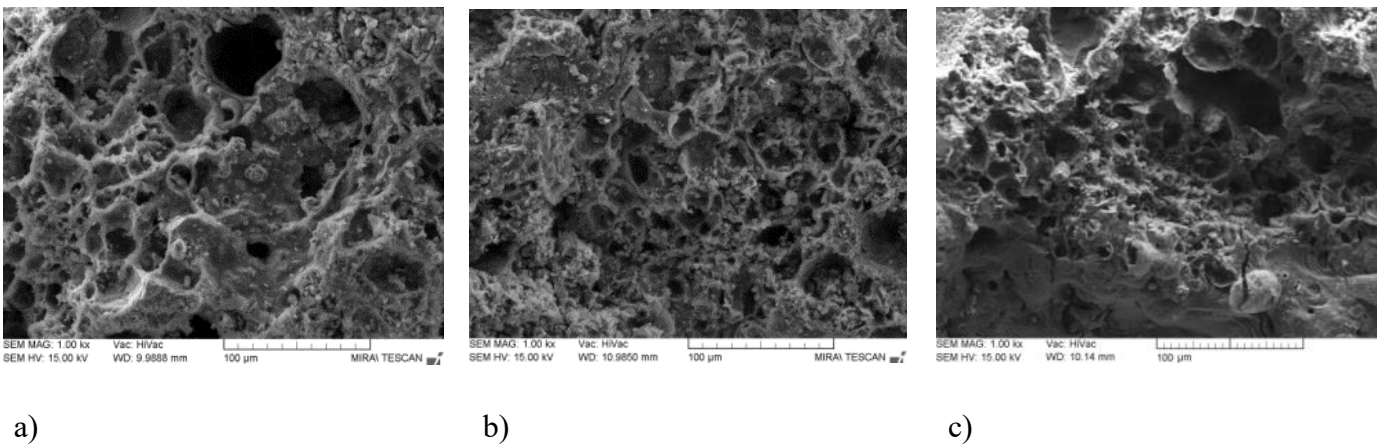


3.4. att. Mikrodatorotomogrāfijas *Avizo Fire 3D* attēli paraugiem MK-A, MK-A-G un MK-A-S.

Tika konstatēts, ka *AAM* poru struktūras pētījumos iegūtie rezultāti var būtiski atšķirties atkarībā no izvēlētās pētīšanas metodes. Atšķirīgie kopējās porainības rezultāti pētītajiem paraugiem, kas noteikti pēc *ASTM C188* un rentgenstaru mikrodatorotomogrāfijas metodes, ir

izskaidrojami ar to, ka izmantotās rentgenstaru mikrodatorotomogrāfijas metodes izšķirtspēja ir lielāka par $48\ \mu\text{m}$, bet materiāla struktūrā atbilstoši SEM pētījumiem (3.5. att.) var konstatēt ievērojamu poru daudzumu, kuru izmēri ir mazāki par $48\ \mu\text{m}$. Tādēļ iegūtos porainības rezultātus ar *Avizo Fire 3D* programmu var attiecināt uz makroporām ($> 48\ \mu\text{m}$), savukārt starpību starp kopējo porainību, kas noteikta pēc *ASTM C188*, un porainību, kas noteikta ar *Avizo Fire 3D*, var uzskatīt par porainību, ko veido arī mikro un kapilārās poras.

Šajā pētījumā izmantotās metodes pierāda to, ka, lai iegūtu pilnvērtīgu viedokli par materiālu fizikālajām, mehāniskajām un karstumturības īpašībām, ir nepieciešams izmantot dažādas metodes, kas viena otru papildina un pamato.



3.5. att. SEM mikrofotogrāfijas sārnu aktivizētajiem materiāliem (AAM): (a) MK-A; (b) MK-A-G; (c) MK-A-S, palielinājums $1000\times$.

Pēc paraugu termiskās apstrādes $800\ ^\circ\text{C}$ temperatūrā konstatējamas šādas izmaiņas (3.3. tabula): visiem paraugiem palielinās atvertā porainība (līdz 36 %) un ūdensuzsūce (līdz 84 %). Pēc paraugu termiskās apstrādes $800\ ^\circ\text{C}$ temperatūrā veidojas mikroplaisas, kas negatīvi ietekmē materiāla mehāniskās īpašības.

3.3. tabula

Fizikālās un mehāniskās īpašības $800\ ^\circ\text{C}$ grādos termiski apstrādātiem AAM

Sastāvs	Blīvums, kg/m^3	Ūdensuzsūce, $W_m, \%$	Atvērtā porainība, $\%$	Kopējā porainība (<i>ASTM C188</i>), $\%$	Spiedes stiprība f_c, MPa	Lieces stiprība f_m, MPa
MK-A	370 ± 11	85 ± 6	41 ± 3	92 ± 2	$0,56 \pm 0,1$	$0,1 \pm 0$
MK-A-G	406 ± 10	74 ± 4	33 ± 2	89 ± 3	$0,72 \pm 0,1$	$0,1 \pm 0$
MK-A-S	453 ± 12	66 ± 2	36 ± 2	84 ± 2	$0,9 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,1$

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

Atbilstoši iepriekš veiktajiem pētījumiem konstatēts, ka *GGBS* piedeva būtiski paaugstina *AAM* mehāniskās īpašības (lieces pretestību – 4,5 reizes, spiedes pretestību – 2 reizes), bet stikla piedeva – lieces pretestību paaugstina 1,5 reizes spiedes pretestību – 1,2 reizes. Tomēr *GGBS* turpmākiem pētījumiem netika izmantots, jo sārnu aktivizācijas procesa laikā izdalījās savienojumi, kas var nelabvēlīgi ietekmēt cilvēka veselību.

Šajā promocijas darba daļā veikti pētījumi par stikla piedevas un kvarca pildvielas ietekmi uz MKw saturošu sārnu aktivizētu materiālu (*AAM*) un sārnu aktivizētu alumosilikātu kompozītmateriālu (*ASC*) karstumturību. Pētījums iedalīts divās daļās: pirmā daļa saistīta ar *AAM* karstumturības pētījumiem atkarībā no *LSG* piedevas daudzuma kompozīcijas sastāvā, otrajā daļā novērtēta kvarca pildvielas daudzuma ietekme uz *ASC* karstumturību.

Lai gan kvarca pildvielu īsti nevar uzskatīt par karstumturīgu pildvielu, zinātniskajā literatūrā ir aprakstīti pētījumi, kas pierāda to, ka kvarca pildviela var paaugstināt sārnu aktivizēto materiālu noturību paaugstinātās temperatūras apstākļos.

Par pētījuma lietderību liecina zinātnieka *Kamesu* pētniecības darbs par kvarca pildvielu pozitīvo ietekmi uz sārnu aktivizētu materiālu karstumturību. *Kamesu et al.* izgatavoja *AAM* uz metakaolīna bāzes, aktivizējot tos ar KOH šķīdumu un kā pildvielu izmantojot smalkās kvarca smiltis (no 100 μm līdz 1 mm) vai α-alumīnija oksīdu (no 0,1 μm līdz 100 μm) un izvērtēja šo materiālu karstumturības īpašības.⁴³

Pētījumā izmantoto *AAM* un *ASC* sastāvi doti 3.4. tabulā.

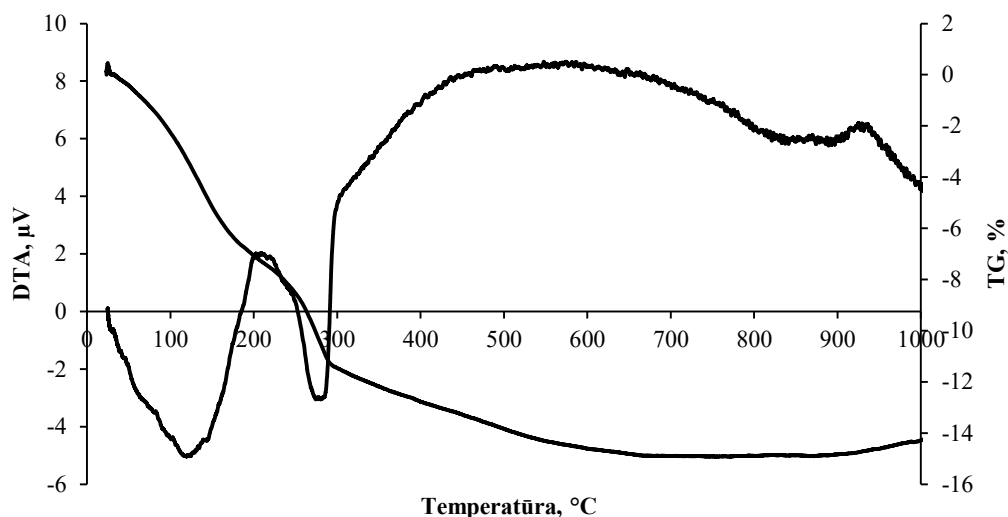
3.4. tabula

AAM un ASC sastāvi, masas attiecības (%)

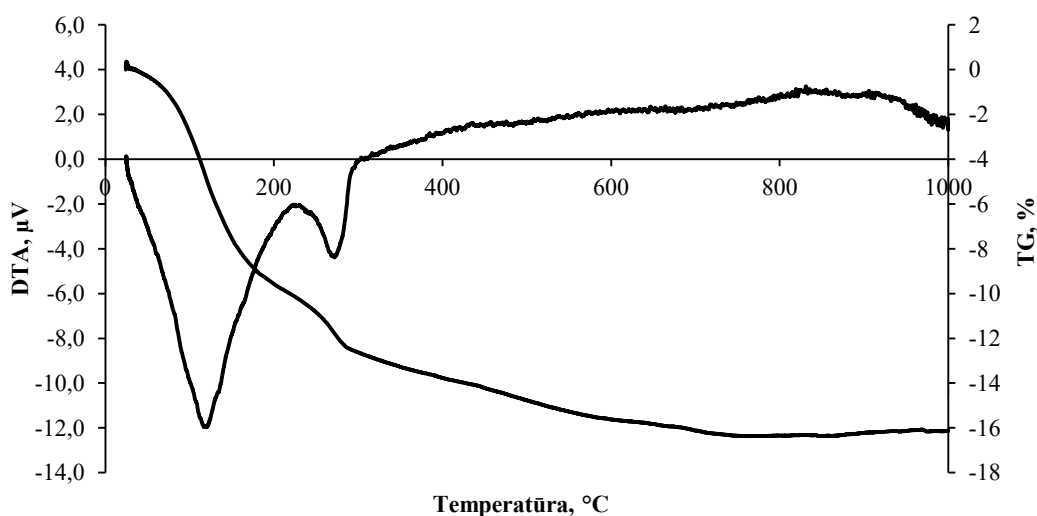
Sastāvi	MKw	ASRW	LSG	Q	Cietvielu sastāvdaļu un nātrija silikāta šķīduma attiecība
A10-A1-G0	1	1	0	0	0,7
A10-A1-G0.5	1	1	0,5	0	0,7
A10-A1-G1	1	1	1	0	0,7
A10-A1-G0-Q3	1	1	0	3	0,7
A10-A1-G0-Q5	1	1	0	5	0,7
A10-A1-G1-Q3	1	1	1	3	0,7
A10-A1-G1-Q5	1	1	1	5	0,7

Paraugiem ar stikla piedevu (A10-A1-G1) un bez stikla piedevas (A10-A1-G0) tika veikti *DTA* un *TG* testi, lai konstatētu dimensiju izmaiņas karsēšanas procesa laikā (3.6., 3.7. att.). Endotermisks efekts, kas tiek konstatēts karsēšanas sākotnējā posmā ar maksimumu 110 °C temperatūrā, tiek izskaidrots ar mehāniski saistītā ūdens iztvaikošanu no materiāla struktūras

un alumosilikāta gēla ($\text{Si}(\text{OH})_4$) dehidratizēšanos. Temperatūras intervālā no 90 °C līdz 130 °C no nātrija hidroksīda šķīduma intensīvi izdalās ūdens, kas tika izmantots kā aktivizācijas šķīdums *AAM* iegūšanai. *TG* līkne apstiprina 3.5. tabulā atspoguļotos rezultātus, iegūtus ar *HTOM*, ka pētītajiem paraugiem masas samazinājums neatkarīgi no maksimālās karsēšanas temperatūras nepārsniedz 15 %.



3.6. att. *AAM* paraugu A10-A1-G0 *DTA* un *TG* termogrammas.



3.7. att. *AAM* paraugu A10-A1-G1 *DTA* un *TG* termogrammas.

Saskaņā ar *XRD* difrakcijas ainu *ASRW* sastāvā ir konstatēts gan alumīnija hidroksīds, gan alumīnija nitrīts, kas, reaģējot ar ūdens tvaikiem temperatūras intervālā no 120 °C līdz 150 °C, var veidot $\text{Al}(\text{OH})_3$ un NH_3 . Endotermisks efekts, kas ir konstatēts temperatūras intervālā 220 °C līdz 280 °C tiek saistīts ar $\text{Al}(\text{OH})_3$ sadalīšanos (3.6., 3.7. att.). Endotermiskā efekta intensitāte ir atkarīga no *ASRW* proporcionālā daudzuma katrā no pētītajām kompozīcijām.

Paraugā A10-A1-G0 proporcionāli vairāk ir MKw, tāpēc arī 3.6. att. ir konstatējams proporcionāli izteiktāks eksotermisks efekts (temperatūras intervālā no 300 °C līdz 800 °C), kas saistīts ar alumosilikāta gēla pārstrukturizēšanos. Alumosilikāta gēls veidojas sārnu aktivizācijas rezultātā, reaģējot aktivizācijas šķīdumam ar MKw sastāvā esošajiem amorfajiem savienojumiem.

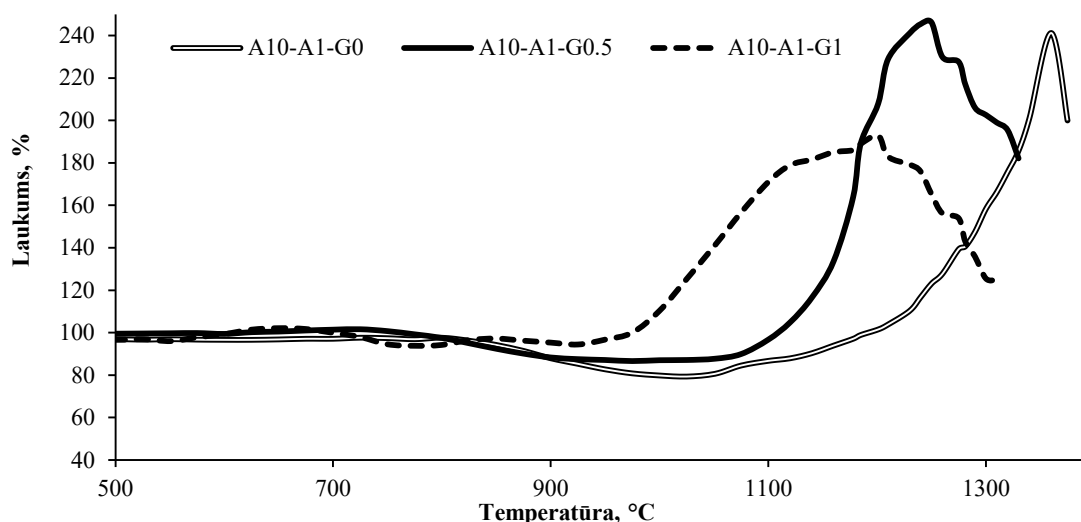
Abi eksotermiskie efekti, kas ir konstatējami temperatūras intervālā no 800 °C līdz 900 °C, raksturo jaunu minerālu rašanos. Iespējams, ka 800 °C temperatūrā daļa no Al(OH)₃ un metāliskais Al reaģē ar NaOH un veido jaunus minerālus, piemēram, NaAlOH₄, bet 900 °C temperatūrā – albītu (Na₂O·Al₂O₃·6SiO₂). Nelielais endotermiskais efekts 573 °C temperatūrā tiek saistīts ar kvarca modifikācijas maiņu no α- SiO₂ uz β- SiO₂.

3.5. tabula

AAM sastāvi un to fizikālās īpašības pirms un pēc termiskās apstrādes

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

Analizējot *HTOM* rezultātus un salīdzinot sastāvus ar un bez stikla piedevas (*AAM* sastāvi), tika secināts, ka stikls veicina palielinātu materiāla rukumu jau salīdzinoši zemākās temperatūrās, līdz ar to samazinot materiāla “darba temperatūru” līdz 600 °C grādiem (3.8. att. un 3.6. tabula).



3.8. att. Augsttemperatūras mikroskopijas līknes: relatīvā laukuma izmaiņas *AAM* karsēšanas laikā.

3.6. tabula

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

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

* “+” novērojama parauga uzpūšanās.

Lai mazinātu stikla piedevas negatīvo ietekmi paaugstinātās temperatūras apstākļos, sastāviem tika pievienotas kvarca pildvielas (Q) 3 un 5 daļu apmērā (3.7. tabula). Tika iegūti *ASC* paraugi ar blīvumu robežās no 540 kg/m³ līdz 560 kg/m³, kopējā porainība robežās no 70 % līdz 78 %. Augstāka mehāniskā stiprība ir konstatēta paraugiem ar stikla piedevu un kvarca pildvielu: A10-A1-G1-Q3 spiedes stiprība – 1,8 MPa, lieces stiprība – 0,9 MPa, bet A10-A1-G1-Q5 sastāvam: spiedes stiprība – 1,7 MPa un lieces stiprība – 0,7 MPa. Viszemākos mehāniskos rādītājus uzrādīja paraugi A10-A1-G0-Q5 (bez stikla piedevas un ar vislielāko kvarca pildvielas daudzumu): spiedes stiprība – 1,4 MPa un lieces stiprība – 0,5 MPa.

Fizikālās un mehāniskās īpašības ASC

Sastāvs	Blīvums, kg/m ³	Ūdensuzsūce, W_m , %	Atvērtā porainība, %	Kopējā porainība, %	Spiedes stiprība f_c , MPa	Lieces stiprība f_m , MPa
A10-A1-G0-Q3	550 ± 12	52,5 ± 2,8	30,9 ± 2,2	75,9 ± 0,6	1,6 ± 0,1	0,70 ± 0,14
A10-A1-G0-Q5	550 ± 10	56,3 ± 2,3	32,3 ± 1,9	78,3 ± 0,8	1,4 ± 0,1	0,50 ± 0,12
A10-A1-G1-Q3	560 ± 14	48,5 ± 3,0	27,6 ± 2,0	69,8 ± 0,4	1,8 ± 0,1	0,90 ± 0,20
A10-A1-G1-Q5	540 ± 11	50,9 ± 2,4	29,8 ± 2,1	72,4 ± 0,5	1,7 ± 0,1	0,70 ± 0,15

Pēc paraugu termiskās apstrādes 800 °C tika novērots, ka paraugiem ar palielinātu kvarca pildvielas un stikla piedevas daudzumu paaugstinātās temperatūrās (līdz 800 °C) notiek saķepšana, kas pazemina paraugu ūdensuzsūci un samazina atvērtu porainību (3.8. tabula), savukārt mehāniskās īpašības ievērojami uzlabojas: spiedes stiprība A10-A1-G1-Q3 paraugam pieauga no 1,8 MPa līdz 2,3 MPa, lieces stiprība – no 0,9 MPa līdz 1,7 MPa, savukārt A10-A1-G1-Q5 paraugam – spiedes stiprība no 1,7 MPa līdz 1,95 MPa, lieces stiprība – no 0,7 MPa līdz 1,2 MPa.

Fizikālās un mehāniskās īpašības 800 °C termiski apstrādātiem ASC

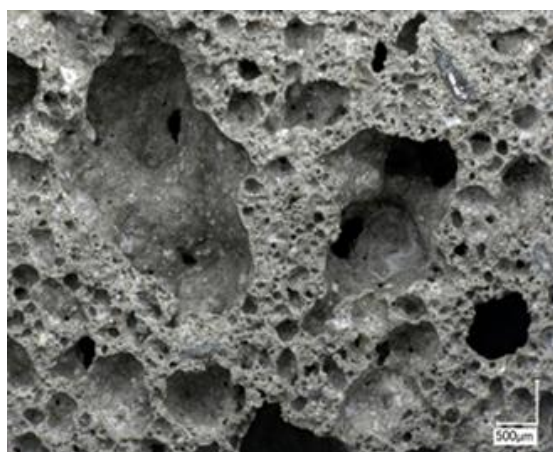
Sastāvs	Blīvums, kg/m ³	Ūdensuzsūce, W_m , %	Atvērtā porainība, %	Kopējā porainība, %	Spiedes stiprība f_c , MPa	Lieces stiprība f_m , MPa
A10-A1-G0-Q3	530 ± 14	89 ± 2,0	49 ± 2,2	79 ± 1,0	0,7 ± 0,1	0,2 ± 0
A10-A1-G0-Q5	520 ± 9	31 ± 1,9	35 ± 2,1	68 ± 0,9	1,8 ± 0,1	1,5 ± 0,1
A10-A1-G1-Q3	540 ± 13	19 ±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

Analizējot ar *HTOM* metodi iegūtos datus, ASC ar kvarca pildvielām blīvums pēc termiskās apstrādes no 800 °C līdz 1100 °C temperatūrā ir no 540 kg/m³ līdz 560 kg/m³ (3.9. tabula). Paraugu masas zudumi pēc termiskās apstrādes sasniedz no 8 % līdz 28 %.

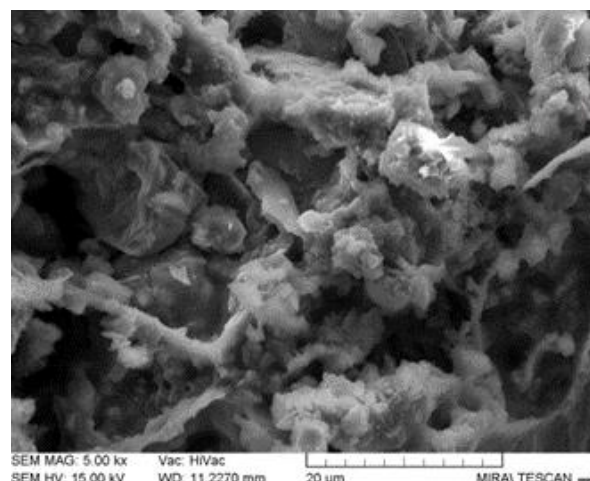
ASC sastāvi un to fizikālās īpašības pirms un pēc termiskās apstrādes

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

Mikrostruktūra (3.9. att.) 1000 °C termiski apstrādātam ASC izskatās amorfa un viendabīga.



a)

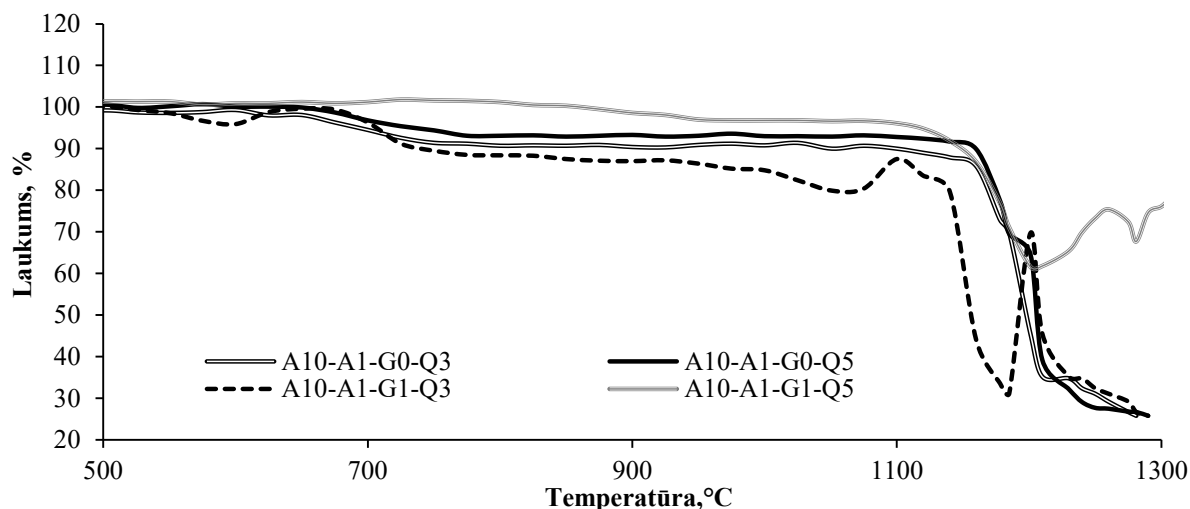


b)

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

Iepriekšējie pētījumi liecina, ka Q ierobežo ASC tilpuma palielināšanos temperatūrā virs 1000 °C, tāpēc augsttemperatūras mikroskopijas pārbaudes tika veiktas paraugiem A10-A1-G0-Q3, A10-A1-G1-Q3, A10-A1-G0-Q5 un A10-A1-G1-Q5 (3.10. att.).

Tika secināts, ka stikla piedeva paaugstina *AAM* (veidotu uz metakaolīna bāzes) mehāniskās īpašības, taču negatīvi ietekmē karstumturības īpašības, savukārt kvarca pildvielu pievienošana – samazina stikla piedevas negatīvo ietekmi uz karstumturības īpašībām.



3.10. att. Augsttemperatūras mikroskopijas līknes: relatīvā laukuma izmaiņas *ASC* karsēšanas laikā.

Var secināt, ka maksimālā darba temperatūra A10-A1-G0-Q3 un A10-A1-G0-Q5 ir 600 °C (3.10. tabula).

3.10. tabula

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

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

* “+” novērojama parauga uzpūšanās.

3.3. Poraini alumosilikātu kompozītmateriāli, kas iegūti uz šamota bāzes: pildvielu ietekme uz karstumturības īpašībām

Pēc iepriekšējās nodaļās veiktajiem pētījumiem tika secināts, ka stikla piedeva sastāvā paaugstina *AAM* (veidotu uz MKw bāzes) mehāniskās īpašības, taču negatīvi ietekmē

karstumturības īpašības. Savukārt kvarca pildvielu pievienošana *ASC* sastāvā mazina stikla piedevas negatīvo ietekmi uz karstumturības īpašībām. Šī iemesla dēļ tika meklēti jauni risinājumi, lai paaugstinātu sārnu aktivizēto kompozītmateriālu karstumturības īpašības līdz 1000 °C. Atbilstoši iepriekš veiktajiem pētījumiem un literatūras analīzei tika pieņemts lēmums sārnu aktivizēto alumosilikātu kompozītmateriālu (*ASC*) izgatavošanai izmantoto MKw aizstāt ar šamotu (Sh), jo tam ir augsts kristāliskā mullīta saturs, kas ir stabils karsēšanas laikā paaugstinātās temperatūras apstākļos.

Šamots tiek iegūts, apdedzinot kaolīna mālus rotācijas krāsnīs 1350 °C temperatūrā. Šamotu izmanto ugunsizturīgu materiālu ražošanā. Lai gan šamots satur arī kvarca fāzi, mullīts, reaģējot ar sārmiem, veido albītu un anortītu, kas ir stabili savienojumi augstās temperatūrās un padara materiālu izturīgāku, tādā veidā kompensējot kvarca negatīvo ietekmi.⁴⁴

Rovnanik savos pētījumos ir pierādījis, ka viens no termiskā rukuma samazināšanas veidiem ir izmantot augstās temperatūrās stabilas pildvielas (piemēram, šamotu, sasmalcinātu porcelānu vai korierītu), ko iegūst augstā temperatūrā un kurām ir zems izplešanās koeficients. Šādas pildvielas var tikt lietotas līdz pat 1200 °C.⁴⁵

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

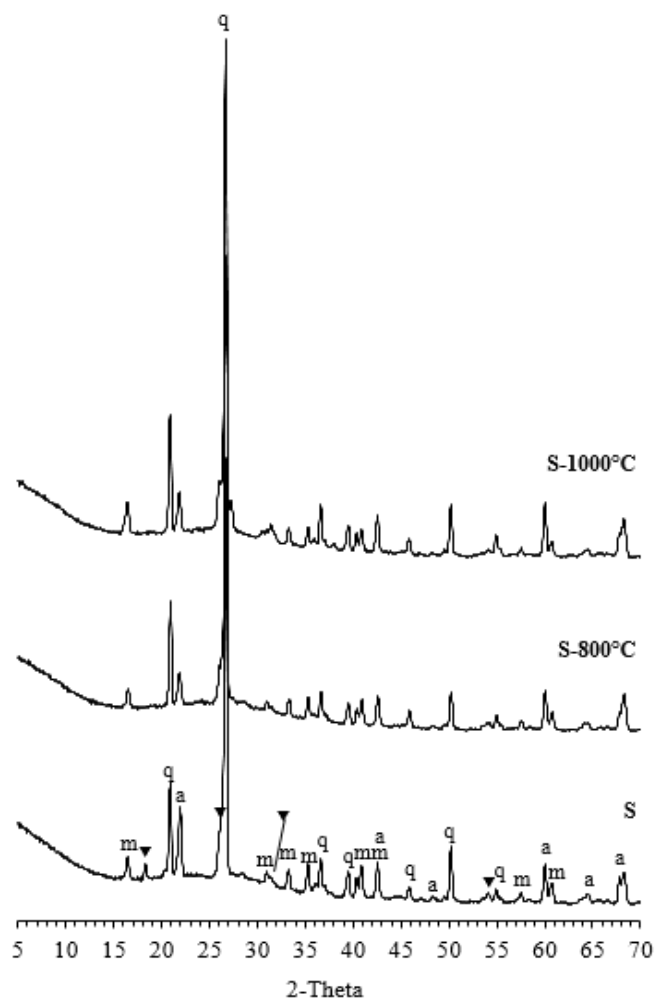
Izgatavoto *ASC* paraugu sastāvi doti 3.11. tabulā.

3.11. tabula

Sārnu aktivizēto kompozītmateriālu (*ASC*) sastāvi – sauso izejvielu attiecības (masas %)

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

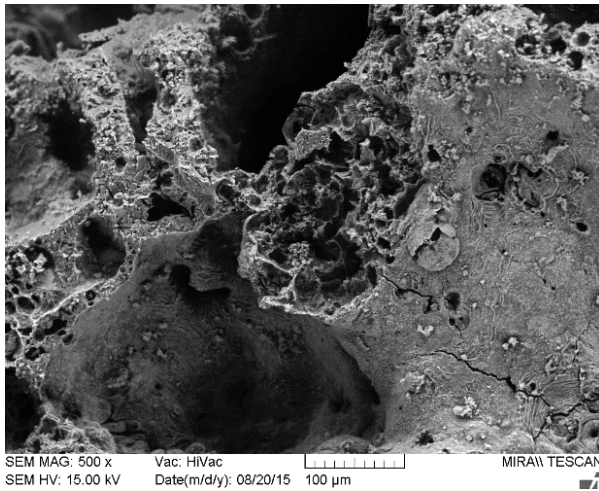
Izmantojot *XRD* metodi, tika noteiktas mineraloģiskā sastāva izmaiņas, kas rodas pēc *ASC* (izgatavots uz Sh bāzes) termiskās apstrādes 800 °C un 1000 °C temperatūrās (3.11. att.).



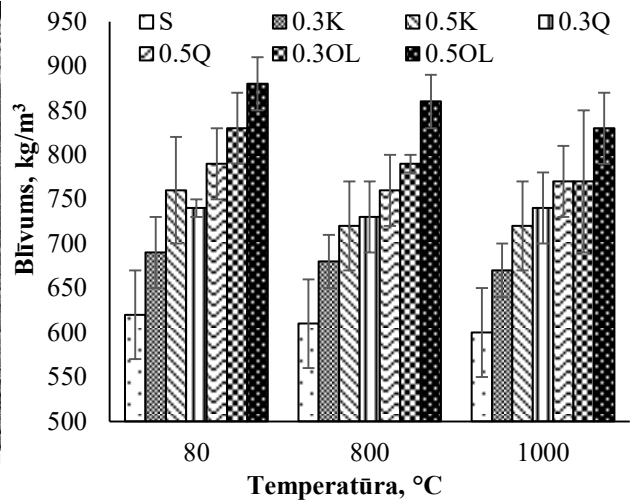
3.11. att. *XRD* difrakcijas ainas S paraugam (izgatavots uz šamota bāzes) pēc termiskās apstrādes dažādās temperatūrās. q – kvarcs, m – mullīts, a – korunds, c – kristobalīts, ▼ – analcīms.

XRD difrakcijas ainas uzrāda (3.11. att.), ka S paraugiem pēc cietināšanas 80 °C temperatūrā tiek identificētas tādas fāzes kā mullīts ($\text{Al}_{4,56}\text{Si}_{1,44}\text{O}_{9,72}$), kvarcs (SiO_2), korunds (Al_2O_3), analcīms ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$) un kristobalīts (SiO_2). Pēc paraugu termiskās apstrādes 800 un 1000°C temperatūrā joprojām tika konstatēti sākotnēji 80 °C temperatūrā noteiktie minerāli. Iegūtie rezultāti apliecina to, ka paaugstinātas temperatūras apstākļos uz šamota bāzes izgatavotos sārnu aktivizētos materiālos veidojas augstās temperatūrās noturīgas kristāliskās fāzes, kas būtiski var uzlabot iegūtā materiālu karstumturību.

Pēc SEM uzņemtajām mikrofotogrāfijām (3.12. att.) tika secināts, ka visu *ASC* mikrostruktūra ir līdzīga un to neietekmē pievienotās pildvielas veids un daudzums. Galvenais noteicošais faktors porainas struktūras izveidē ir *ASRW* daudzumam.

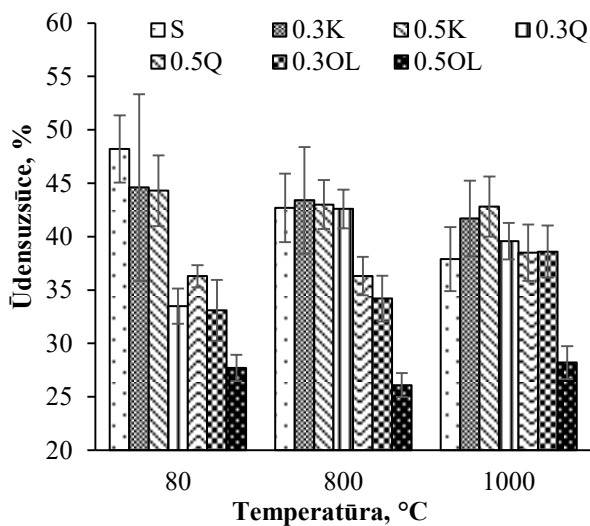


3.12. att. 0,3Q sastāva mikrostruktūra.

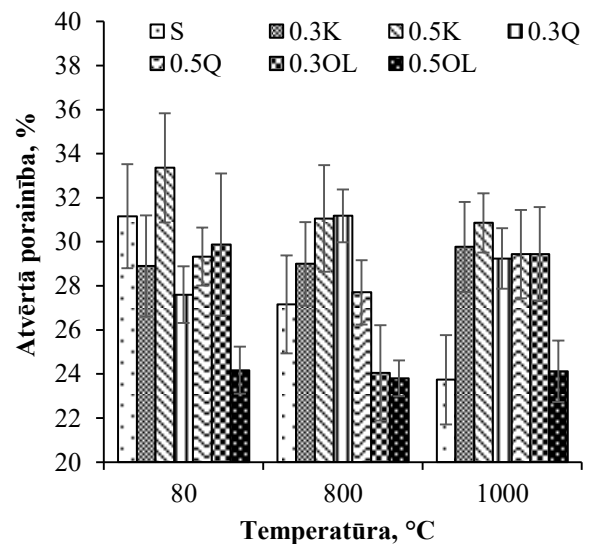


3.13. att. AAM materiālu blīvums.

Analizējot pildvielu ietekmi uz fizikālajām īpašībām, tika secināts, ka nozīmīga loma ir izmantoto pildvielu blīvumam un granulometriskajam sastāvam. Smalkākā frakcija nodrošina zemāku blīvumu un lielāku javas viskozitāti (piemēram, sastāviem ar K26), savukārt rupjākās pildvielas (piemēram, olivīna smiltis) veicina zemāku javas viskozitāti un augstāku ASC blīvumu. Rezultāti liecina, ka ASC ar OL, Q un K26 pildvielām blīvums ir no 600 kg/m³ līdz 880 kg/m³ (3.13. att.). Paraugam S (references sastāvam) ir vismazākais blīvums – no 600 kg/m³ līdz 620 kg/m³ un vislielākā ūdensuzsūce no 37,9 % līdz 48,2 %. Savukārt paraugam 0,5OL ir visaugstākais blīvums (no 830 kg/m³ līdz 880 kg/m³) un viszemākā ūdensuzsūce (robežās no 26,1 % līdz 28,2 %) (3.14. att.). Pēc termiskās apstrādes 800 °C un 1000 °C temperatūrā visu paraugu blīvums samazinājās, tas ir izskaidrojams ar kristālisko fāžu maiņām un jaunu savienojumu veidošanos.



3.14. att. Ūdensuzsūce pēc masas, %.



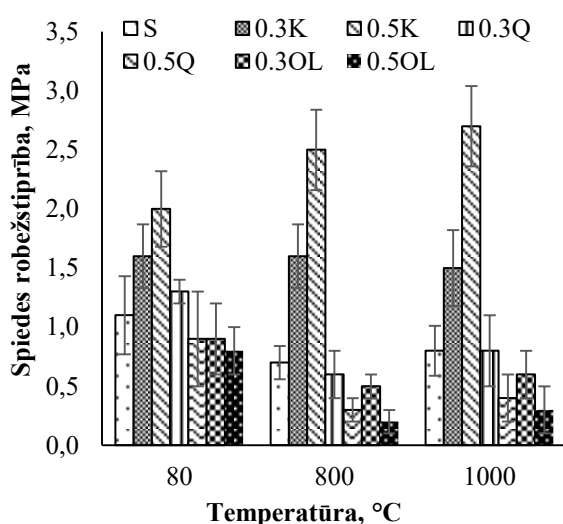
3.15. att. Atvērtā porainība, %.

Paraugu termiskā apstrāde 800 °C un 1000 °C temperatūrā ietekmē paraugu atvērto porainību (3.15. att.), un tika novērotas divas likumsakarības: 1) paraugu termiskā apstrāde augstās temperatūrās samazināja atvērto porainību, kas varētu būt saistīts ar faktu, ka vaļējās poras sākotnēji bija daļēji piepildītas ar produktiem, kuru kušanas temperatūra ir zem 1000 °C; materiāla iekšējā struktūrā notika poru sienīņu saķepšana un sablīvēšanās; 2) termiskā apstrāde palielināja atvērto porainību (paraugiem, kuru sastāvā ir Q un OL), tas varētu tikt saistīts ar pildvielas polimorfo pāreju no vienas fāzes citā – fāzēm mainoties, palielinās tilpums, materiālā rodas mikroplaisas, kas rezultējas lielākā atvērtajā porainībā.

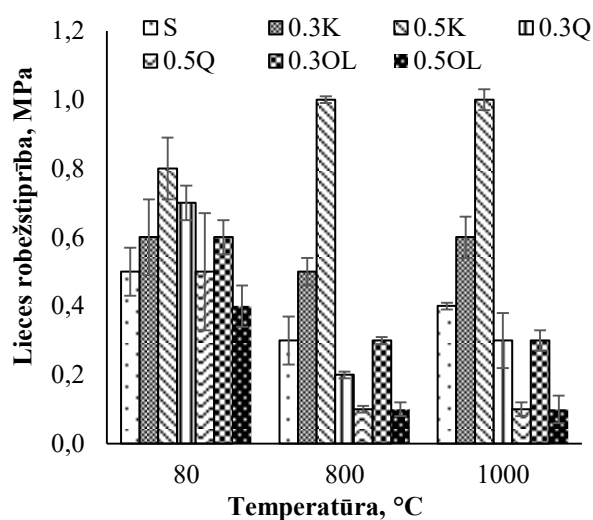
Tiek secināts, ka paraugu atvērta porainība pēc termiskās apstrādes 800 °C un 1000 °C temperatūrās ir atkarīga no paraugu ķīmiskā un mineraloģiskā sastāva: paraugiem ar lielāku Al₂O₃ saturu (S un 0,5K) termiskās apstrādes rezultātā samazinājās atvērta porainība, materiāla iekšējā struktūrā notika poru sienīņu saķepšana un sablīvēšanās. Savukārt paraugiem ar lielāku SiO₂ saturu kompozīcijā (0,5Q un 0,3OL) termiskās apstrādes rezultātā palielinājās atvērta porainība, jo notika SiO₂ fāžu pārejas.

Viens no noteicošajiem faktoriem, kas ietekmē ASC mehāniskās īpašības, ir Al daudzums sastāvu kompozīcijās. Paaugstināts Al saturs (nodrošina K26 piedeva) sastāvā uzlabo paraugu mehāniskās īpašības. Izgatavoto paraugu spiedes stiprība ir robežās no 0,8 MPa līdz 2,0 MPa (3.16. att.), bet pēc to izkarsēšanas spiedes stiprība palielinājās līdz 2,7 Mpa, lieces stiprība – līdz 1,0 MPa (3.17. att.). ASC stiprības īpašības ar K26 piedevu saglabājās nemainīgas arī pēc termiskās apstrādes 1000 °C temperatūrā. Pārējos paraugos mehāniskā stiprība samazinājās

(3.16., 3.17. att.). Temperatūras ietekmē ASC mikrostruktūra var tikt mainīta vai veidoties mikroplaisas pildvielu izplešanās, ceolīta kristālu kušanas un to pārveidošanās procesu dēļ.



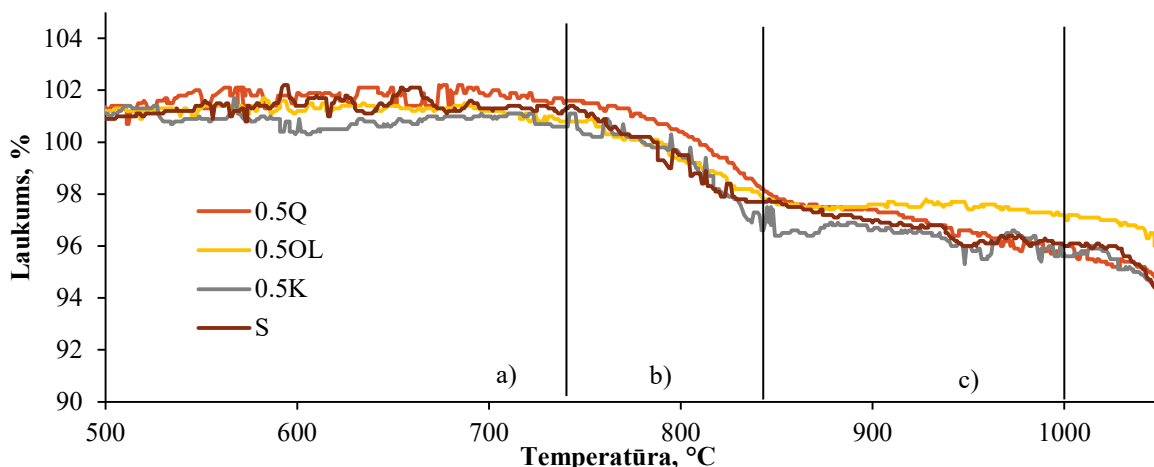
3.16. att. Spiedes stiprības rezultāti.



3.17. att. Lieces stiprības rezultāti.

Iegūtie HTOM rezultāti visiem paraugiem ir diezgan līdzīgi, un tika secināts, ka šajā pētījumā izmantotās pildvielas (kvarca, olivīna smiltis un K26) būtiski neietekmē materiāla rukumu līdz 1000 °C temperatūrai vai arī izmaiņas notiek mazajās iekšējās porās, kas neietekmē parauga kopējo rukumu (3.18. att.). Visu sastāvu ASC ir novērojamas līdzīgas

tendences – intervālā no 750 °C līdz 1000 °C paraugu maksimālais rukums nepārsniedz 4 %. Lai gan olivīna un kvarca pildvielu vai ugunsizturīgo ķieģeļu krāsns oderējuma zāģēšanas atlikumu (K26) pildvielu ietekme uz *ASC* karstumturības īpašībām ir līdzvērtīga, par labāko pildvielu tiek uzskatīts K26, jo sastāvam ar K26 pildvielu ir salīdzinoši mazs blīvums, bet ievērojami labākas mehāniskās īpašības (spiedes un lieces stiprība), salīdzinot ar pārējiem sastāviem. Turpmākajos pētījumos tiks padziļināti pētīti *ASC* sastāvi ar K26 pildvielu un tās ietekmi uz karstumturību.



3.18. att. Augsttemperatūras mikroskopijas līknes: *ASC* īpatnējās virsmas laukuma izmaiņas karsēšanas laikā.

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

Atbilstoši iepriekš veiktajiem pētījumiem konstatēts, ka K26 pildviela būtiski paaugstina *ASC* mehāniskās īpašības, salīdzinot ar references sastāvu (tikai aktivizētu šamotu) – pēc termiskās apstrādes 1000 °C lieces pretestība paraugiem ar K26 pildvielu paaugstinājās 2,5 reizes un spiedes pretestība – 3,4 reizes. Līdz ar to turpmākiem pētījumiem tika izvēlēta K26 pildviela, kas paaugstina *ASC* mehāniskās īpašības augsttemperatūras apstākļos, salīdzinot ar citām iepriekšējā nodaļā pētītajām pildvielām.

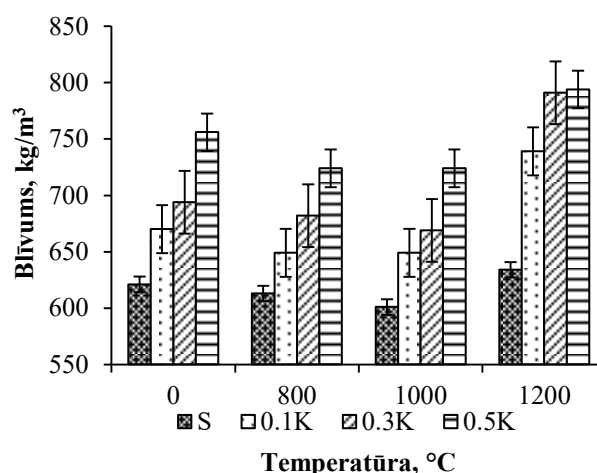
Paraugu izgatavošanai tika sagatavots sauso izejvielu maisījums, kur ugunsizturīgo ķieģeļu krāsns oderējuma zāģēšanas atlikumu (K26) pildviela aizstāja šamotu 10 %, 30 % un 50 % apmērā. No iepriekšējā nodaļā iegūtajiem rezultātiem secināts, ka paaugstinātais Al daudzums K26 pildvielā pozitīvi ietekmē gan materiāla mehāniskās īpašības, gan lietojumu paaugstinātas temperatūras apstākļos. Šajā nodaļā tiks analizētas materiālu fizikālās un mehāniskās īpašības, ar *DTA/TG* noteiktas paraugu dimensiju izmaiņas un masas zudumi, ar *Micro-XCT* aprakstīta *ASC* poru struktūra, ar *XRD* metodi tiks noteikts materiālu mineralogiskais sastāvs un tā izmaiņas pēc paraugu apstrādes paaugstinātā temperatūrā, ar augsttemperatūras mikroskopu (*HTOM*) tiks noteiktas *ASC* dimensiju izmaiņas karsēšanas laikā. *ASC* sastāvi ir doti 3.12. tabulā.

Sārnu aktivizēto alumosilikātu kompozītmateriālu (ASC) sastāvi – sauso izejvielu attiecības (masas %)

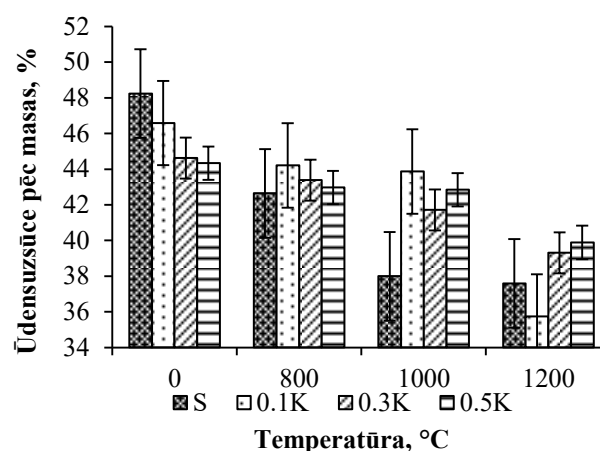
	S	0,1K	0,3K	0,5K
ASRW	10	10	10	10
S	100	90	70	50
K26	0	10	30	50
Cietvielu maisījums pret 6M NaOH, attiecība	0,36	0,34	0,33	0,32

Iegūto ASC blīvums ir robežās no 621 kg/m³ līdz 756 kg/m³. Pieaugot K26 īpatsvaram, materiāla sastāvā palielinās materiāla blīvums. Pēc paraugu termiskās apstrādes 800 °C un 1000 °C materiālu blīvums visiem paraugiem ir samazinājies (3.19. att.).

Ūdensuzsūce ASC mainās atkarībā no procentuālā K26 daudzuma sastāvā, kā arī no termiskās apstrādes temperatūras – var secināt, ka visiem nekarsētajiem paraugiem neatkarīgi no sastāva ir lielāka ūdensuzsūce, salīdzinot ar termiski apstrādātajiem paraugiem (3.20. att.). Ūdensuzsūce nekarsētajiem paraugiem ir robežās no 44,3 līdz 48,2 %. Materiāla atvērtā porainība nekarsētiem paraugiem ir diapazonā no 28,9 % līdz 33,4 %, pēc termiskās apstrādes 800 °C un 1000 °C temperatūrās ir novērojama atvērtās porainības (3.21. att.) un ūdensuzsūces samazināšanās.



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

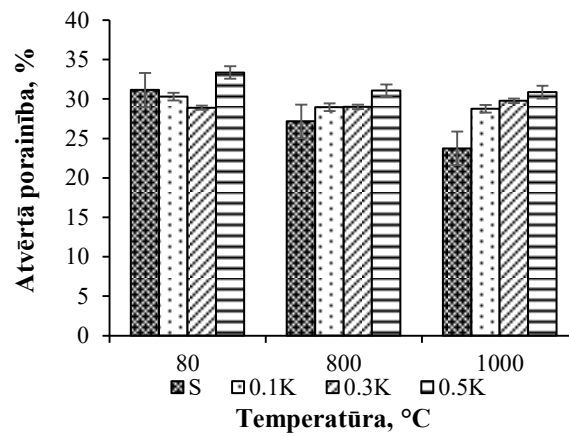


3.20. att. Alumosilikātu kompozītmateriālu ūdensuzsūce atkarībā no materiāla sastāva.

Ar *Micro-XCT* uzņemtajos attēlos var redzēt iegūto paraugu poru struktūru (3.13. tabula). Vislielākais poru īpatsvars ASC ir diapazonā no 100 μm līdz 5000 μm. Kopējā porainība visiem paraugiem sasniedz ~90 %. Augstā atvērtā porainība ir saistīta ar materiāla struktūras veidošanās īpatnībām: gāzu un brīvā ūdens iztvaikošanu materiāla saistīšanās laikā. ASC ūdensuzsūce ir salīdzinoši augsta: no 29 % līdz 33 % nekarsētiem paraugiem (3.20. att.).

Pēc *Micro-XCT* uzņemtajām bildēm nav iespējams konstatēt maza izmēra poras (< 48 μm), savukārt tās lielā apjomā ir redzamas SEM uzņemtajās bildēs (3.22., 3.23. att.).

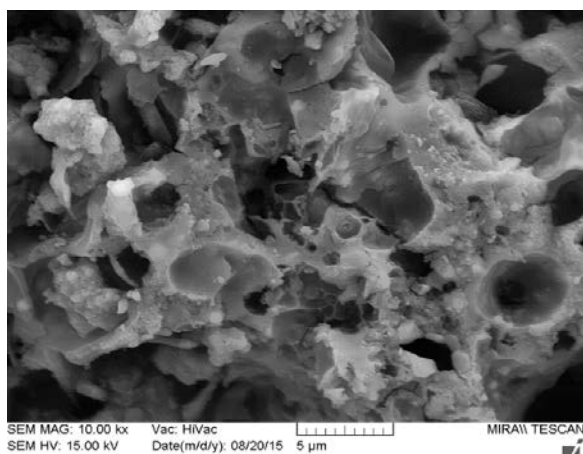
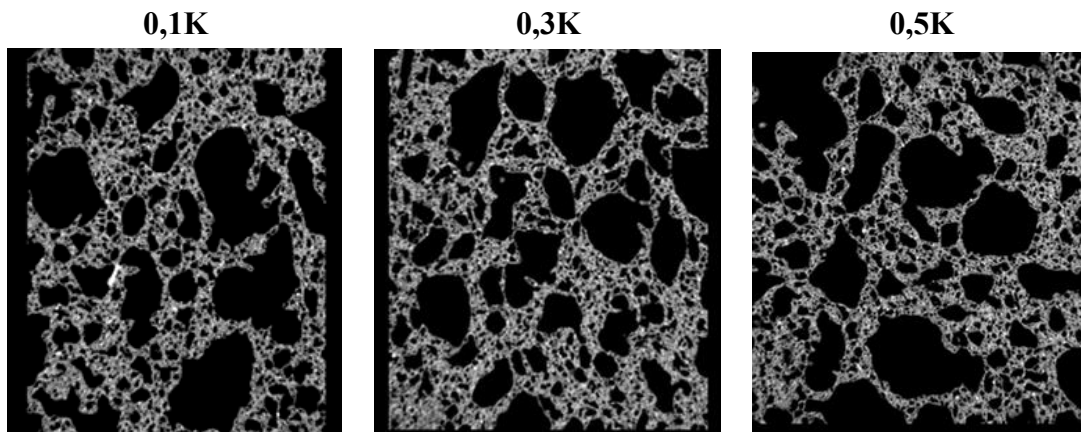
Var secināt, ka *ASC* poru sienīgas sastāv no mazām mikroporām, ko *Avizo Fire 3D* programmas izšķirtspēja nespēj uztvert, tādēļ ir izskaidrojama rezultātu (porainības) atšķirība, kas rodas, izmantojot divas metodes: *ASTM C188* un *Micro-XCT*.



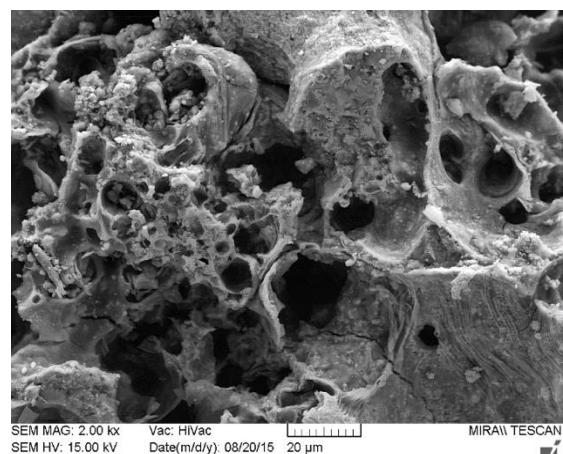
3.21. att. Atvērtā porainība paraugu sērijām S; 0,1K; 0,3K un 0,5K.

3.13. tabula

Ar *Micro-XCT* uzņemtie *ASC* attēli



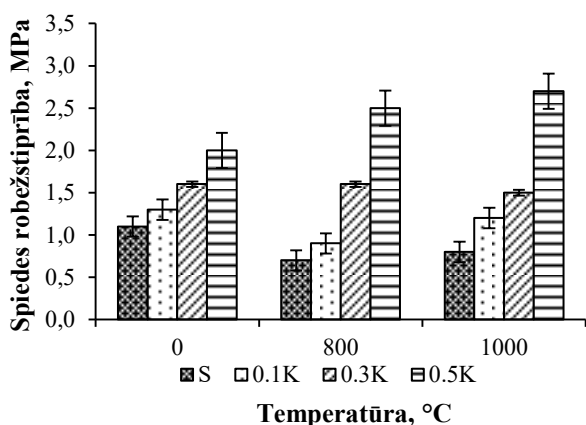
3.23. att. Parauga 0,3K mikrostruktūra, 10 000 × liels palielinājums.



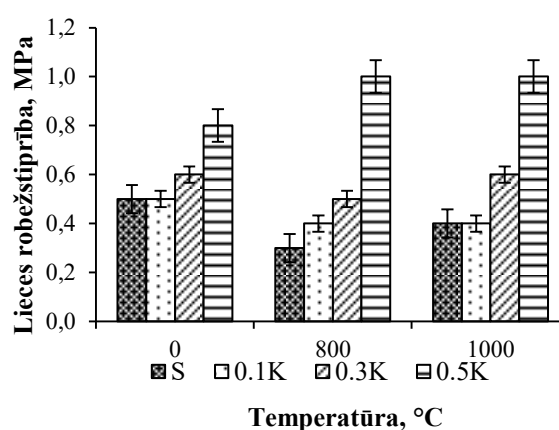
3.22. att. Parauga S mikrostruktūra, 2000 × liels palielinājums.

Viszemākā spiedes stiprība tika konstatēta S sastāvam. References sastāva (S) paraugu vidējā stiprība ir 1,1 MPa. Palielinoties K26 pildvielas īpatsvaram sastāvos, palielinās mehāniskās īpašības, paraugiem, kuriem 50 % šamota tika aizvietoti ar K26 (0,5K), spiedes stiprība palielinājās divas reizes salīdzinot ar references sastāvu, sasniedzot 2,0 MPa (3.24. att.). Pēc termiskās apstrādes 1000 °C temperatūrā 0,5K paraugiem spiedes stiprības rādītāji pieauga, sasniedzot 2,7 MPa. Visaugstākā lieces robežstiprība ir visiem 1000 °C temperatūrā karsētiem paraugiem neatkarīgi no sastāva – no 0,4 MPa līdz 1,0 MPa. Savstarpēji salīdzinot S; 0,1K; 0,3K un 0,5K sēriju paraugus, var secināt: jo procentuāli vairāk K26 pildvielas ir sastāvā, jo augstāka ir materiālu lieces stiprība (3.25. att.). Tas ir izskaidrojams ar Al saturu kompozītmateriāla sastāvā: jo lielāka Al/Si attiecība, jo labākas mehāniskās īpašības piemīt materiālam (3.24., 3.25. att.).

3.26. attēlā ir parādīta temperatūras ietekme (termiski apstrādājot 0,5K sastāva paraugu 800 °C, 1000 °C un 1200 °C) uz mineraloģiskā sastāva izmaiņām ASC paraugiem, kas izgatavoti no šamota, to 50 % apmērā aizstājot ar K26. Pacēlums, kas redzams XRD difrakcijas ainās ($2\theta =$ no 10° līdz 30°) atspoguļo amorfo fāzi izejvielās, kas savukārt raksturojas kā N-A-S-H gēls, kas rodas sārmu aktivizācijas procesā.⁴⁶

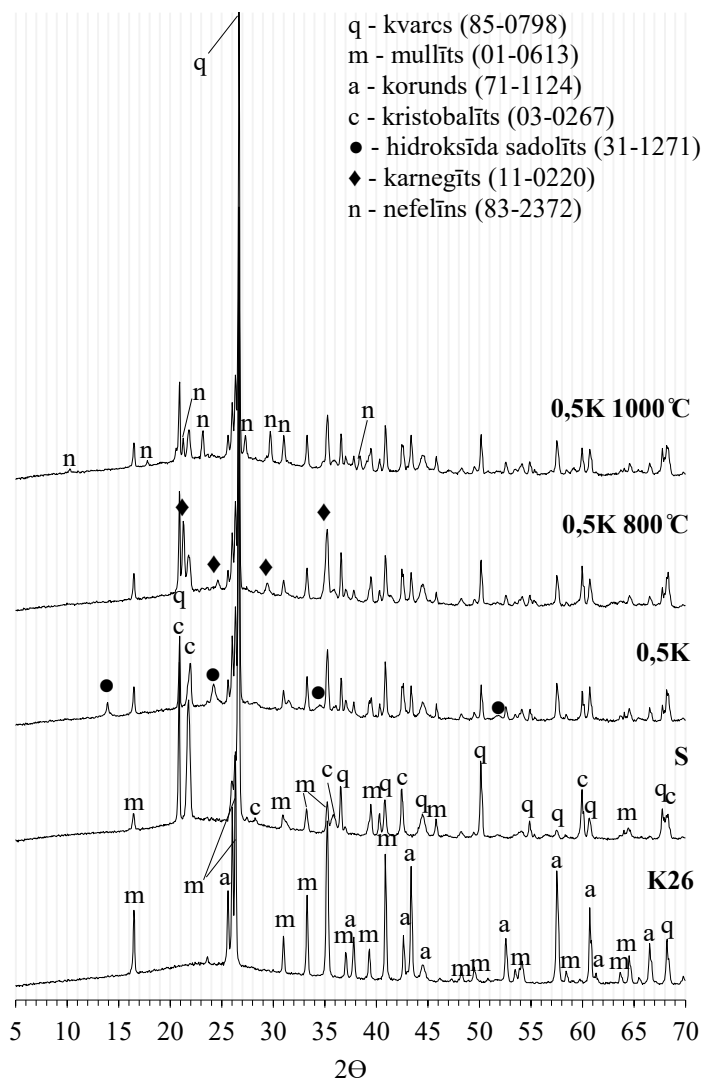


3.24. att. ASC spiedes stiprība.



3.25. att. ASC lieces robežstiprība.

Paraugos 0,5K ir konstatējamas tādas kristāliskās fāzes kā mullīts ($Al_{4,56}Si_{1,44}O_{9,72}$), kvarcs (SiO_2), korunds (Al_2O_3) un kristobalīts (SiO_2), kas veidojas no izejvielām – šamota un K26. Papildus tam ir konstatēts Na-sodalīts ($1,08Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 1,68SiO_2 \cdot 1,8H_2O$; sadolītu grupa – ceolīti) un N-A-S-H gēls (alumosilikāta gēls), kas rodas šamota aktivizācijas laikā. Vērā ņemamas N-A-S-H gēla izmaiņas pēc materiālu termiskās apstrādes dažādās temperatūrās (800 °C un 1000 °C) ar XRD metodi netika konstatētas. Tajā pašā laikā pēc termiskās apstrādes 900 °C temperatūrā vairs netiek konstatēts Na-sodalīts, bet tika identificēta jauna kristāliskā fāze karnegīts ($NaAlSiO_4$). Tas varētu būt izskaidrojams ar to, ka hidroksīda sadolīts transformējās ceolītā X, kas kūst un kļūst amorfs 760 °C temperatūrā, savukārt apmēram 800 °C temperatūrā tas pārkristalizējas karnegītā.⁴⁷ Pēc termiskās apstrādes 1000 °C temperatūrā ASC struktūrā ir konstatētas tādas fāzes kā kvarcs, mullīts, korunds un kristobalīts, kas saglabājas no izejvielām un jauna kristāliskā fāze – nefelīns ($Na_{6,65}Al_{6,24}Si_{9,76}O_{32}$). Temperatūras diapazonā no 900 °C līdz 1000 °C nefelīns transformējas karnegītā.



3.26. att. XRD difrakcijas ainas izejvielām (K26 un šāmotam) un ASC paraugiem 0,5K pirms un pēc termiskās apstrādes paaugstinātās temperatūras apstākļos.

3.14. tabula

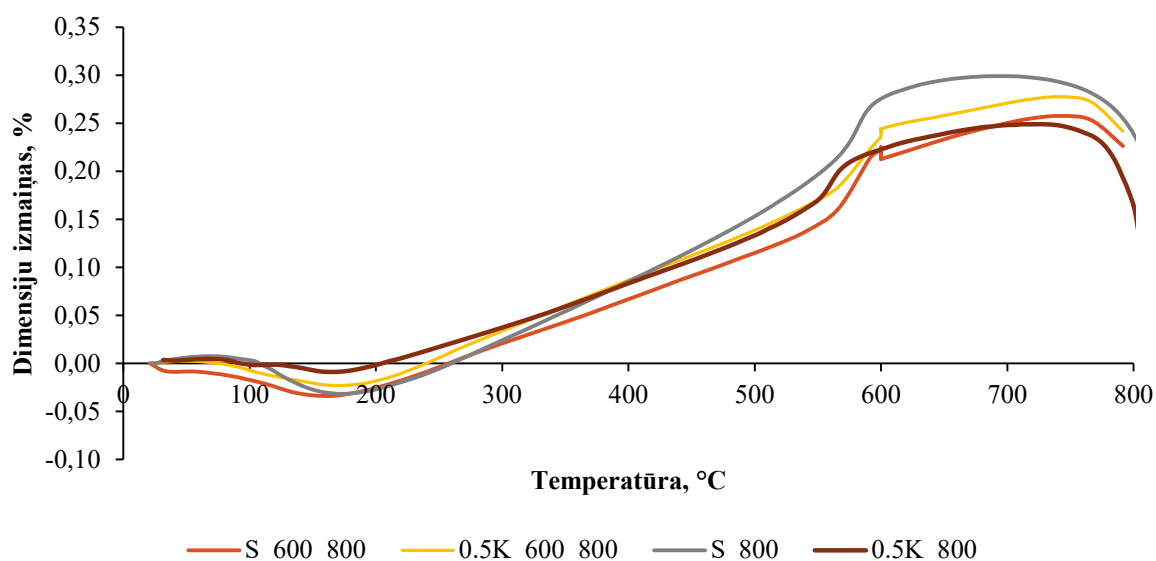
Sastāvu dimensiju izmaiņas pie dažādām temperatūrām, %

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

Relatīvās laukumu izmaiņas ASC paraugiem, kas termiski apstrādāti dažādās temperatūrās, dotas 3.14. tabulā. Pēc augsttemperatūras mikroskopa un dilatometra iegūtajiem

rezultātiem tiek secināts, ka paraugu (S; 0,1K; 0,3K un 0,5K) dimensiju izmaiņas, ja tos termiski apstrādā līdz 800 °C temperatūrai, ir minimālas – no 0,3 % līdz 0,5 %.

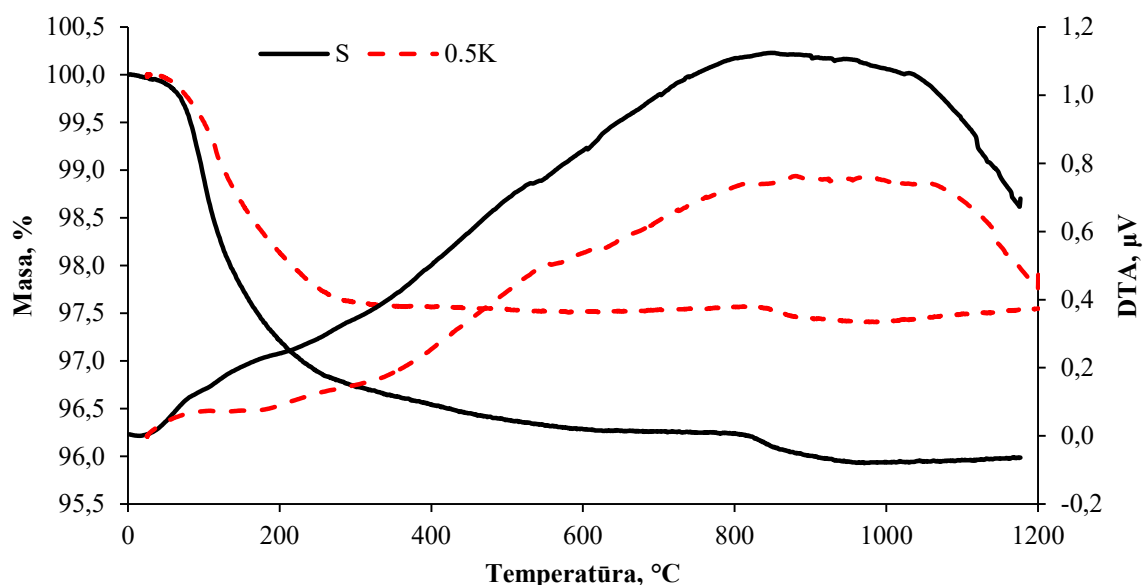
Iegūtie *HTOM* dati atbilst rezultātiem, kas iegūti ar augsttemperatūras dilatometrijas metodi (3.27. att.). Grafiku līknes (3.27. att.) liecina, ka K26 pildviela minimāli ietekmē materiāla dimensiju izmaiņas. Dimensiju izmaiņas paraugiem (S un 0,5K) 700 °C temperatūrā ir zem 0,5 %. Dimensiju izmaiņas S un 0,5K sēriju paraugiem redzamas 3.27. att., kurā attēloti divi režīmi: 1) paraugu 0,5K un S izturēšana 600 °C 20 stundas (S_600_800 un 0,5K_600_800), pēc tam temperatūra pacelta līdz 800 °C; 2) paraugi termiski apstrādāti vienmērīgi līdz 800 °C (S_800 un 0,5K_800).



3.27. att. Dimensiju izmaiņas noteiktas ar dilatometrijas metodi S un 0,5K paraugiem.

S un 0,5K sēriju paraugiem uzņemtas *DTA* līknes, kas parādītas 3.28. attēlā. Paraugiem S eksotermiskā efekta maksimālā vērtība tiek sasniegta 815 °C temperatūrā, paraugiem 0,5K – 864 °C temperatūrā. Šo eksotermisko efektu varētu izskaidrot ar Na-sodalīta sadalīšanos un jaunu kristālisku fāžu veidošanos. *TG* rezultāti uzrāda brīvā ūdens iztvaikošanu, kas notiek no 100 °C līdz 200 °C temperatūrā. Temperatūras intervālā no 400 °C līdz 800 °C nelielas masas izmaiņas konstatējamas paraugu sērijai S, kas saistīta ar šamota palielināto īpatsvaru sastāvā.

Paraugu straujš sarukums sākas ap 800 °C, un tas ir attiecināms uz Na-sodalīta pilnīgu sadalīšanos un jaunu fāžu kristalizācijas sākumu. Karsēšanas procesā pārbaudāmie paraugi iziet “trīs soļu” dehidrācijas procesu. Pirmkārt, fizikāli saistītais ūdens dehidrējas līdz 200 °C. Otrkārt, ķīmiski saistītais ūdens dehidrējas starp 100 °C un 300 °C, un treškārt – dehidroksilācijas procesi ķīmiski sasaistītām OH grupām notiek virs 300 °C temperatūras. Dehidrācijas process beidzas no 400 °C līdz 600 °C temperatūras intervālā, kā tas ir redzams pēc *DTA* līknēm. Neliels endotermiskais efekts, kas tiek konstatēts 573 °C temperatūrā, ir attiecināms uz strukturālo fāžu maiņu, kad α -kvarcs SiO_2 pāriet uz β -kvarcu. Šis secinājums ir pamatots arī ar dilatometrijas testa rezultātiem (3.27. att.).



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

Dilatometrijas testa rezultāti tika salīdzināti ar DTA/TG un XRD difrakcijas ainām, un tie pamato un apstiprina iepriekš aprakstītās fāžu maiņas materiālā. Var secināt, ka K26 pildviela minimāli ietekmē ASC dimensiju un masas izmaiņas paaugstinātas temperatūras ietekmē. Tiek secināts, ka uz šamota bāzes iegūtos ASC ar K26 pildvielu var lietot darba temperatūrās līdz 800 °C – materiāla rukums sasniedz no 0,3 % līdz 0,5 %.

3.5. ASC ar K26 pildvielu tiešās karstumturības pārbaudes

Iepriekš pētītie ASC, kas izgatavoti uz šamota bāzes ar K26 pildvielu, ir piemēroti izmantošanai par izolācijas materiālu industriālām iekārtām, piemēram, industriālajām krāsnīm, kur izolācijas materiālam jābūt stabilam vairākkārtīgas uzkaršanas un atdzišanas apstākļos. Šajā promocijas darba daļā veikti pētījumi par ASC, kas izgatavoti uz šamota bāzes ar K26 pildvielu, karstumturību, atkārtoti tos ciklējot un pakļaujot termošokiem. Tika pārbaudīti ASC paraugi, kas iepriekš tika termiski apstrādāti 800 °C (karsēšanas ātrums 5 °C/min, izturēti 3 stundas maksimālā temperatūrā 800 °C un lēnām atdzišoti) un nekarsēti ASC paraugi. Pētījumā ir analizētas ASC struktūras deformācijas pēc katra karsēšanas cikla 800 °C temperatūrā un mērīts ultraskaņas ātrums, lai netieši noteiktu struktūras bojājumus. Pētīto ASC sastāvi doti 3.15. tabulā.

3.29. attēlā var redzēt paraugus pēc karstumturības ciklēšanas. Secināts, ka ultraskaņas ātruma izplatība paraugos samazinās pēc katra veiktā karstumciklēšanas cikla, kas liecina par struktūras izmaiņām – tajā rodas mikroplaisas, kas samazina parauga stiprību.

3.16. tabulā attēloti iegūtie ultraskaņas rādītāji pēc katra karsēšanas/atdzišēšanas cikla. Lai varētu spriest par materiālu lietderīgu izmantošanu augsttemperatūras iekārtās un to

karstumturību, 300 m/s ultraskaņas izplatīšanās ātrums ir noteikts kā kritiskā robeža, kas raksturo materiāla destrukcijas jeb sabrukšanas sākumu.

Tiek secināts, ka paraugi, kas iepriekš tika termiski apstrādāti (karsēšanas ātrums 5 °C/min, izturēti trīs stundas maksimālā temperatūrā 800 °C un lēnām atdzesēti) iztur vairāk karsēšanas un atdzesēšanas ciklus.

3.15. tabula

ASC sastāvs (masas %)

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



a)



b)

3.29. att. Paraugi pēc ciklēšanas 800 °C: a) 0,1K paraugi, iepriekš termiski apstrādāti 800 °C, b) S paraugi, iepriekš termiski apstrādāti 800 °C.

Augstvērtīgākais karstumciklēšanas rezultāts tiek uzrādīts sastāvam 0,5K, kurā Al₂O₃/6M NaOH attiecība ir visaugstākā. Var secināt, ka K26 pildviela uzlabo AAM karstumturības īpašības. Līdz ar to paraugi, kuru sastāvā ir palielināts K26 pildvielas procentuālais daudzums, ir piemēroti kā izolācijas materiāls augsttemperatūras iekārtās.

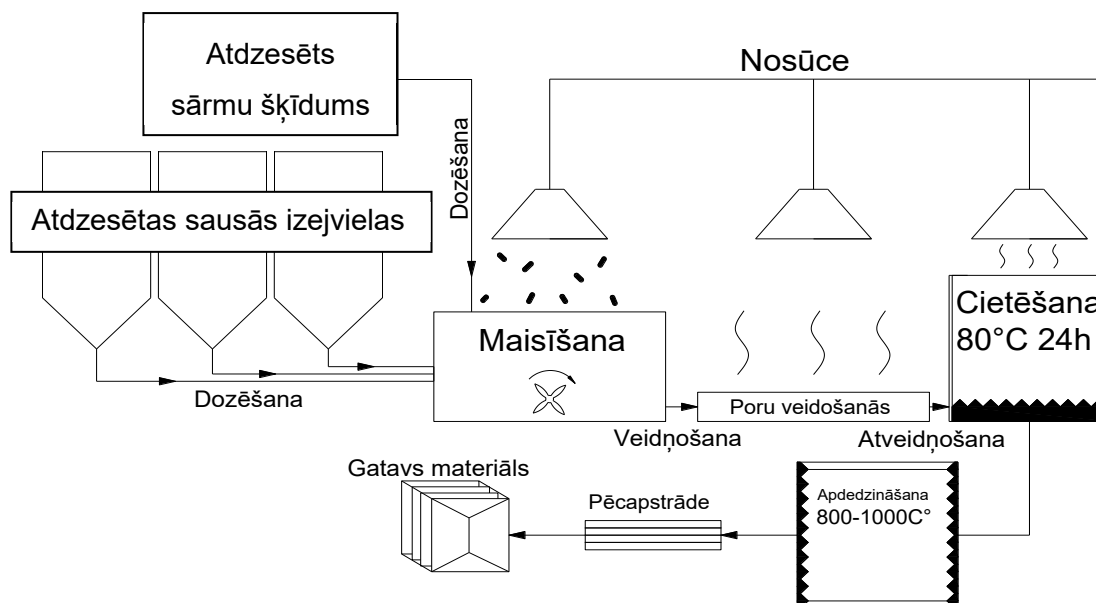
Ultraskaņas ātrums pēc karstumcikliēšanas paraugiem no sērijām S; 0,1K; 0,3K un 0,5K aktivizētiem ar NaOH

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

3.6. Rezultātu aprobācija

Pētīto inovatīvo augsttemperatūras materiālu izgatavošana saistās ar noteiktu procesu virkni, kā rezultātā tiek iegūts komerciāli izmantojams inovatīvs izolācijas materiāls, kas piemērots lietošanai paaugstinātas temperatūras apstākļos. Sārnu aktivizācijas procesā nepieciešams ievērot stingri noteiktus izgatavošanas etapus, kas novērš iespējamās kļūdas materiāla izgatavošanā. Novirze no *ASC* izgatavošanas procesa var radīt defektu rašanos un struktūras izmaiņas. Promocijas darbā izstrādātas vadlīnijas inovatīva *ASC* izgatavošanai, izmantojot sārnu aktivizācijas metodi. Iegūtā *ASC* darba temperatūra var sasniegt 1000 °C.

Tehnoloģiskās vadlīnijas dotas 3.30. attēlā. No uzglabāšanas tvertnes maisītājā tiek dozētas atdzesētas sausās izejvielas, un tās tiek homogenizētas. Homogenizēšanu iespējams veikt gan mazos apjomos ar rokas mikseri, gan piespiedu javas maisīšanas iekārtās ar maisīšanas lāpstiņām uz vārpstām. Maisīšanas procesā iespējama putekļu rašanās, tādēļ nepieciešama nosūce. Pēc atdzesēta sārnu šķīduma pievienošanas notiek izejvielu aktivizācijas process un poru struktūras veidošanās. Atkarībā no poru veidojošā reaģenta un sastāva, kā arī no izejvielu temperatūras, *ASC* porainās struktūras veidošanās var sākties pēc 1–15 minūtēm no brīža, kad sausajām izejvielām tiek pievienots aktivizācijas šķīdums. Poru veidošanās un cietēšanas procesā, ja tiek izmantoti alumīnija pārstrādes atkritumi, rodas NO_x un SO₂ gāzes un to savienojumi, kas var ietekmēt cilvēka veselību un labsajūtu, tāpēc nepieciešams paredzēt šo gāzu savākšanas iekārtas. Pēc poru izveides materiāls cietē 80 °C temperatūrā 24 stundas. Pēc 24 stundu cietēšanas paraugi tiek atveidnoti un termiski apstrādāti 1000 °C temperatūrā. Pirms termiskās apstrādes tiek izveidota nepieciešamā izstrādājuma forma, nolīdzinot virsmas un izveidojot nepieciešamos izmērus.



3.30. att. Tehnoloģiskās vadlīnijas augsttemperatūras izolācijas materiāla izgatavošanai.

Tehnoloģiskā procesa aprobēšanai tika izgatavoti plātņu prototipi, kā izmēri 45 cm × 45 cm × 5 cm, lietošanas temperatūra līdz 800 °C. ASC blīvums ir salīdzinoši zems, tāpēc to var viegli apstrādāt ar rokas instrumentiem – zāģi, vīli, frēzi. Materiāls ir aprobēts sadarbībā ar uzņēmumu *Keramserviss* (3.31.–3.34. att.).



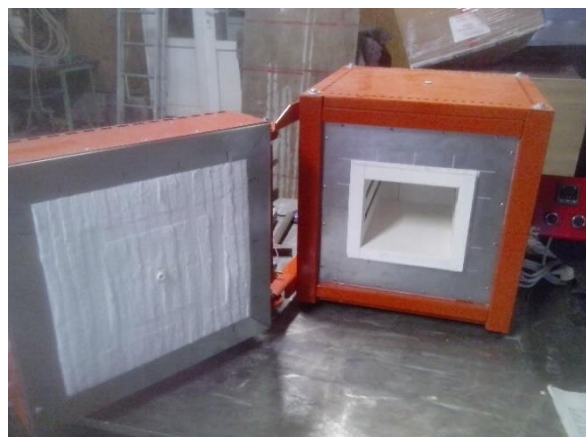
3.31. att. Plātnes ir viegli apstrādāamas ar rokas instrumentiem.



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



3.33. att. Temperatūras datu mērītāji pārbaudāmajā izolācijas materiālā



3.34. att. Gala produkts – demonstrācijas krāsns.

4. Promocijas darba secinājumi

- Pierādīts, ka poraini sārnu aktivizēti alumosilikātu kompozītmateriāli (*ASC*) ar noturību paaugstinātā temperatūrā var tikt iegūti, aktivizējot atkritumproduktu metakaolīnu un šamotu, un kā poru veidotāju izmantot alumīnija metāllūžņu pārstrādes atkritumus. Iegūti materiāli ar porainību no 65 tilp. % līdz 86 tilp. %, blīvumu no 350 kg/m^3 līdz 850 kg/m^3 un siltumvadītspēju no $0,14 \text{ W/(m K)}$ līdz $0,16 \text{ W/(m K)}$.
- Pierādīts, ka stikla un kvarca smilšu pildvielas (paaugstināts SiO_2 daudzums) palielina *ASC* mehāniskās īpašības, bet pazemina karstumturības īpašības – palielinot rukumu paaugstinātas temperatūras apstākļos. Stikla piedevas lieces pretestību paaugstina 1,5 reizes ($0,3 \text{ MPa}$), spiedes pretestību – 1,2 reizes ($1,4 \text{ MPa}$), salīdzinot ar references sastāvu, savukārt kvarca pildviela uzlabo spiedes stiprību līdz $1,7 \text{ MPa}$ un lieces stiprību – $0,7 \text{ MPa}$.
- Pierādīts, ka domnu sārņu (palielināts Fe_2O_3 daudzums) ietekmē veidojas homogēna poru struktūra ar dominējošo poru izmēriem robežās no $1000 \mu\text{m}$ līdz $5000 \mu\text{m}$, līdz ar to būtiski tiek paaugstinātas *AAM* mehāniskās īpašības – spiedes stiprība 2 MPa (uzlabo divas reizes, salīdzinot ar references sastāvu), lieces stiprība $0,9 \text{ MPa}$ (uzlabo 4,5 reizes salīdzinoši ar references sastāvu).
- Pierādīts, ka, palielinot Al_2O_3 komponentes īpatsvaru, sastāvā var iegūt *ASC* ar augstākām mehāniskajām īpašībām un termisko stabilitāti. Ja sistēmā alumīnāta komponente ir palielinātā daudzumā un $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ attiecība ir mazāka par 2, veidojas ugunsizturīgas fāzes, piemēram, karnegīts un nefelīns. Palielinot $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ attiecību (> 2), sistēmā sāk veidoties savienojumi ar zemu kušanas temperatūru.
- Pierādīts, ka pildvielas ar paaugstinātu Al_2O_3 saturu (ugunsizturīgo ķieģeļu krāsns oderējuma zāģēšanas atlikumi) būtiski uzlabo *ASC* karstumturības īpašības un mehāniskās īpašības, spiedes stiprība – $2,7 \text{ MPa}$, lieces stiprība – 1 MPa .

- Pierādīts, ka kompozīcijas ķīmiskais sastāvs ietekmē ASC īpašības un nosaka materiāla lietošanu augsttemperatūras apstākļos.
- Pierādīts, ka ASC ir piemēroti industriālo iekārtu izolēšanai, kuru darba temperatūra ir diapazonā līdz 1000 °C. Pēc augsttemperatūras mikroskopa un dilatometra iegūtajiem rezultātiem tiek secināts, ka sastāvi ar ugunsizturīgo ķieģeļu krāsns oderējuma zāģēšanas atlikumiem (K26) uz šamota bāzes darba temperatūrā līdz 800 °C uzrāda no 0,3 % līdz 0,5 % rukumu, savukārt darba temperatūrā līdz 1000 °C materiāla rukums sasniedz no 3,1 līdz 4,3 %. Materiāls ir aprobēts sadarbībā ar uzņēmumu *Keramserviss*.

GENERAL PRESENTATION OF THE THESIS

Importance of the topic and problem statement

Rational use of natural resources is among key concerns for environmental programs, e.g. the EU's 6th Environment Action Programme (6th EAP)¹ lists waste recycling and management among its four priorities. The Mining Waste Directive 2006/21/EC addresses environmental and health risks associated with management of waste from extractive industries (covering both already generated and planned waste).² Therefore the main focus is on activities helping to achieve these targets. According to the data provided by the European Union (EU), almost half (47.4 %) of waste treated in the EU-28 in 2014 was eliminated through activities other than waste incineration or landfill, 36.2 % of waste treated in the EU-28 in 2014 was sent for re-use, which does not include energy recovery and backfilling operations. Slightly more than one tenth (10.2 %) of the processed waste in the EU-28 was used for backfilling, while the remaining waste was sent for incineration with energy recovery (4.7 %) or without energy recovery (1.5 %).³ Supporting the mid-term goals of the EU and Latvia, which involve saving of non-renewable natural resources as much as possible and reducing dependence on imported raw materials, the research described in this Doctoral Thesis is related to the development of alternative materials from waste materials and industrial by-products using alkali activation technology in order to replace conventional and cement-based materials used for insulation of high temperature industrial equipment.

In the process of acquiring alkali activated materials (AAM), the raw materials are chemically activated in a highly alkaline environment, resulting in a rapid transformation of the raw materials (mainly partly amorphous or amorphous phases) into a compact, cementitious substance. Various types of industrial waste can be used in the process of binder creation, such as fly ash (coal)⁴, rice husk ash⁵, coal ash (other industries)⁶⁻⁸, ground granular blast furnace slag⁹, lignite slag¹⁰ and waste from metallurgical processes¹¹, etc. A relatively small amount of CO₂ is generated from the process of activating this waste material compared to conventional binder manufacturing processes such as cement production.

The study of literature sources has shown that the world is looking for ways to improve heat-resistant concrete and create other alternative insulation materials that could be used in equipment with high operating temperatures. Typically heat-resistant concrete based on aluminosilicate cement (used at temperatures above 1000 °C) is used as insulation material for industrial applications under high working temperatures.¹⁷ However, with the development of industrialization, demand is also rising for cheaper insulating materials that are stable at not slightly lower temperatures (from 600 °C) but at the same time have certain technological properties, for example, good insulation properties, the ability to protect technological equipment from too rapid heating/cooling processes and to protect the workforce from accidents associated with working close to hot surfaces.¹³

In the framework of this doctoral thesis, porous alkali-activated aluminosilicate composites (ASC) with excellent insulation properties under high temperature conditions

have been developed. The new composite materials are made from waste products following the guidelines on the rational use of natural resources, waste recycling and CO₂ emission limitation issued at both national and the EU level.

The aim of the Doctoral Thesis

The aim of the study is to develop porous, heat-resistant aluminosilicate composites for industrial applications (e.g. insulation materials) from industrial waste products and by-products using alkali activation technology.

Research limits

- 6M NaOH solution and NaOH modified sodium silicate solution with M_s 1.67 were used for the alkali activation process.
- Aluminosilicate composite materials with a density from 350 kg/m³ to 850 kg/m³, porosity from 65 vol% to 86 vol%, compressive strength from 1.0 MPa to 3.0 MPa, thermal conductivity from 0.14 W/(m K) to 0.16 W/(m K) were obtained and studied.
- Insulation material working temperature was ranging from 600 to 1000 °C.

The tasks of the Doctoral Thesis

In order to achieve the goal, the following tasks were defined

- To determine the chemical and mineralogical composition of the industrial waste products and by-products used in the research, as well as their physical and chemical properties.
- To investigate the processes of formation of aluminosilicate composites in a highly alkaline environment, as well as to identify the minerals formed during the activation process and their changes under high temperature conditions (using various instrumental methods: XRD, FTIR, DTA/TG, SEM, HTOM, Micro-XCT).
- To study the influence of various factors (composition of raw materials, activating solution concentration, etc.) on the chemical, mechanical, physical and thermal properties of obtained aluminosilicate composites.
- To develop a method for the production of porous, alkali-activated aluminosilicate composites with heat-resistant aggregates with a working temperature from 600 °C to 1000 °C, with a volume of 350 kg/m³ to 850 kg/m³, compressive strength of 1.0 MPa to 3.0 MPa, thermal conductivity 0.14 W/(m K) to 0.16 W/(m K).
- To demonstrate the suitability of alkali-activated aluminosilicate composites for the production of heat-resistant insulating boards that are used for industrial furnace insulation.

Scientific novelty of the research

Porous alkali-activated aluminosilicate composites (ASC) were obtained and investigated for the first time, including their formation from wastes containing various amounts of aluminum oxide (chamotte and metakaolin) and aluminum scrap recycling waste with regard to the temperatures up to 1000 °C. It has been proven by research that the chemical composition of raw materials and their chemical composition influence the properties of ASC and determine the application of the material under high temperature conditions. Aluminosilicates of crystalline structure that are formed during the heating process in high temperature participate in the formation of the ASC structure and determine higher thermal properties of the specimens. For the first time, aluminosilicates, which are formed during the heating process (in K26 filler or chamotte) were used in the research, their role in the formation of structural framework has been proven as well as the fact that they have significant effect on the thermal properties of samples (improve them) compared to the metakaolin-based materials.

Aluminum scrap recycling waste (ASRW) can be used as pore-forming additive for the chamotte and metakaolin-based AAM. It plays an important role in the heating process, as the pores formed during the solidification process of the material do not cause additional defects in the specimen structure during heating.

It has been proven that the chemical composition of the activating solution have a significant effect on the thermo-dynamic properties of ASC and determine its maximum operating temperature in the high temperature industrial equipment.

Practical significance of the Doctoral Thesis

Traditionally, fire-resistant materials, such as aluminosilicates, flint-like materials, magnesia, chromium-magnesia, silicon carbide and carbon materials, including heat-resistant concrete, are used for thermal insulation of industrial, high temperature furnaces. Each of these materials is suitable for certain working temperatures and conditions. However, all these materials are subject to corrosion due to temperature changes and the corrosive effects of combustion products.^{14,15} The resistance of high temperature equipment insulation material under aggressive conditions is becoming increasingly important as “secondary” fuels, such as household and industrial waste (tires, plastics, medical waste), and biomass with higher alkali and chloride content than traditional fuels, are increasingly used, thus contributing to a much more rapid degradation of conventional insulation materials used in ovens.¹⁶ *E. Aneziris* has studied the chemical composition of gases from the combustion process of secondary fuels (industrial waste products) and their impact on the lifetime of high temperature equipment.¹⁷ The conclusions are clear: increased amount of alkaline components in the furnace accelerates the corrosion processes of furnace insulation materials, including the heat-resistant concrete. *P. Södje* has studied the degradation processes of cement clinker kilns, where secondary fuels (various waste products) are used.¹⁸ After analyzing the insulating material samples of corrosive furnaces, it was concluded that the combustion products containing alkaline oxides

at high concentrations have been formed on the surfaces of the insulation material. These compounds are stable and do not melt at high temperatures as well as do not decompose in alkaline environment. The formation of new minerals in the upper layer of the material is related to the penetration of gases, which are released during the combustion process, into the structure of fire-resistant material, as well as the chemical interaction of gases and insulating materials. As a result, the physical properties of the insulating material and its resistance to a sharp change in temperature gradient are changed.

Today, new requirements are set for sustainable fireproof insulation materials with good thermal stability; they must be resistant to the possible damage caused by alkali and sulphur containing compounds. Alkali-activated materials with high chemical resistance could possibly ensure that these pre-requisites are met.

Alkaline activation technology is based on the fact that the aluminosilicates transform in alkaline environment, namely, the increased concentration of hydroxyl ions promotes the dissociation and polymerization of silicates and aluminates in raw materials. The raw materials used for the production of porous ASC in this research were calcined clays (metakaolin and chamotte), lead containing glass, granular blast furnace slag, aluminum scrap recycling waste and heat-resistant aggregates. The results of the preliminary studies confirmed that by using these raw materials it is possible to obtain porous materials. Further research focused on the improvement of raw material composition and production technology in such a way that the properties of the insulating material obtained and its stability under high temperature conditions meet the requirements of the LV standards. The research included the following aspects of innovative porous materials: mechanical and physical properties, microstructure, chemical and mineralogical composition, durability including stability under high temperature conditions (stable and changing temperature).

AAMs and ASCs, regardless of their use, are considered low-energy materials made from inorganic minerals or waste products and have minimal environmental impact.^{19,20,21,22}

The arguments put forward for defense of the Thesis

- Aluminosilicate composite materials (ASC) are suitable for isolation of industrial equipment with a working temperature in the range of 600 °C to 1000 °C.
- ASC with a density of 350 kg/m³ to 850 kg/m³ can be obtained by activating metakaolin and chamotte with Na-containing activating solutions, using aluminum scrap recycling waste (ASRW) for pore-forming.
- Increased amount of Al₂O₃ in raw materials ensures increased thermal stability of AAM. If the SiO₂/Al₂O₃ ratio in the system is < 2, fire-resistant phases are formed, such as carnegieite and nepheline. Increasing SiO₂/Al₂O₃ the ratio (> 2) begins the formation of compounds with low melting temperature.

Composition of the Doctoral Thesis

The Thesis consists of an annotation, Introduction, 5 main sections (subdivided into subsections), Conclusions and the list of references used. Chapter 1 reviews the literature, which served as a basis for formulating the aim of the Thesis and tasks for achieving them, Chapter 2 describes the research methods, Chapter 3 describes the materials used in the research, and Chapter 4 describes the process of accomplishing the tasks and achieving the goal. Chapter 5 describes the approbation of the research results.

The work consists of 149 pages, 81 images, 36 tables and a list of references containing 266 titles. The Doctoral Thesis is written in Latvian.

Approbation of the research results at international conferences

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

List of publications

1. Dembovska, L., Bajare, D., Ducman, V., Korat, L., Bumanis, G., The use of different by-products in the production of lightweight alkali activated building materials, *Construction and Building Materials* 135, pp. 315–322, 2017, (SCOPUS).
2. Dembovska, L., Pundiene, I., Bajare, D., Bumanis, G., Влияние отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ на структуру, свойства и термическую стойкость геоплимерных огнеупорных материалов, *Стекло и керамика*, 34–40 стр., 2018, ISSN 0131-9582.
3. Dembovska, L., Pundiene, I., Bajare, D., et al., Effect of the Ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ on the Structure, Properties, and Thermal Stability of Geopolymer Refractory Materials, *Glass Ceram*, 75, Issue 3–4, 2018, pp. 112–117, (SCOPUS).
4. Bumanis, G., Vitola, L., Bajare, D., Dembovska, L., Pundiene, I., Impact of reactive $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio in precursor on durability of porous alkali activated materials, *Ceramics International* 43(7), pp. 5471–5477, 2017, (SCOPUS).

5. Dembovska, L., Bumanis, G., Vitola, L., Bajare, D., Influence of fillers on the alkali activated chamotte, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 251(1),012009, 2017, (SCOPUS).
6. Dembovska, L., Bajare, D., Ducman, V., Bumanis, G., Thermal stability of the lightweight alkali activated chamotte, Key Engineering Materials 721 KEM, pp. 332–336, 2017, (SCOPUS).
7. Dembovska, L., Bajare, D., Pundiene, I., Bumanis, G., Alkali-activated aluminium-silicate composites as insulation materials for industrial application, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 96(1),012003, 2015, (SCOPUS).
8. Bumanis, G., Bajare, D., Dembovska, L., Structural investigation of alkali activated clay minerals for application in water treatment systems, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 96(1),012002, 2015, (SCOPUS).
9. Sele, L., Bajare, D., Bumanis, G., Dembovska, L., Alkali activated binders based on metakaolin, Vide. Tehnoloģija. Resursi - Environment, Technology, Resources 1, pp. 200–204, 2015, (SCOPUS).
10. Bumanis, G., Toropovs, N., Dembovska, L., Bajare, D., Korjamins, A., The effect of heat treatment on the properties of ultra-high strength concrete, Vide. Tehnoloģija. Resursi – Environment, Technology, Resources 1, pp. 22–27, 2015, (SCOPUS).
11. Dembovska, L., Bajare, D., Pundiene, I., Vitola, L., Effect of Pozzolan Additives on the Strength Development of High Performance Concrete, Procedia Engineering 172, pp. 202–210, 2017, (SCOPUS).
12. Bumanis, G., Dembovska, L., Korjamins, A., Bajare, D., Applicability of freeze-thaw resistance testing methods for high strength concrete at extreme $-52.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ and standard $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ testing conditions, Case Studies in Construction Materials 8, pp. 139–149, 2018, (SCOPUS).

1. Review of the literature / theoretical and experimental justification of the research

Traditionally, the most suitable insulating material for industrial equipment in high temperature operating conditions is the heat-resistant concrete containing aluminous cement. With the industrial development, there is a growing demand for durable heat-resistant materials, which are stable in high temperatures to protect technological equipment from heating/cooling, and personnel – from hot surfaces.

Alkali-activated materials (AAM), especially systems with low content of calcium, in many cases are more resistant at high temperatures than Portland cement-based materials. Portland cement collapses at a temperature of $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, while decarbonization processes leading to changes of volume of the material start at a temperature of $700\text{ }^{\circ}\text{C}$.²³

In assessing the usefulness and efficiency of any material under high temperature conditions, firstly, its dimensional changes (shrinkage or expansion) under high temperature conditions are assessed. Cyclical dimensional changes of the material significantly affect its

sustainability and functionality, which is largely related to the structural changes of the material.^{24,25,26}

The thermal expansion or shrinkage of AAM is usually isotropic and is related to the structure of the amorphous gel in the material. However, in certain cases the expansion or shrinkage of the material is not homogeneous. This is due to the heterogeneity of the composition, which leads to the formation of gaps and cracks due to the effect of internal stresses. Thermal expansion and shrinkage at certain temperature intervals, which is typical to most of the AAM materials, is shown in Fig. 1.1, but to a large extent these features depend on the chemical and mineralogical composition of AAM, while the accuracy of the interval limits may depend on the methodology and the equipment used for the measurements.^{27,28}

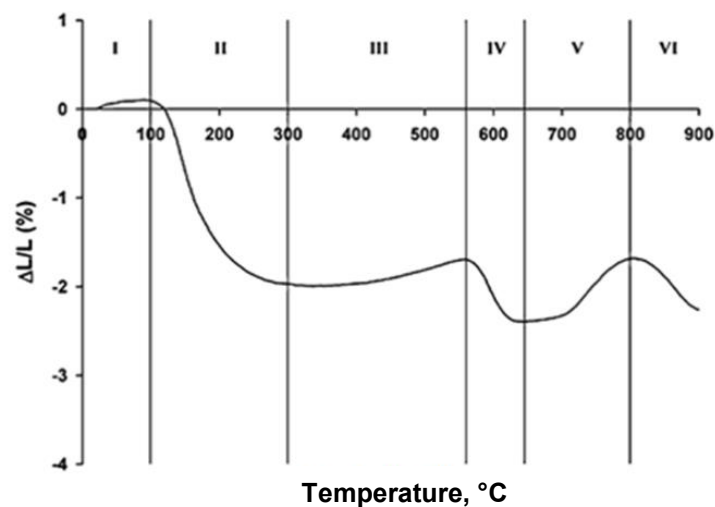


Fig. 1.1. Thermal deformations of alkali-activated materials.²⁸

Increasing the temperature to 100 °C (Zone I), the dimensions of AAM increase (Fig. 1.1). Simultaneously, at this temperature interval, the gradual evaporation of the non-chemically bound water and the dehydration of aluminosilicate gel begins, leading to the dimension reduction. As the temperature rises, the rate of dehydration increases and the decrease in gel volume occurs simultaneously with the shrinkage of the pores from which the water has been released. The interaction of both of these processes causes the diminution of the dimensions of AAMs or the shrinkage, which is marked as Zone II in Fig. 1.1. The shrinkage range of Zone II usually depends on the amount of water in the AAM structure. At higher temperatures, structural changes such as recrystallisation, sintering or melting of the gel can be detected, which may also affect the dimensional changes of AAM. Larger thermal shrinkage, which usually occurs within a temperature interval between 300 °C and 550 °C (Zone III) is associated with a decrease in gel volume due to the degradation of hydroxyl ions.²⁷ Shrinkage in this temperature range is slightly offset by the increase in the dimensions caused by the conversion of secondary phases (mullite, hematite, quartz and other minerals) (Fig. 1.1). Significant shrinkage is detected in the temperature range from 550 °C to 650 °C (Zone IV) due to the cationic compacting related to the sintering of the gel and its viscous phase entering the AAM pores.^{27,29} The scientific articles do not agree, whether there is an

increase or shrinkage of the AAM volume in Zone V. Rickard²⁸ and Rahier²⁹ have found an increase in volume in their research, Duxson²⁷ and Dombrowski³⁰ have found shrinkage but Barbosa and MacKenzie²² concluded that the dimensions of the sample do not change. These divergent views are due to the fact that the chemical composition of AAM in each case was different and therefore there is a different amount of secondary phases. Another important reason that can lead to an increase in specimen dimensions in temperature Zone V is the microcrack and high porosity formation phenomenon. Rickard²⁸ has proven that the increase of dimensions in this temperature range is determined by the size of the specimen examined; if the specimens with larger sizes are studied, then the increase in the specimen dimensions is significantly bigger and is not proportional to the size of the selected specimens. Larger shrinkage is observed after the specimens are calcined at a temperature exceeding 800 °C (Zone VI). This is due to the destructive processes in the specimens occurring rapidly at this temperature. While Duxson³¹ has found that shrinkage only increases gradually. This process involves cation compacting, which continues from the temperature Zone IV, the transformation of the crystalline phases formed in the temperature Zone V and the collapse of the pore structure as well as the melting process starting in the specimens.

During the heat treatment of AAM with low Ca content crystallization of a zeolite-like crystalline compound into anhydrous aluminosilicates occurs. The transformation of AAM phases can be described as follows.

- In the temperature up to 400 °C the formation of a zeolite-like structure (crystalline or semi-crystalline structure) occurs.
- Depending on the composition of AAM, the amorphisation of structure can occur.
- Stable phases of anhydrous aluminosilicates are formed at 600 °C to 800 °C (nepheline, valbite, cristobalite). The formation of new phases depends on the chemical composition of the raw materials and the AAM curing temperature.
- Above 800 °C sintering or melting processes could start depending on the chemical composition of AAM.

Some of the factors that can have a significant effect on phase transformation during high temperature conditions and should be taken into account during the manufacturing process of the AAM are the following:

- AAM curing temperature and reactive silicon content, or SiO₂/Al₂O₃ ratio;
- type and concentration of the activating solution used (Na₂O/Al₂O₃ ratio);
- type of cation used in the activating solution (Na or K or Ca).

Macrostructure formed during AAM curing at room or slightly elevated (up to 100 °C) temperature can affect the thermal stability of AAM under high temperature conditions.

Regardless of type of cation activation solution and aluminosilicates used for the production of AAM, the following phase transformations are observed in the AAM specimens during heating:

- at low temperatures of 600 °C to 900 °C, feldspars with low Si content are formed (if Na-containing activating solution is used, nephelins are formed; if K-containing activating solution is used – leucites);

- at high temperatures of 900 °C to 1200 °C, feldspars with high Si content are formed.

The formation of a heat-resistant AAM composition plays an important role in the ratio of different elements, for example, when the ratio Si/Al in the composition is ≤ 2 , crystalline phases with high mechanical and thermal properties are formed under high temperatures.^{32, 33}

AAM made with potassium-containing activating solutions, especially those containing high Al/Si ratios, for example, potassium polysilicate (K-PS), show good thermal stability (melting point was at 1400 °C). Many scientists use K-containing activation solution to synthesize leucite (KAlSi_2O_6) with a melting point at 1693 °C.^{34, 35, 27}

In general, a limited number of scientific studies on the use of AAM in high temperatures have been conducted worldwide. However, the overall conclusion is that the fire resistance of alkaline-activated systems depends on the chemical and mineralogical composition of raw materials and on the type of activating solution. It can be concluded that $\text{K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ systems have higher melting point than $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ systems.^{36, 37, 38, 39, 40}

In order to understand the thermal stability of AAM in high temperature conditions, further studies are necessary on AAM phase transformation and microstructure changes. From the commercial point of view, namely, considering the possible launching of industrial production of this type of materials, additional research is necessary on fire-resistant products of large sizes, as well as the development and approbation of appropriate standards and testing methodologies.

2. Research methods for raw materials and alkali-activated aluminosilicate composites

Mineralogical composition of raw materials, AAM and ASC was determined by X-ray diffraction (XRD) (*PAN analytical X'Pert PRO*) but the structural analysis of functional groups was carried out with infrared *Furje* Spectroscopy (FTIR; *VARIAN 800 FT-IR*) in the spectral range from 400 cm^{-1} to 4000 cm^{-1} . An X-ray micro computed tomography was used to characterize the pore structure of material *Xradia μ CT-400* (XRadia, Concord, California, USA). Three-dimensional image analysis program *Avizo Fire 3D* was used for the reconstruction of the pore structure of specimens. To determine the total porosity and pore size distribution of specimens, pore segmentation and quantification methodology was used.⁴¹ Scanning electron microscope (SEM) (*Tescan Mira / LMU*) was used for AAM and ASC microstructure research. High temperature microscopy (optical dilatometer) (HTOM) EM201, HT163 was used to detect changes in the specimen dimensions by heating them. For specimen testing under high temperature conditions a high temperature dilatometer *NETZSCH DIL 402 PC* was used. AAM and ASC thermogravimetric analysis was performed with the high temperature system *DTA / DSC Baehr DTA 703*. Thermal conductivity of the materials was determined using *LaserComp* heat flow meter *FOX600*. Thermal cycling tests for ASC were performed according to GOST 20910-90. The non-destructive ultrasonic testing method was used to determine the damage to the structure of the material after the thermal cycling (ultrasonic testing equipment *Pundit 7*).

The bending and compressive strength was determined in accordance with LVS EN 1015-11 using prismatic specimens with dimensions 40 mm × 40 mm × 160 mm. Density was determined according to EN 1097-7, water absorption capacity – according to EN 1097-6. Open porosity was determined in accordance with LVS EN 1097-6 by immersing the specimens in water for 72 h. The total porosity was calculated according to the specific density determined using Le Chatelier method (ASTM C188).

2.1. Description of raw materials used in research

The alkali-activated materials (AAM) and alkali-activated aluminosilicate composite materials (ASC) used for the research purposes were obtained from the following raw materials.

Metakaolin (MKw) is a by-product of the glass granule production (*Stikloporas Ltd.*, Lithuania). In the production of foam glass granules, kaolinic clays are used as an anti-sintering agent. Kaolinic clays are calcined at 800 °C to 850 °C for 40 to 50 minutes, which corresponds to the production technology of glass granules. The average particle size is 10 µm. The chemical composition of MKw is given in Table 2.1.

Chamotte (Sh) is a commercially available material from the company *Witgert*. Sh was ground on a planetary ball mill at a speed of 300 rpm for 30 minutes in order to ensure a uniform particle size distribution. Chamotte chemical composition is given in Table 2.1. According to the XRD analysis, chamotte contains the following minerals: andalusite (Al_2SiO_5), sillimanite (Al_2O_3) (SiO_2), cristobalite (SiO_2), magnesite (MgCO_3), and silica (SiO_2).⁴²

Glass waste (LSG) is supplied from the fluorescent lamp recycling plant *SIA Lampu demerkurizācijas centrs* (Latvia). Finely ground glass (ground for 30 min in a planetary mill at a speed of 300 rpm) was used as a raw material for modifying the properties of AAM according to the intended use of AAM. The specific surface area of glass (LSG) is 1.126 m²/g. The average particle size of glass particles according to SEM does not exceed 26 µm, the particle size ranges from 8 µm to 30 µm.

Granulated ground blast furnace slag (GGBS) from *SIA Liepajas metalurģis* was obtained from melted iron slag by cooling it with water or steam to produce a glassy, grainy product, which was dried and then ground in *Retsch PM 400* planetary mill at 300 rpm for 30 min. The chemical composition of GGBS used is given in Table 2.1. In micrographs taken by SEM it can be observed that the size of the GGBS particles is from 0.1 µm to 10 µm. According to XRD analysis, the following compounds were found in GGBS: zinc oxide (ZnO), iron oxide (Fe_2O_3), calcite (CaCO_3), silicate (KCl), iron silicon (FeSi), zinc sulfide (ZnS), iron zinc oxide (FeZnO), and cristobalite (SiO_2).

Table 2.1

Chemical Composition of Raw Materials (wt. %)

Chemical composition	Raw materials							
	ASRW	GGBS	MKw	LSG	Sh	Q	K26	OL
Al ₂ O ₃	63.2	1.1	34.2	1.0	18.8	1.4	58	0.8
SiO ₂	7.9	6.1	71.8	68.1	76.7	96.8	39.1	42.1
CaO	2.6	15.5	0.1	1.4	0.3	–	0.1	–
SO ₃	0.4	3.3	–	–	–	–	–	–
TiO ₂	0.5	0.1	0.6	–	1.2	–	0.1	–
MgO	4.4	3.8	0.1	–	0.5	–	0.2	49.3
Fe ₂ O ₃	4.5	35.4	0.5	0.2	0.7	0.3	0.7	–
MnO	–	2.7	–	–	–	–	–	–
PbO	–	1.5	–	20.0	–	–	–	–
Na ₂ O	3.8	–	0.6	8.0	1.0	–	0.8	0.07
K ₂ O	3.8	3.9	–	1.2	0.8	–	0.9	–
ZnO	–	20.7	–	–	–	–	–	–
Others	2.6	5.4	0.5	0.1	–	0.5	–	–
LOI, 1000 °C	6.21	–	0.2	–	–	–	–	–

Refractory brick lining residues from sawing (K26) (*Morgan Thermal Ceramics*), were used as heat-resistant aggregates. K26 was ground for 30 min in a planetary mill at a speed of 300 rpm. Chemical composition of K26 is given in Table 2.1. According to the technical specification, the operating temperature of K26 is from 1260 °C to 1790 °C. The average particle size is 3.5 µm. According to XRD analysis, K26 contains such minerals as mullite (Al₆Si₂O₁₃) and aluminium oxide or corundum (Al₂O₃).

One of the aggregates used in this research was commercially available **quartz sand (Q)** with a fraction of 0.3 mm to 1.0 mm from *SIA Saulkalne S*. The sand was ground for 30 min in a planetary mill at a speed of 300 rpm, obtaining an average particle size of 126 µm. Chemical composition is given in Table 2.1. Quartz sand consists of α-quartz.

Olivine sand (OL) with a fraction of 0.3 mm to 2 mm was used as a heat-resistant filler in the research. OL sand was ground for 30 min in a planetary mill at a speed of 300 rpm. As a result average particle size d_{50} is 192 µm. XRD analysis identifies minerals such as forsterite (Mg₂(SiO₄)), ringwoodite ((Mg, Fe)₂SiO₄). Chemical composition is given in Table 2.1.

Aluminum scrap recycling waste (ASRW) is the final waste product resulting from the processing of aluminum scrap. ASRW was ground for 30 min in a planetary mill at a speed of 300 rpm. Chemical composition of ASRW is given in Table 2.1. The ICP-OES element analysis of ASRW shows the following elements: aluminum – 34.40 %, silicon – 4.40 %, magnesium – 2.44 %, calcium – 1.32 %, Na – 1.69 %, K – 2.31 %, S – 0.07 %, Cl – 4.23 %,

Fe – 3.60 %, Cu – 0.99 %, Pb – 0.14 %, Zn – 0.60 %. According to the XRD, ASRW contains metallic aluminum (Al), iron sulphite (FeSO_3), aluminum nitride (AlN), corundum (Al_2O_3), aluminum iron oxide (FeAlO_3), magnesium dialuminium (MgAl_2O_4), silica (SiO_2), aluminum chloride (AlCl_3), and aluminum hydroxide ($\text{Al}(\text{OH})_3$). The presence of AlN in ARSW explains the specific odor felt during the binding of AAM and ASC, when the gas is released during the pore system formation. Particle size ranges from 1 μm to 50 μm .

Two activation solutions were used for the research purposes: 1) alkaline activation solution with $M_s = 1.67$ obtained by modification of commercially available sodium silicate solution from *SIA Vincents Polyline* with silicate module $M_s = 3.22$, adding commercially available sodium hydroxide flakes from *Tianye Chemicals Ltd.* (China) with 99 % purity; 2) 6M NaOH alkaline activating solution was made from commercially available sodium hydroxide flakes from *Tianye Chemicals Ltd.* (China). NaOH flake purity was 99 %.

2.2. Specimen preparation

Prior to mixing, all the raw materials were cooled to $-21\text{ }^\circ\text{C}$ to delay the onset of the activation reaction and prolong the time until the mortar bonding starts. An alkaline activating solution was added to a dry raw material mixture and the mortar was mixed for 1 minute. The prepared mortars were molded into molds of 40 mm \times 40 mm \times 160 mm and vibrated on a vibrating table for 5 seconds. The amount of fresh mortar filled in a mold was calculated so that after the volume increase of the specimen the mold would be full, while maintaining maximally low bulk density of the specimen. The molds were coated with films and the samples were hardened for 24 hours at $80\text{ }^\circ\text{C}$. The samples were then aged at a room temperature until the planned tests were performed.

3. Results of the research work

3.1. Metakaolin-based porous alkali activated materials: influence of additives on structure formation processes

In this part of the Doctoral Thesis research was carried out on the effects of granulated ground blast furnace slag (GGBS) and glass waste (LSG) additives with regard to the structure formation processes and properties of the AAM based on metakaolin. The research assessed the amount of heat generated during the AAM solidification process, identified new mineral formation during the activation process, studied the pore structure of the solidified material, as well as certain mechanical and physical properties. AAM compositions are given in Table 3.1.

As a result of the chemical reaction between the alkali activation solution, the iron sulphite (FeSO_3) contained in ASRW and GGBS, ammonia and sulphur dioxide are produced, which form a more homogeneous AAM pore structure. This process is characterized by exothermic reaction.

Table 3.1

AAM Composition, mass ratio (%)

Compositions	MKw	GGBS	ASRW	LSG	Proportion of sodium silicate solution to solids
MK-A	1	–	1	–	0.75
MK-A-G	1	–	1	1	0.70
MK-A-S	1	1	1	–	0.63

The GGBS additive delays the onset of an exothermic reaction for 35 minutes (Fig. 3.1). The pore structure of MK-A-S is relatively homogeneous to that of the MK-A and MK-A-G specimens and it has a positive effect on the mechanical properties of the material. The maximum temperature of the exothermic reaction (~89 °C to 99 °C) at the beginning of the production of all specimens is an important prerequisite for the formation of pore structure and obtaining of mechanical strength.

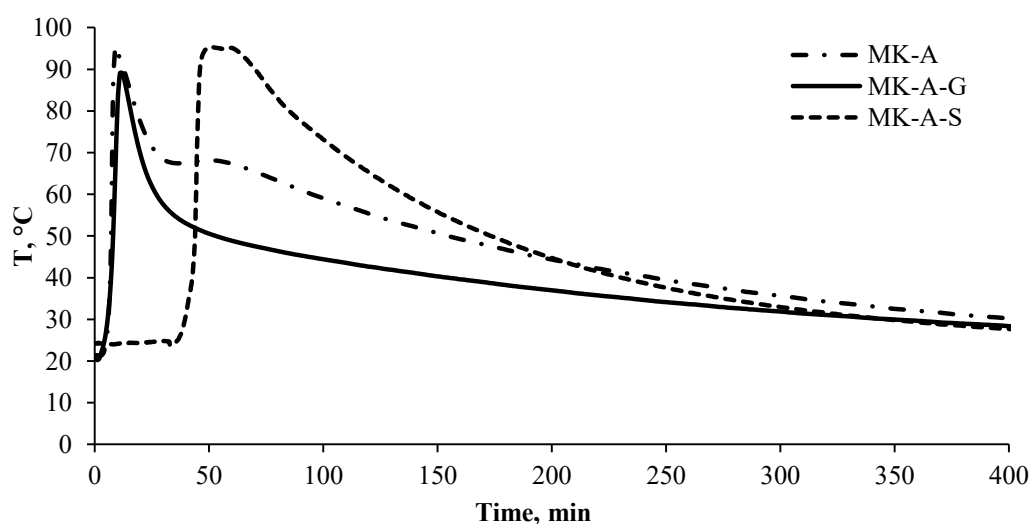


Fig. 3.1. Exothermic reactions of aluminosilicate composite specimens.

The observed elevation (between 20° and $30^\circ 2\theta$) of the XRD diffractogram of all studied specimens demonstrates the emergence of new amorphous phases, which are traditionally described as the aluminosilicate gel formed by polymerization of amorphous compounds present in raw materials (Fig. 3.2).

The characteristic elevation of the amorphous phase slightly shifts to $40^\circ 2\theta$ for the specimens with GGBS additive. The only crystalline phase, which was identified in specimens MK-A and MK-A-G, is quartz (SiO_2). In turn, MK-A-S contains crystalline compounds such as ZnO , CaCO_3 , and ZnFe_2O_4 .

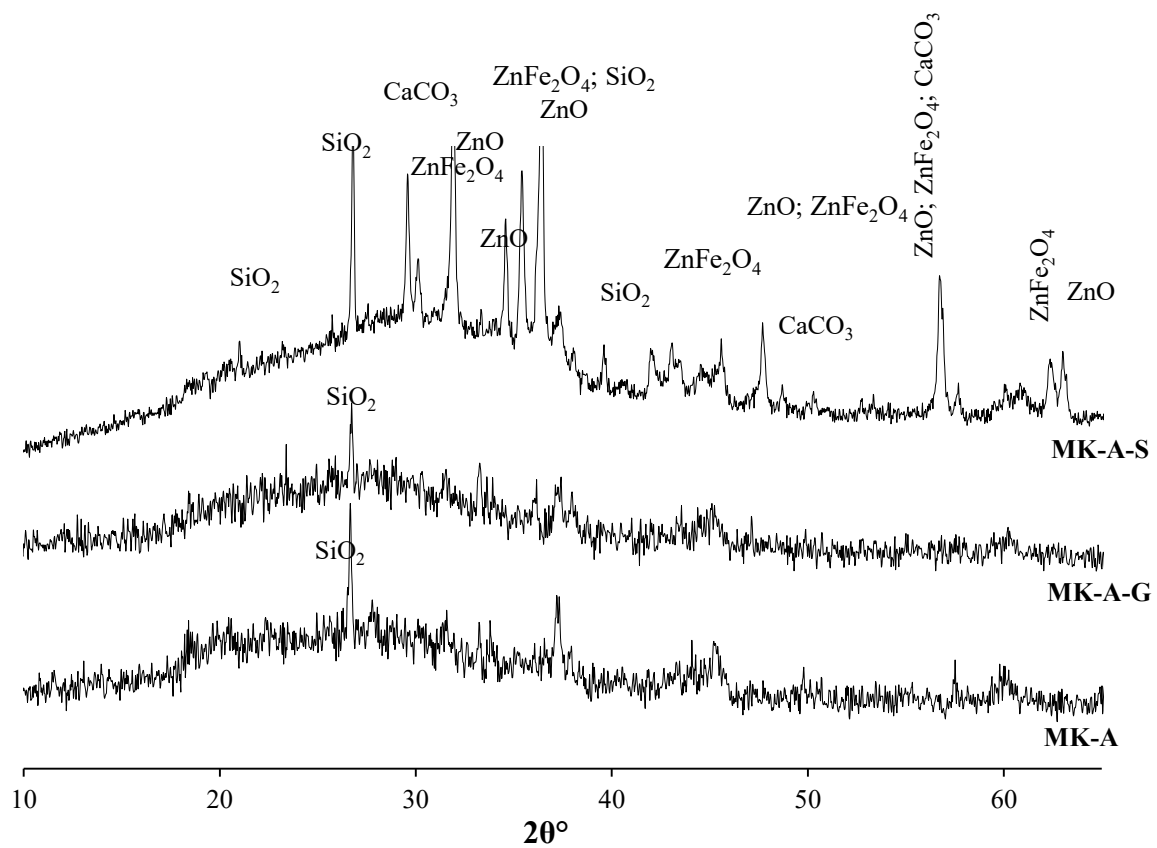


Fig. 3.2. XRD diffractograms of aluminosilicate composites aged for 28 days.

FTIR analysis of the AAM specimens was performed and compared with FTIR curves obtained from the raw materials (Fig. 3.3). During the alkali activation process, new compounds were formed that are characterized by vibration of a certain wavelength: vibration spectrum with a peak at 1082 cm^{-1} (characteristic of MKw) at a wavelength of 1003 cm^{-1} (MK-A), 1013 cm^{-1} (MK-AG) and 983 cm^{-1} (MK-AS). This indicates the modification of raw materials during the alkali activation process. Absorption peaks found in raw materials in the range of 433 cm^{-1} to 475 cm^{-1} disappear or become less pronounced after alkali activation.

The GGBS and LSG additives have a significant impact on the process of pore formation and porosity of AAM, as well as their mechanical and physical properties. According to the porous system studies, it can be concluded that the strength of the material can be increased slightly if the AAM contains a glassy phase formed by adding a glass additive to the composition of the material (specimens MK-A-G). GGBS additive significantly increases the mechanical properties of AAM (bending strength – 4.5 times, compressive strength – 2 times) but glass additive increases the bending strength by 1.5 times, compressive strength – 1.2 times compared to the specimen MK-A without additives (Table 3.2).

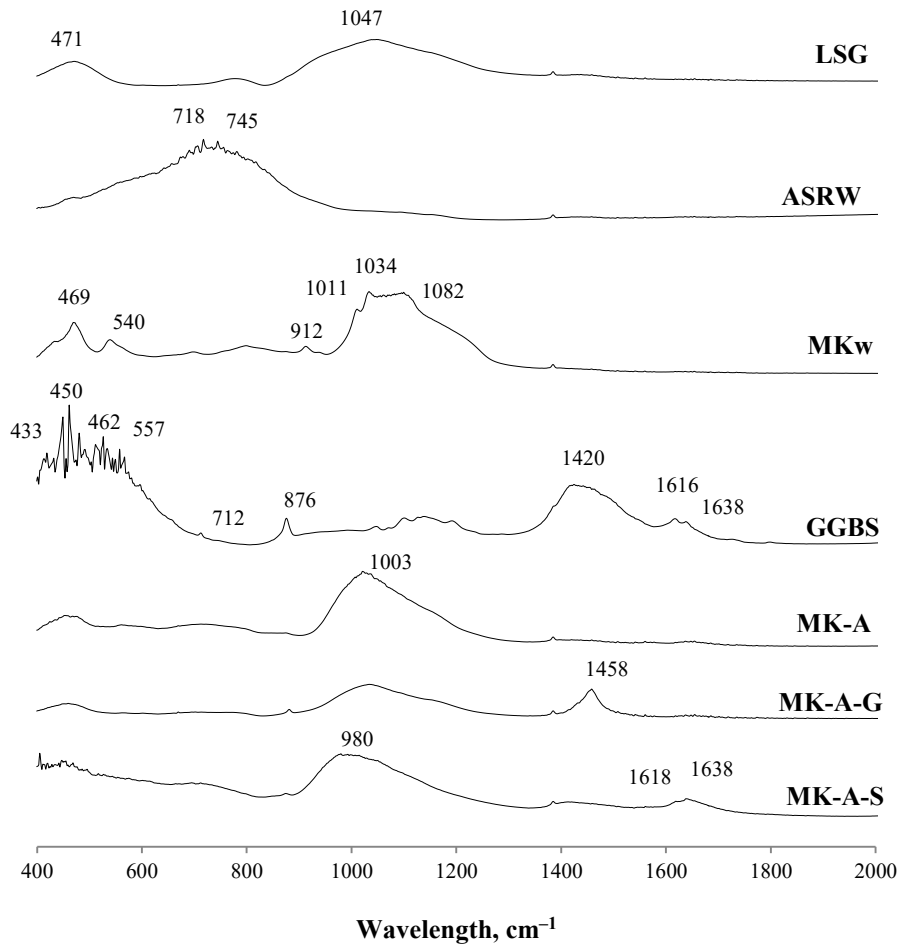


Fig. 3.3. FTIR results for materials used and for alkali-activated aluminosilicate composites aged for 28 days.

Increased open porosity is due to the nature of the formation of pore structure; namely, evaporation of gases and free water during the mixing of mortar in high temperature conditions (exothermic reaction). This also explains the fact that the obtained AAM has a very high water absorption rate. MK-A specimens have the highest water absorption rate (77 %) with a relatively lowest open porosity (27 vol. %). This can be explained by the fact that the walls of the pores are very porous and consist of a lot of small micropores, and thus water can penetrate into the porous walls of most pores. The proportion of open pores of MK-AG and MK-AS is smaller, which is probably due to the effect of additives on pore formation processes (Table 3.2).

The three-dimensional pore structure reconstruction for specimens MK-A, MK-A-G and MK-A-S was performed with the Avizo Fire 3D image analysis program, and the porosity of the total material (Table 3.2 and Fig. 3.4) and the pore size distribution in the specimens were determined as well.

Table 3.2

Physical and Mechanical Properties of Non-heated AAM

Composition	Density, kg/m^3	Water absorption W_m , %	Open porosity, %	Total porosity (ASTM C188), %	Compressive strength f_c , MPa	Bending strength f_m , MPa	Porosity (Micro-XCT), %
MK-A	380 ± 12	77 ± 5	27 ± 2	86 ± 2	1.1 ± 0.2	0.2 ± 0.1	53
MK-A-G	420 ± 15	68 ± 3	30 ± 3	84 ± 2	1.4 ± 0.2	0.3 ± 0.1	53
MK-A-S	470 ± 13	63 ± 2	30 ± 2	83 ± 2	2.0 ± 0.2	0.9 ± 0.1	41

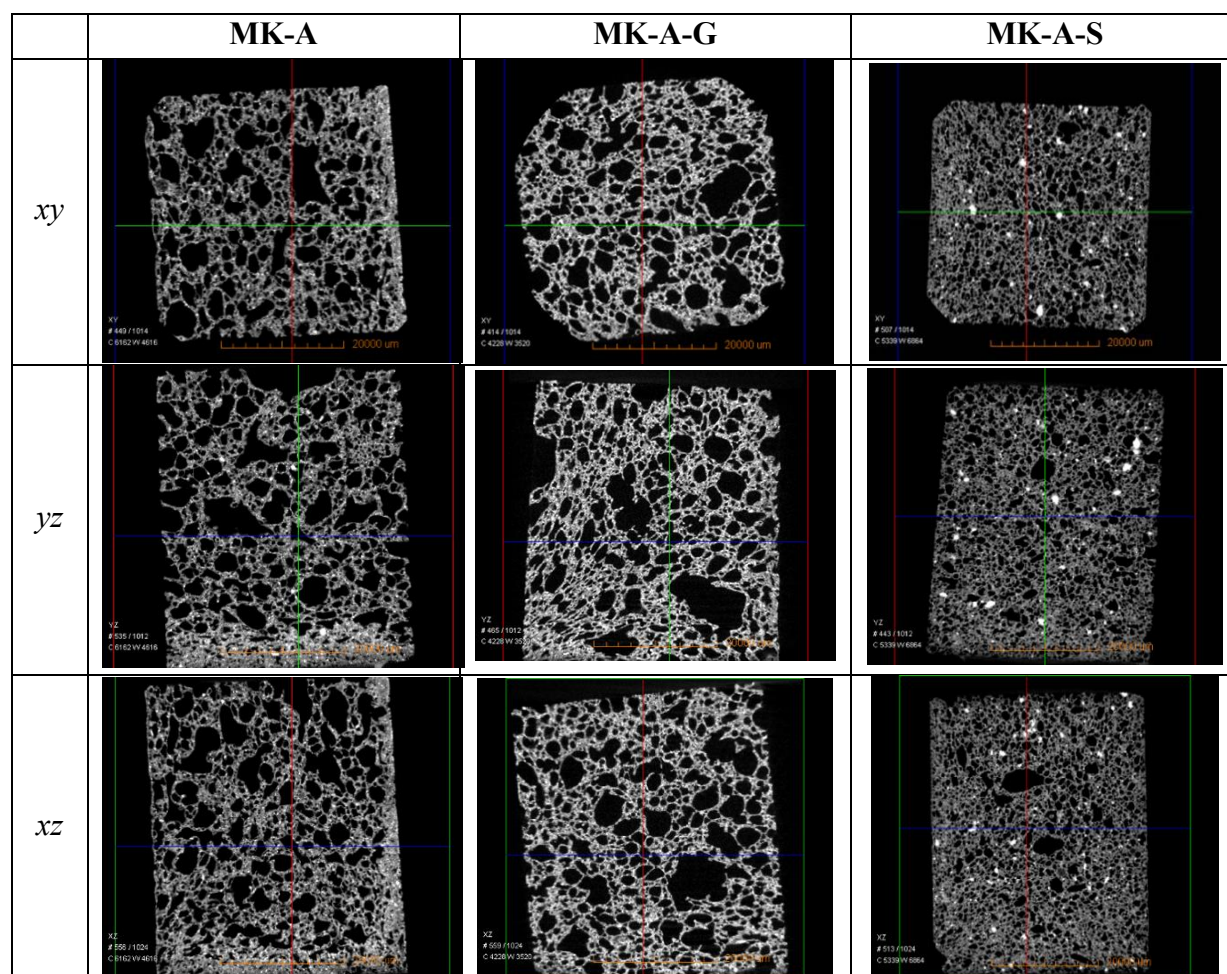


Fig. 3.4. Micro-tomography *Avizo Fire 3D* images for specimens MK-A, MK-A-G and MK-A-S.

It was found that the results of AAM pore structure research may vary significantly depending on the research method chosen. The differences in the total porosity results of the studied specimens determined by ASTM C188 and the X-ray micro-computer tomography technique can be explained by the fact that the X-ray micro-computer tomography technique that was used has a resolution of more than $48 \mu\text{m}$, but in the structure of the material, according to SEM measurements (Fig. 3.5), a significant amount of pores with dimensions of less than $48 \mu\text{m}$ can be detected. Therefore the obtained porosity results with *Avizo Fire 3D*

program can be applied to macropores ($> 48 \mu\text{m}$), while the difference between the total porosity determined according to ASTM C188, and the porosity determined by *Avizo Fire 3D* can be regarded as porosity consisting of micro and capillary pores.

The methods used in this study prove that it is necessary to use different methods that complement and substantiate each other in order to gain a complete view of the physical, mechanical and thermal properties of the material.

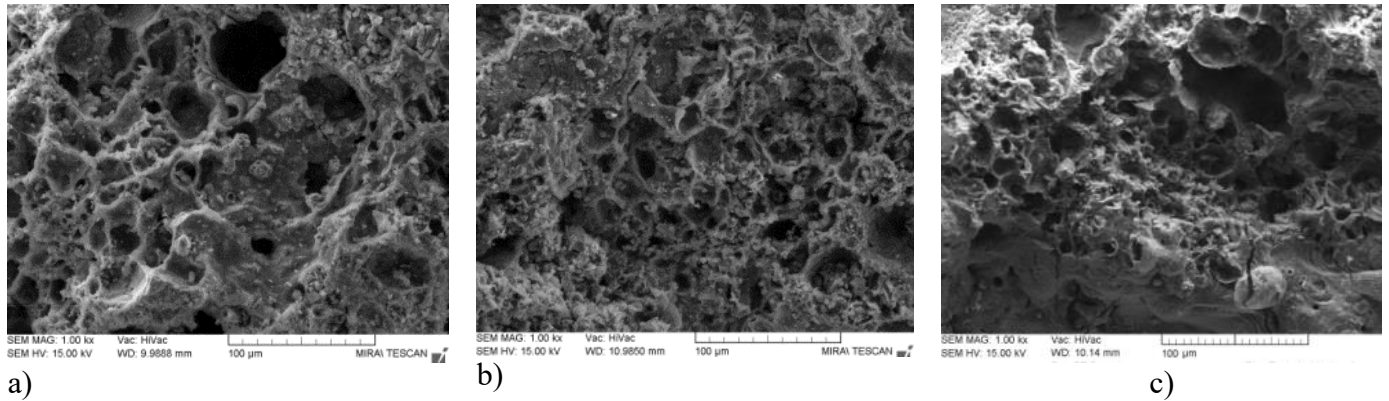


Fig. 3.5. SEM photomicrography for non-heated AAMs: a) MK-A; b) MK-A-G; c) MK-A-S, increase by 1000 \times .

After the heat treatment of the specimens at $800 \text{ }^\circ\text{C}$ the following changes can be observed (Table 3.3): for all specimens an increase can be observed in the total porosity (up to 36 %) and water absorption (up to 84 %). After the heat treatment of the specimens at $800 \text{ }^\circ\text{C}$ microcracks were formed, which had a negative impact on the mechanical properties of the material.

Table 3.3

Physical and Mechanical Properties of the AAM after Thermal Treatment at $800 \text{ }^\circ\text{C}$

Composition	Density, kg/m^3	Water absorption, W_m , %	Open porosity, %	Total porosity (ASTM C188), %	Compressive strength f_c , MPa	Bending strength f_m , MPa
MK-A	370 ± 11	85 ± 6	41 ± 3	92 ± 2	0.56 ± 0.10	0.1 ± 0
MK-A-G	406 ± 10	74 ± 4	33 ± 2	89 ± 3	0.72 ± 0.10	0.1 ± 0
MK-A-S	453 ± 12	66 ± 2	36 ± 2	84 ± 2	0.90 ± 0.10	0.3 ± 0.1

3.2. Porous alkali activated materials (AAM) and alkali-activated aluminosilicate composite materials (ASC) based on metakaolin: impact of glass additive and quartz aggregates on thermal properties of the material

According to the previous research, GGBS additive significantly increases mechanical properties of AAM (bending strength – 4.5 times, compressive strength – 2 times), but the glass additives increase bending strength 1.5 times, and compressive strength – 1.2 times.

However, the GGBS was not used for further studies as compounds that could have a negative effect on human health were released during the alkali activation process.

In this part of the Doctoral Thesis the research was made on the impact of glass additive on the heat resistance of MKw-based AAM. The study was divided into two parts: the first part was related to the heat-resistance of AAM depending on the amount of LSG in the composition, the second part focused on the impact of various amounts of quartz aggregates on the heat resistance of the material. The heat resistant aggregates were used for the production of ASC in order to increase the resistance of ASC under high temperature conditions and to reduce changes in the dimensions of products. Though quartz aggregates can not be considered as heat resistant fillers, there are found scientific research works on the quartz sand influence on the material shrinkage in high temperature applications.

The usefulness of the research is approved by the research work of Kamesu on the positive effect of quartz sand on the heat resistance of alkali-activated materials. Kamesu et al. made metakaolin-based AAMs by activating them with a KOH solution and using fine quartz sand (100 μm to 1 mm) or α -alumina (0.1 μm to 100 μm) as an aggregate and evaluating the thermal properties of these materials.⁴³ The composition of AAM and ASC used for the research is given in Table 3.4.

Table 3.4

Composition of AAM and ASC, Mass Ratio (wt%)

Composition	MKw	ASRW	LSG	Q	Ratio of solid components and sodium silicate solution
A10-A1-G0	1	1	0	0	0.7
A10-A1-G0.5	1	1	0.5	0	0.7
A10-A1-G1	1	1	1	0	0.7
A10-A1-G0-Q3	1	1	0	3	0.7
A10-A1-G0-Q5	1	1	0	5	0.7
A10-A1-G1-Q3	1	1	1	3	0.7
A10-A1-G1-Q5	1	1	1	5	0.7

DTA and TG tests were performed on specimens with glass additive (A10-A1-G1) and without glass additive (A10-A1-G0) to detect changes in the dimension during the heating process (Figs. 3.6 and 3.7). The endothermal effect that was detected in the initial heating stage at a maximum temperature of 110 °C can be explained by evaporation of the mechanically bound water from the material structure and dehydration of aluminosilicate gel ($\text{Si}(\text{OH})_4$). In the temperature range of 90 °C to 130 °C, water was released intensively from the sodium hydroxide solution, which was used as an activating solution for obtaining AAM. TG curve confirmed the results included in Table 3.5, which were obtained with the HTOM. Namely, for the studied specimens the mass loss did not exceed 15 % regardless the maximum heating temperature.

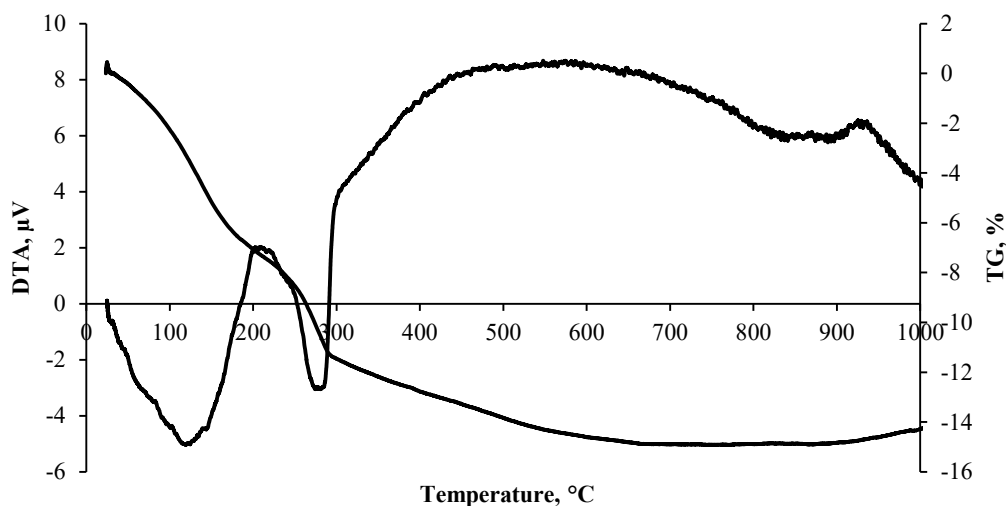


Fig. 3.6. A10-A1-G0 DTA and TG thermograms of AAM specimens.

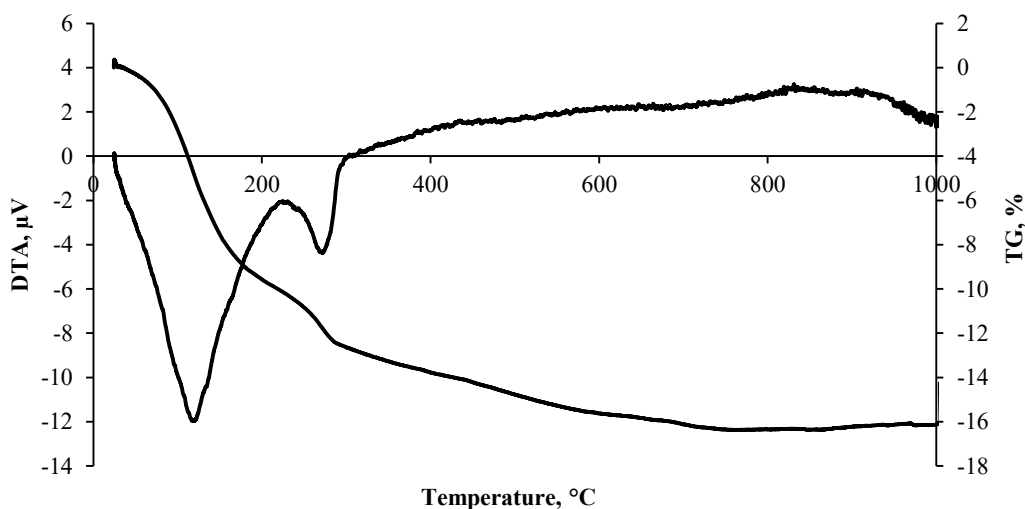


Fig. 3.7. A10-A1-G1 DTA and TG thermograms of AAM specimens.

According to XRD analysis, ASRW contains both aluminum hydroxide and aluminum nitrite, which reacting with water vapor in a temperature range of 120 °C to 150 °C can form $\text{Al}(\text{OH})_3$ and NH_3 . Endothermic effect, which was detected in the temperature range of 220 °C to 280 °C is associated with $\text{Al}(\text{OH})_3$ decomposition (Figs. 3.6 and 3.7). The intensity of the endothermic effect depends on the proportional amount of ASRW in each of the compositions studied.

As the specimen A10-A1-G0 has proportionally more MKw in the content, there is also more pronounced exothermic effect, which can be seen in Fig. 3.6 (in the temperature range of 300 °C to 800 °C), which is related to the restructuring of aluminosilicate gel. Aluminosilicate gel is formed by activation of alkali when an activating solution reacts with amorphous compounds contained in MKw.

Two exothermic effects that can be detected in the temperature range of 800 °C to 900 °C characterize the emergence of new minerals. It is possible that at 800 °C part of $\text{Al}(\text{OH})_3$ and

metallic Al reacts with NaOH and forms new minerals such as NaAlOH_4 , but at the temperature of $900\text{ }^\circ\text{C}$ it is an albite ($\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{A}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$). Minor endothermal effect at $573\text{ }^\circ\text{C}$ is linked to the change of quartz modification from $\alpha\text{-SiO}_2$ to $\beta\text{-SiO}_2$.

Table 3.5

Physical Properties of AAM before and after Heat Treatment

Composition	Temperature, $^\circ\text{C}$	Δm after heating, %	Density before heating, kg/m^3	Density after heating, kg/m^3
A10-A1-G0	800	-14.8	340 ± 11	330 ± 10
	900	-14.4	340 ± 12	330 ± 10
	1000	-13.6	340 ± 10	320 ± 9
	1100	-12.8	340 ± 11	340 ± 12
A10-A1-G0,5	800	-14.5	324 ± 9	320 ± 11
	900	-14.3	324 ± 10	320 ± 12
	1000	-15.3	323 ± 11	304 ± 9
	1100	-14.9	323 ± 10	311 ± 10
A10-A1-G1	800	-14.0	300 ± 11	300 ± 12
	900	-14.2	310 ± 11	310 ± 11
	1000	-13.7	330 ± 13	340 ± 13
	1100	-13.9	328 ± 12	300 ± 10

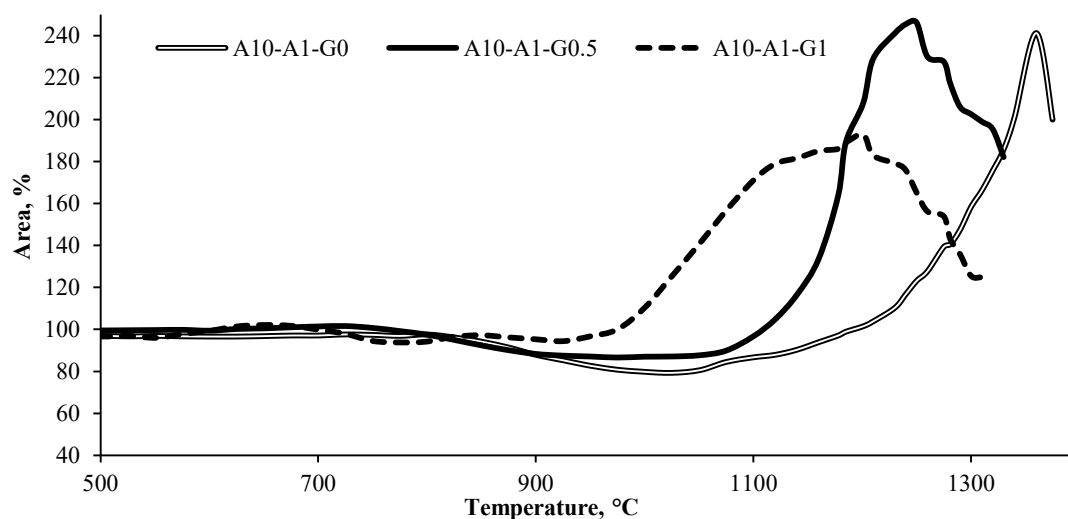


Fig. 3.8. High temperature microscopy curves: change of relative area during the AAM heating.

Analyzing the results of HTOM and comparing compositions with and without glass additives (AAM compositions), it was concluded that glass contributes to increased material

shrinkage at relatively lower temperatures, thereby lowering the “working temperature” of the material to 600 °C (Figs. 3.8 and 3.6).

Table 3.6

Changes in the Relative Area of AAM Specimens Heated at Different Temperatures

Composition	Shrinkage at 600 °C	Shrinkage at 700 °C	Shrinkage at 800 °C	Shrinkage at 900 °C	Shrinkage at 1000 °C
A10-A1-G0	3.4	2.9	2.5	11.7	20.2
A10-A1-G0.5	0.7	+1.4	2.5	11.7	13
A10-A1-G1	0.7	0.1	5.8	4.7	+10.3

* “+” expansion of the specimen

In order to minimize the negative effects of glass additive in high temperature conditions, quartz sand (Q) in the proportions of 3 and 5 parts were added to the compositions (see Table 3.7). ASC specimens with a density in the range of 540 kg/m³ to 560 kg/m³ were obtained with the total porosity ranging from 70 % to 78 %. Specimens with glass additive and quartz filler had higher mechanical strength: specimen A10-A1-G1-Q3 had compressive strength 1.8 MPa and bending strength – 0.9 MPa, but specimen A10-A1-G1-Q5 had compressive strength – 1.7 MPa and bending strength – 0.7 MPa. The lowest mechanical indicators were for the specimens A10-A1-G0-Q5 (without glass additive and with the highest quartz content): compressive strength – 1.4 MPa and bending strength – 0.5 MPa.

Table 3.7

Physical and Mechanical Properties of Non-heated ASC

Composition	Density, kg/m ³	Water absorption, W_m , %	Open porosity, %	Total porosity, %	Compressive strength f_c , MPa	Bending strength f_m , MPa
A10-A1-G0-Q3	550 ± 12	52.5 ± 2.8	30.9 ± 2.2	75.9 ± 0.6	1.6 ± 0.1	0.70 ± 0.14
A10-A1-G0-Q5	550 ± 10	56.3 ± 2.3	32.3 ± 1.9	78.3 ± 0.8	1.4 ± 0.1	0.50 ± 0.12
A10-A1-G1-Q3	560 ± 14	48.5 ± 3.0	27.6 ± 2.0	69.8 ± 0.4	1.8 ± 0.1	0.90 ± 0.20
A10-A1-G1-Q5	540 ± 11	50.9 ± 2.4	29.8 ± 2.1	72.4 ± 0.5	1.7 ± 0.1	0.70 ± 0.15

After heating the specimens at the temperature of 800 °C it was observed that in specimens with increased amount of quartz sand and glass at high temperatures (up to 800 °C) sintering takes place, which reduces water absorption and open porosity of the specimens (Table 3.8), but their mechanical properties improve considerably: compressive strength of specimen A10-A1-G1-Q3 increased from 1.8 MPa to 2.3 MPa, bending strength – from

0.9 MPa to 1.7 MPa but compressive strength of specimen A10-A1-G1-Q5 – from 1.7 MPa to 1.95 MPa, bending strength – from 0.7 MPa to 1.2 MPa.

Table 3.8

Physical and Mechanical Properties of ASC Heated at 800 °C

Composition	Density, kg/m ³	Water absorption, W_m , %	Open porosity, %	Total porosity, %	Compressive strength f_c , MPa	Bending strength f_m , MPa
A10-A1-G0-Q3	530 ± 14	89 ± 2.0	49 ± 2.2	79 ± 1.0	0.7 ± 0.1	0.2 ± 0
A10-A1-G0-Q5	520 ± 9	31 ± 1.9	35 ± 2.1	68 ± 0.9	1.8 ± 0.1	1.5 ± 0.1
A10-A1-G1-Q3	540 ± 13	19 ± 2.1	16 ± 2.2	69 ± 0.9	2.3 ± 0.1	1.7 ± 0.2
A10-A1-G1-Q5	400 ± 11	17 ± 2.0	13 ± 1.9	71 ± 0.7	1.95 ± 0.2	1.2 ± 0.1

Analyzing the data obtained by the HTOM method, the density of ASC with quartz sand was 540 kg/m³ to 560 kg/m³ after heating at 800 °C to 1100 °C (Table 3.9). The mass loss of the specimens after heating reached 8 % to 28 %.

Table 3.9

Physical Properties of ASC before and after Heating

Composition	Heating temperature, °C	Mass change, %	Density, kg/m ³	
			Before heating	After heating
A10-A1-G0-Q3	800	-8.7	550 ± 9	530 ± 10
	900	-8.6	560 ± 12	560 ± 11
	1000	-8.2	540 ± 10	540 ± 12
	1100	-8.1	520 ± 11	530 ± 11
A10-A1-G0-Q5	800	-12.1	550 ± 11	520 ± 13
	900	-27.5	580 ± 13	460 ± 10
	1000	-27.4	580 ± 13	440 ± 9
	1100	-26.6	590 ± 12	470 ± 11
A10-A1-G1-Q3	800	-18.7	560 ± 11	540 ± 13
	900	-26.1	510 ± 9	530 ± 10
	1000	-26.6	570 ± 10	540 ± 12
	1100	-27.0	540 ± 11	420 ± 11
A10-A1-G1-Q5	800	-28.4	540 ± 10	400 ± 11
	900	-27.9	590 ± 10	450 ± 13
	1000	-27.1	590 ± 9	470 ± 10
	1100	-28.0	560 ± 11	480 ± 13

Microstructure (Fig. 3.9) of the ASC heated at 1000 °C looks amorphous and homogeneous.

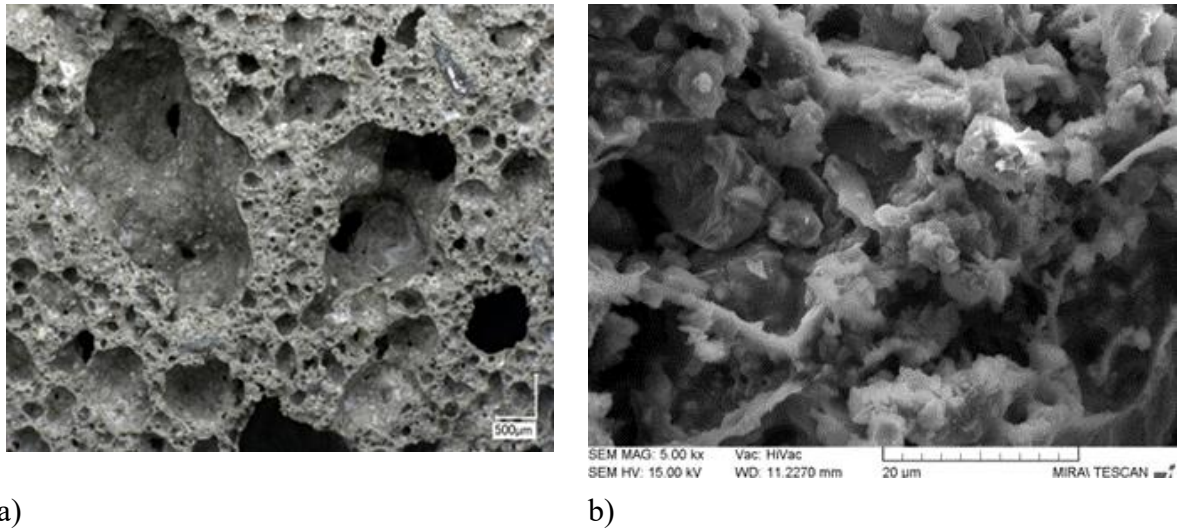


Fig. 3.9. Pore structure of ASC specimen A10-A1-G0-Q5: a) optical microscopy, b) SEM (magnification 5000 ×).

As previous studies have shown that Q limits the volume increase of ASC at temperatures above 1000 °C, high temperature microscopic tests were performed with specimens A10-A1-G0-Q3, A10-A1-G1-Q3, A10-A1-G0-Q5 and A10-G1-Q5 (Fig. 3.10).

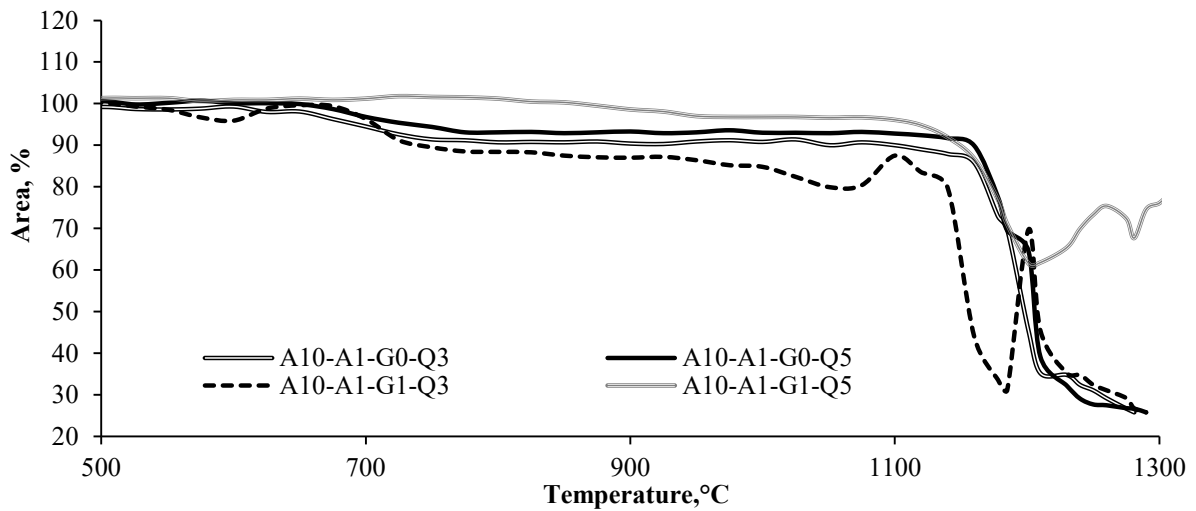


Fig. 3.10. High-temperature microscopic curve: changes in the relative area.

It was concluded that the glass additive improves the mechanical properties of metakaolin-based AAM but has negative effect on its heat-resistance properties, while the addition of quartz sand reduces the negative impact that the glass additive has on the heat-resistance properties.

It can be concluded that the maximum working temperatures of A10-A1-G0-Q3 and A10-A1-G0-Q5 are 600 °C (Table 3.10).

Table 3.10

Changes in the Relative Area of ASC Specimens Heated at Different Temperatures

Composition	Shrinkage at 600 °C	Shrinkage at 700 °C	Shrinkage at 800 °C	Shrinkage at 900 °C	Shrinkage at 1000 °C
A10-A1-G0-Q3	0.7	5.5	9.3	9.6	9.2
A10-A1-G0-Q5	+0.1*	3.2	6.9	6.7	7
A10-A1-G1-Q3	4.1	3.7	11.6	13	15.2
A10-A1-G1-Q5	+0.9*	+1.2*	+1.2*	1.4	3.2

* “+” expansion of the specimen

3.3. Porous alkali-activated aluminosilicate composite materials (ASC) based on chamotte: the effect of aggregates on the heat resistance of ASC

According to the research results described in previous chapters, it was concluded that the glass additive in the composition improves the mechanical properties of AAM (MKw-based) but has a negative effect on heat resistance properties. While adding quartz sand to the ASC reduces the negative impact of glass additive on heat resistance properties. For this reason, new solutions have been sought to increase the heat resistance properties of alkali-activated composites up to 1000 °C. According to the previous studies and literature analysis, the decision was made to replace the MKw with chamotte (Sh) for the preparation of ASC because it has high crystalline mullite content, which is stable during heating under high temperature conditions.

Chamotte is obtained with the calcination of kaolin clay in rotary kilns at 1350 °C. Chamotte is used in the production of heat-resistant materials. Although chamotte also contains a quartz phase, mullite reacts with alkali forming albite and anortite, which are stable at high temperatures, and make the material more durable and thus compensate for the negative effects of quartz.⁴⁴

Rovnanik has shown in his research that one of the ways of reducing thermal shrinkage is to use aggregates, which are stable at high temperatures (such as chamotte, chopped porcelain or cordierite) and have a low expansion coefficient. Such aggregates can be used at up to 1200 °C.⁴⁵

In this part of the Doctoral Thesis, research has been carried out about the impact of refractory brick lining residues from sawing (K26), olivine sand (OL) and quartz sand (Q) fillers on the structure forming processes and properties of chamotte-based ASC. The study identifies the formation of new minerals during the process of activation of raw materials, investigates the pore structure of hardened material, as well as identifies mechanical and physical properties. The effects of aggregates K26, OL and Q on the above mentioned processes and properties were analyzed.

The composition of the produced ASC specimens is given in Table 3.11.

Table 3.11

Compositions of ASC – Dry Raw Material Ratio (wt.%)

	S	0.3K	0.5K	0.3Q	0.5Q	0.3OL	0.5OL
ASRW	10	10	10	10	10	10	10
S	100	70	50	70	50	70	50
K26	–	30	50	–	–	–	–
Q	–	–	–	30	50	–	–
OL	–	–	–	–	–	30	50
6M NaOH	33 % of the total amount of dry raw materials						

Using the XRD method, changes in mineralogical composition resulting from ASC (Sh-based) heating at 800 °C and 1000 °C (Fig. 3.11) were determined.

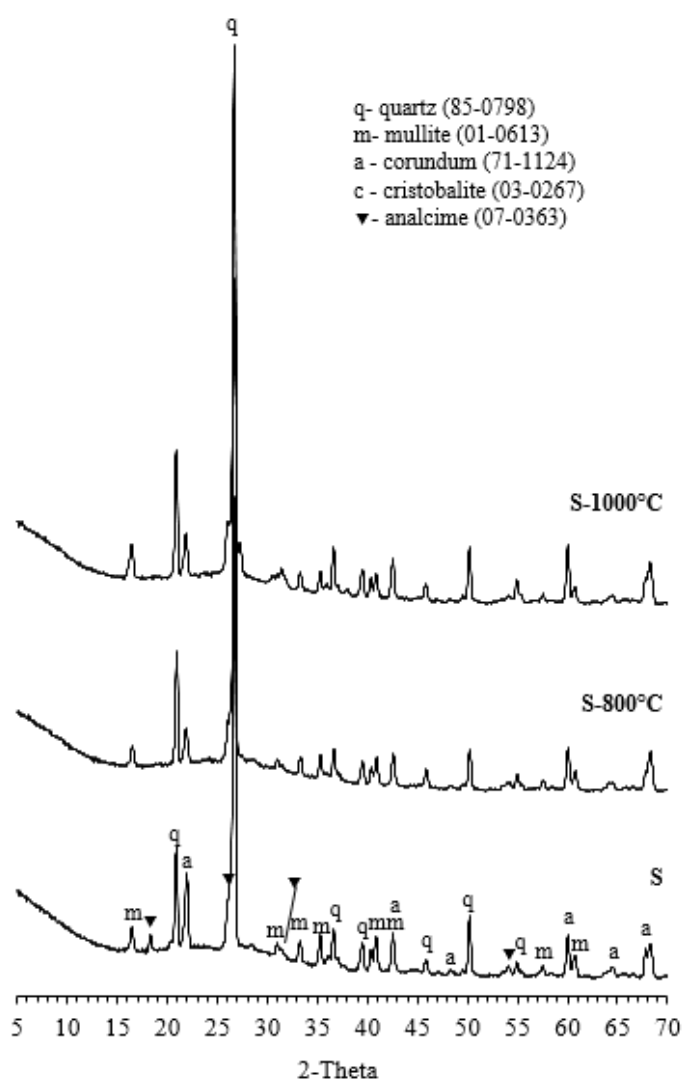


Fig. 3.11. Results of XRD analysis for S after heat treatment at different temperatures.

The XRD analysis results show that after curing at 80, 800 and 1000 °C phases such as mullite ($Al_{4.56}Si_{1.44}O_{9.72}$), quartz (SiO_2), analcime ($NaAlSi_2O_6 \cdot H_2O$), corundum (Al_2O_3) and cristobolite (SiO_2) were identified in specimen S.

According to the microphotographs taken by SEM (Fig. 3.12), it was concluded that the microstructure of all ASCs is similar and is not affected by the type and amount of aggregate added.

The main determining factor for the formation of porous structure is the amount of ASRW.

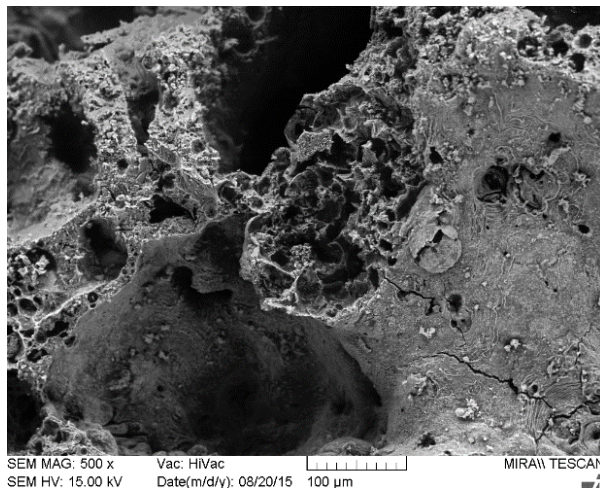


Fig. 3.12. 0,3Q microphotograph taken by SEM.

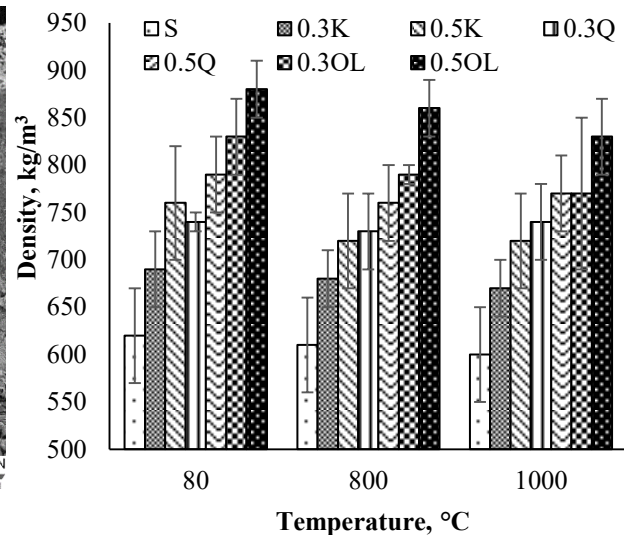


Fig. 3.13. Density of material.

Analyzing the effect of aggregates on physical properties, it was concluded that the density and granulometric composition of the aggregates play an important role. The finer fraction of aggregates provides lower density and greater mortar viscosity (e.g. for compositions with K26), while coarser aggregates (such as olivine sand) contribute to lower mortar viscosity and higher ASC density. The results show that ASC with OL, Q and K26 aggregates have a density of 600 kg/m^3 to 880 kg/m^3 (Fig. 3.13). Specimen S (reference composition) has the lowest density of 600 kg/m^3 to 620 kg/m^3 , and the highest water absorption of 37.9 % to 48.2 %. In contrast, specimen 0.5OL has the highest density (830 kg/m^3 to 880 kg/m^3) and the lowest water absorption (ranging from 26.1 % to 28.2 %) (Fig. 3.14). After heating at 800 °C and 1000 °C, the density of all specimens decreased due to the change of crystalline phases and formation of new compounds.

Specimen heating at 800 °C and 1000 °C temperature affects their open porosity (Fig. 3.15) and two causal links were observed: 1) specimen heating at high temperatures reduced the open porosity, which might be due to the fact that the open pores originally were partially filled with products with melting temperatures below 1000 °C; sintering and compacting of material in internal structure of the pore walls; 2) heat treatment increased the open porosity (for specimens containing Q and OL), which could be associated with

polymorphic transition of aggregate from one phase to other phases, thus increasing the volume and creating microcracks in the material, which results in a greater open porosity.

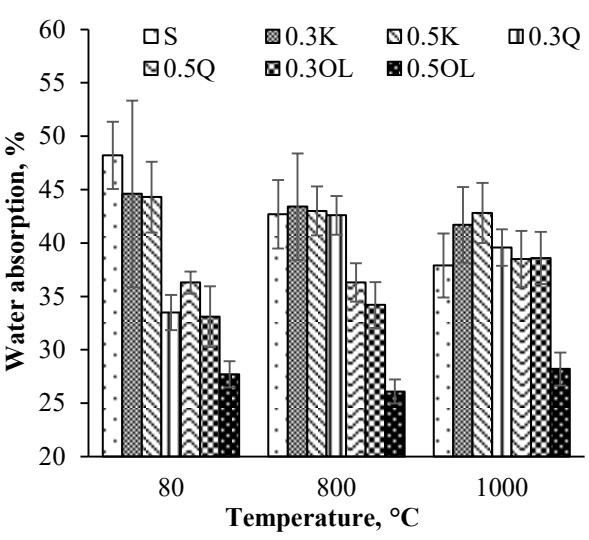


Fig. 3.14. Water absorption by mass, %.

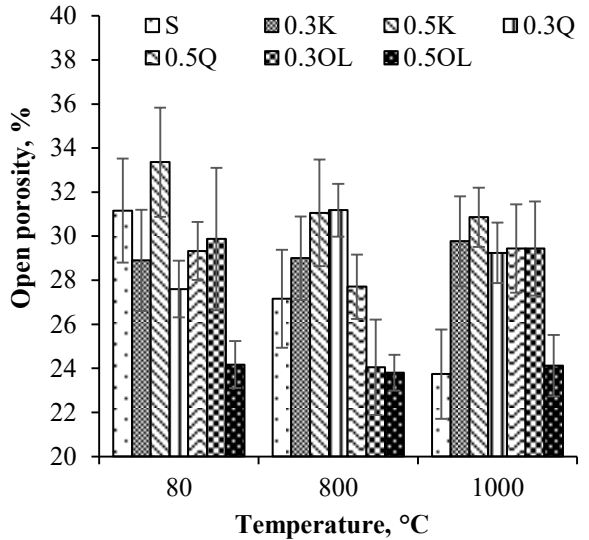


Fig. 3.15. Open porosity, %.

It can be concluded that the open porosity of the specimens after heating at 800 °C and 1000 °C depends on the chemical and mineralogical composition of the specimens: for the specimens with higher Al₂O₃ content (S and 0.5K) open porosity decreased and in the inner structure of material pore wall sintering and compacting was observed after heat treatment. For the specimens with higher SiO₂ content in the composition (0.5Q and 0.3OL) open porosity increased after heat treatment due to SiO₂ phase transitions.

One of the determining factors that influences the mechanical properties of ASC is the amount of Al in the compositions. The increased Al content (ensured by K26 filler) improves the mechanical properties of the specimens. The compressive strength of the specimens ranges from 0.8 MPa to 2.0 MPa (Fig. 3.16) but after heat treatment the compressive strength increased up to 2.7 MPa and the bending strength – up to 1.0 MPa (Fig. 3.17). The ASC strength properties with the K26 additive remained unchanged even after heat treatment at 1000 °C. In other specimens, mechanical strength decreased (Figs. 3.16 and 3.17). Under the influence of temperature the ASC microstructure can be changed or formation of microcracks can be observed due to expansion of aggregates, melting of zeolite crystals and their migration processes.

The obtained HTOM results are quite similar for all specimens, therefore it has been concluded that the aggregates used in this study (quartz, olivine sand and K26) did not significantly affect the shrinkage of the material up to 1000 °C or the changes occurred in the small inner pores that did not affect the total shrinkage of a specimen (Fig. 3.18). Similar trends were observed for all compositions of ASC, with a maximum shrinkage of 4 % between 750 °C and 1000 °C. Although the effect of olivine sand, quartz sand or refractory brick lining residues from sawing on ASC heat resistance properties is equivalent, K26 is considered the best aggregate because the composition with K26 aggregate has relatively low density but significantly better mechanical properties (compressive and bending strength)

compared to other compositions. Further studies will focus on further research of the composition of ASC with K26 and its effect on heat resistance.

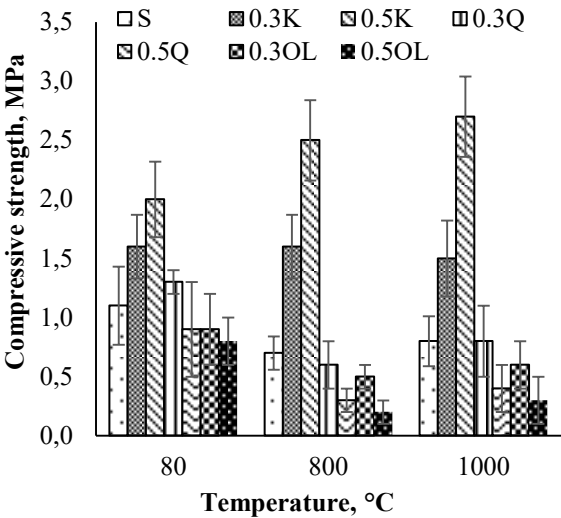


Fig. 3.16. Compressive strength results.

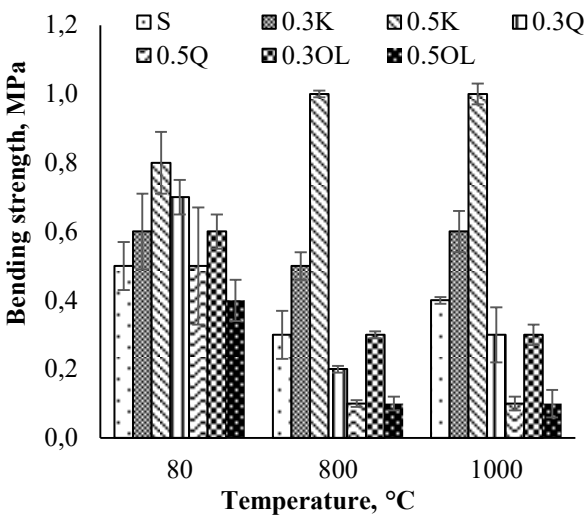


Fig. 3.17. Bending strength results.

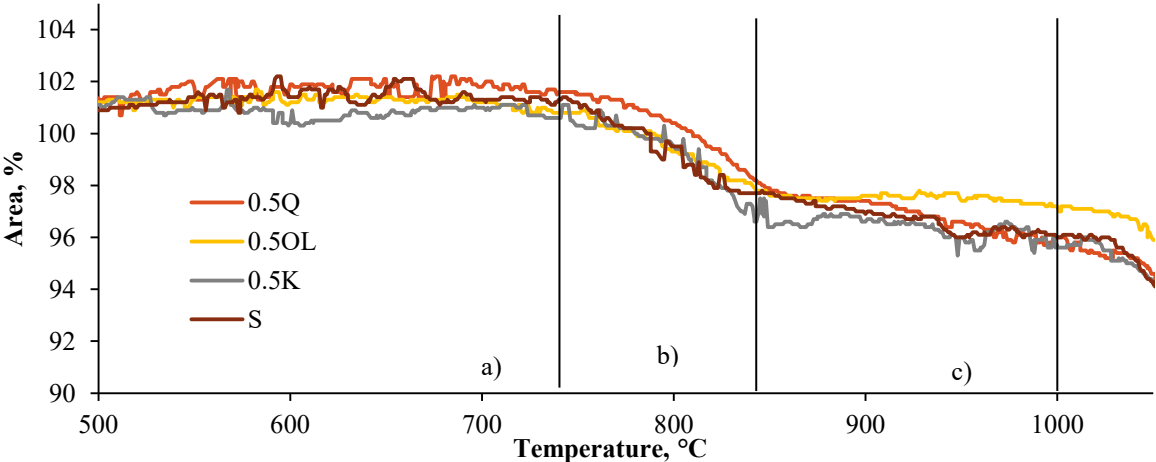


Fig. 3.18. High temperature microscopy curves: specific surface area changes during heating.

3.4. Porous alkali-activated aluminosilicate composite materials (ASC) based on chamotte: the effect of K26 on the heat resistance of ASC

According to previous studies, the K26 aggregate significantly increases the mechanical properties of ASC compared to the reference composition (activated chamotte only) – after heat treatment at 1000 °C the bending strength of specimens with K26 aggregate increased 2.5 times and compressive strength – 3.4 times. Therefore K26 was selected for further studies, which increases the mechanical properties of ASC under high temperature conditions compared to other aggregates studied in the previous chapter.

A mix of dry raw materials was prepared for the production of specimens, where chamotte was replaced with refractory brick lining residues from sawing aggregate (K26) in the proportion of 10 %, 30 % and 50 %. From the results obtained in the previous chapter it was concluded that the increased amount of Al in the K26 aggregate positively influences both the mechanical properties of the material and its application under high temperature conditions. This section will focus on the analysis of physical and mechanical properties of materials, the changes in specimen dimensions, and the loss of mass will be determined with the DTA/TG; the ASC pore structure will be described using Micro-XCT, the mineralogical composition of the materials will be determined with XRD method including the changes in specimens after high temperature treatment, changes in ASC dimensions during heating will be determined with high temperature microscope (HTOM). ASC compositions are given in Table 3.12.

Table 3.12

ASC Composition (% by weight)

Compositions	S	0.1K	0.3K	0.5K
ASRW	10	10	10	10
S	100	90	70	50
K26	0	10	30	50
Solid mixture and 6M NaOH, proportion	0.36	0.34	0.33	0.32

The obtained ASC density ranges from 621 kg/m³ to 756 kg/m³. As the K26 proportion in the material increases, density of the material also increases. After heat treatment of specimens at 800 °C and 1000 °C, density of the materials decreased for all specimens (Fig. 3.19).

Water absorption of ASC varies depending on the percentage of K26 in the composition as well as the temperature of the heat treatment. It can be concluded that all unheated specimens, regardless of their composition, have higher water absorption rate compared to the heated specimens (Fig. 3.20). Water absorption for unheated specimens ranges from 44.3 % to 48.2 %. The open porosity of the material for unheated specimens was in the range of 28.9 to 33.4 %, and after heat treatment at 800 °C and 1000 °C, open porosity and water absorption decrease can be observed (Fig. 3.21).

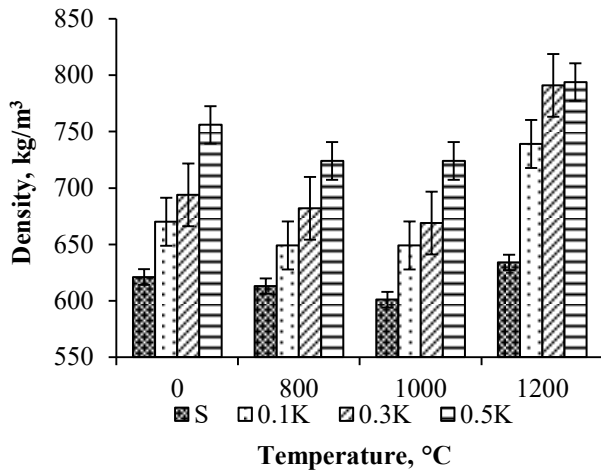


Fig. 3.19. Density of aluminosilicate composites depending on material composition.

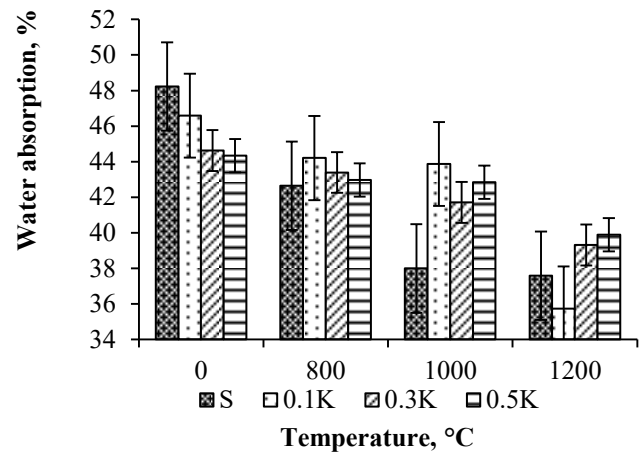


Fig. 3.20. Water absorption of aluminosilicate composites depending on material composition.

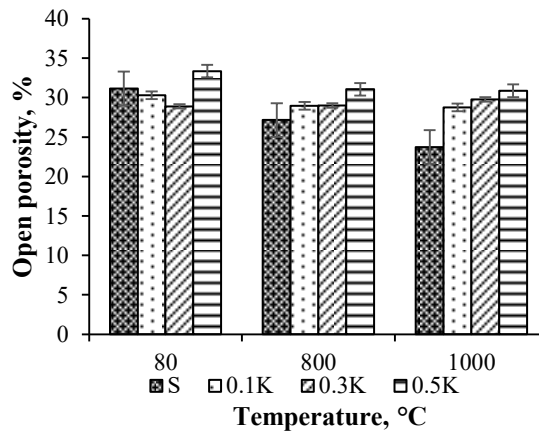


Fig. 3.21. Open porosity for specimen series S; 0.1K; 0.3K and 0.5K.

In the images captured by Micro-XCT the pore structure of the obtained specimens can be seen (Table 3.13). The highest proportion of pores in ASC is in the range from 100 μm to 5000 μm . Total porosity for all specimens reaches $\sim 90\%$. High open porosity is related to the peculiarities of the material structure formation: evaporation of gases and free water during binding of the material. ASC water absorption is relatively high: 29 % to 33 % for unheated specimens (Fig. 3.20).

It is not possible to detect small pores ($<48\ \mu\text{m}$) using the pictures taken by Micro-XCT, but they can be detected in large amounts in pictures taken by SEM (Figs. 3.22 and 3.23).

It can be concluded that ASC pore walls consist of small micropores, which are not detectable with the resolution of *Avizo Fire 3D* program. It provides an explanation for the difference in the results (porosity) from using two methods: ASTM C188 and Micro-XCT.

The lowest compressive strength was found for S. The average strength of unheated reference composition (S) specimens is 1.1 MPa.

ASC images captured with Micro-XCT

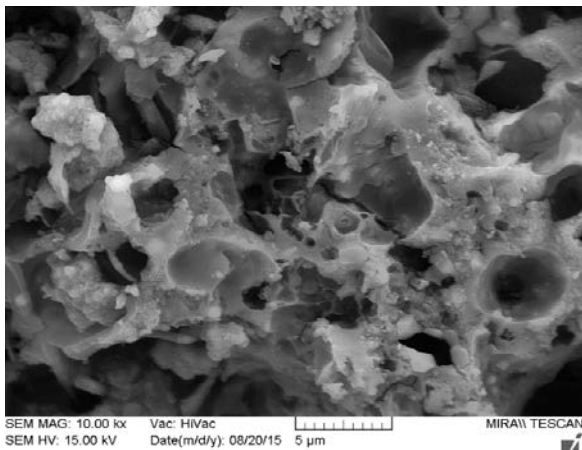
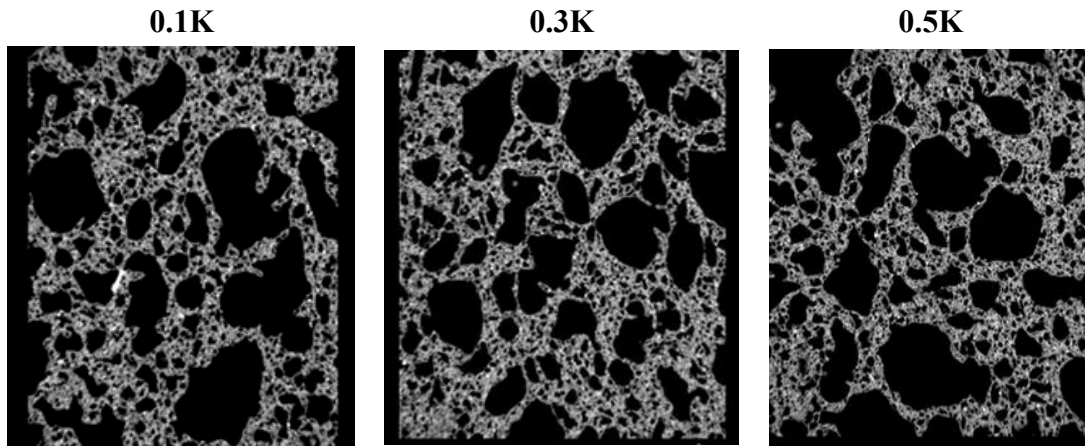


Fig. 3.23. Microstructure of specimen 0.3K, 10 000 × magnification.

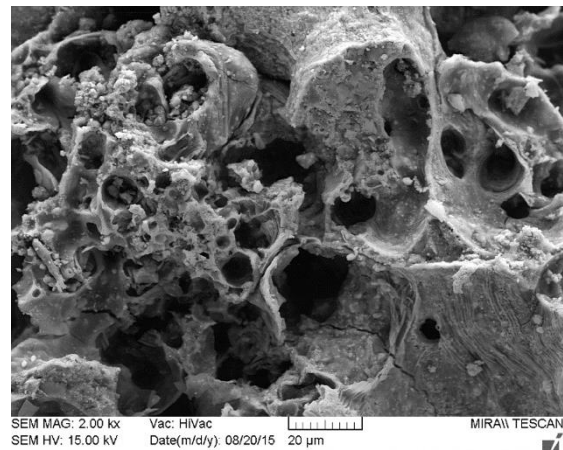


Fig. 3.22. Microstructure of specimen, 2000 × magnification.

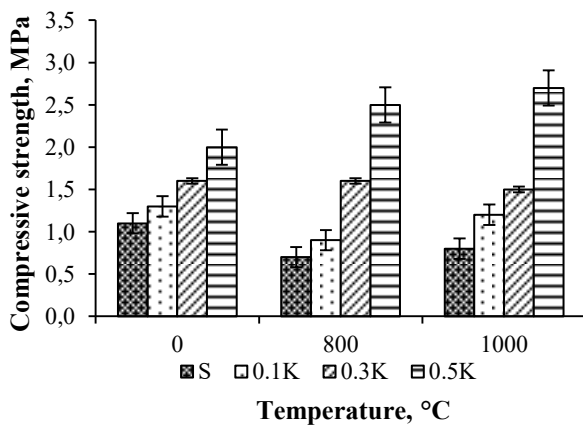


Fig. 3.24. Compressive strength.

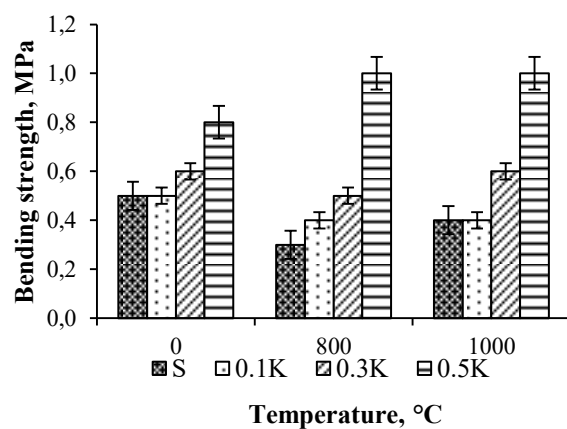


Fig. 3.25. ASC ultimate bending strength.

Mechanical properties of the specimens improved with the increase in the proportion of K26 in the composition. For the specimens where 50 % of chamotte was replaced by K26

(0.5K), the compressive strength increased two times compared to the reference composition – reaching 2.0 MPa (Fig. 3.24). After heat treatment at 1000 °C compressive strength of 0.5K specimens increased to 2.7 MPa. The highest bending strength was for all specimens heated at 1000 °C, regardless of composition it was 0.4 MPa to 1.0 MPa. Comparing specimens of series S, 0.1K, 0.3K and 0.5K among themselves it can be concluded that with higher percentage of K26 in the composition the bending strength of the materials increases (Fig. 3.25). This is due to the Al content in the composite: the higher the Al/Si ratio, the better are the mechanical properties of the material (Figs. 3.24 and 3.25). Figure 3.26 shows the effect of temperature (heating specimen 0.5K at 800 °C and 1000 °C) on changes of mineralogical composition in ASC specimens made of chamotte, replacing 50 % of it with K26. The peak, which can be seen in the XRD diffractograms ($2\theta = 10^\circ$ to 30°) reflects the amorphous phase in the raw materials, which in turn is characterized as the N-A-S-H gel resulting from the alkali activation process.⁴⁶

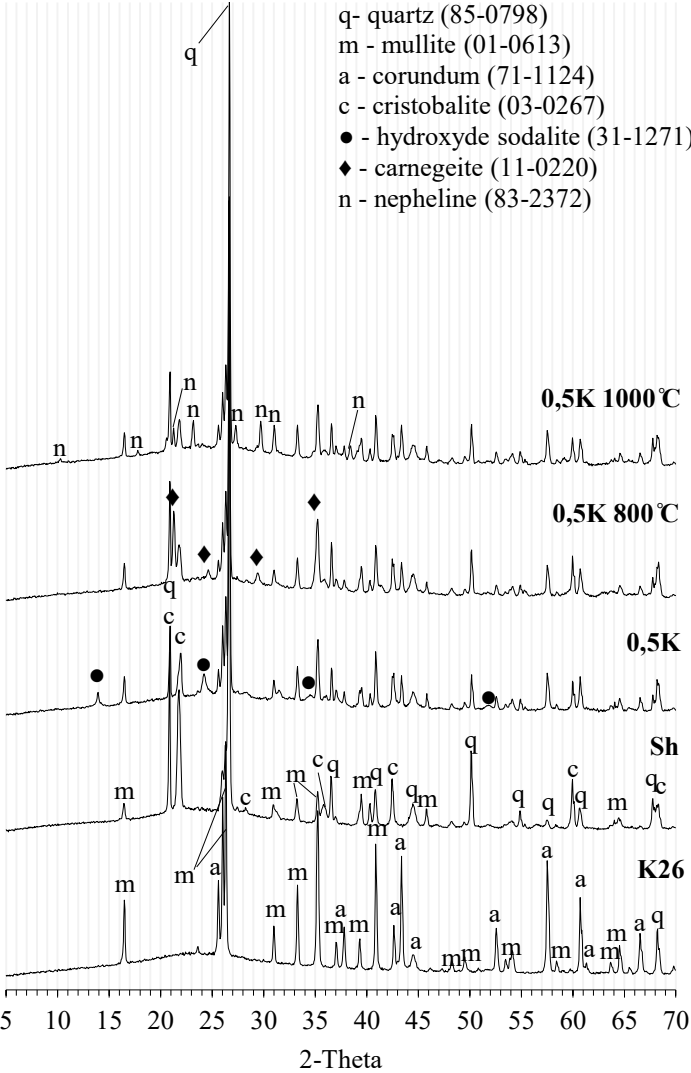


Fig. 3.26. XRD analysis of raw materials (K26 and chamotte) and ASC specimens 0.5K before and after high temperature treatment.

In specimens 0.5K, crystalline phases can be observed such as mullite ($\text{Al}_{4.56}\text{Si}_{1.44}\text{O}_{9.72}$), quartz (SiO_2), corundum (Al_2O_3), and cristobolite (SiO_2), which are made from raw materials – chamotte and K26. In addition, Na-sodalite ($1.08\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 1.68\text{SiO}_2\cdot 1.8\text{H}_2\text{O}$; sadolite group – zeolites) and N-A-S-H gel (aluminosilicate gel), which occurs during chamotte activation, have been found. Notable changes in N-A-S-H gel after heating of materials at various temperatures (800 °C and 1000 °C) were not detected by the XRD analysis. At the same time, after the heat treatment at 900 °C, Na-sodalite was no longer detected, but a new crystalline phase of carnegite was identified (NaAlSiO_4). This could be explained by the fact that the hydroxide sadolite transformed into zeolite X, which melts and becomes amorphous at 760 °C, while at about 800 °C it recrystallises into carnegite.⁴⁷ After heating at 1000 °C, phases such as quartz, mullite, corundum, and cristobolite, which remain from the raw materials and a new crystalline phase – nepheline ($\text{Na}_{6.65}\text{Al}_{6.24}\text{Si}_{9.76}\text{O}_{32}$) have been identified. In the temperature range from 900 °C to 1000 °C nepheline transforms into carnegite.

The relative area changes for ASC specimens calcined at different temperatures are given in Table 3.14. Based on the results of the high temperature microscope and dilatometer, it is concluded that the changes in the dimensions of specimens (S, 0.1K, 0.3K and 0.5K), when subjected to heat treatment at 800 °C, are minimal, i.e. 0.3 % to 0.5%.

Table 3.14

Changes in Composition Dimensions at Different Temperatures, %

Temperature, °C	S, Δl , %	0.1K, Δl , %	0.5K, Δl , %
800	0.5	0.3	0.5
900	3.1	2.4	0.9
1000	4.0	3.1	4.3
1100	13.1	13.9	4.6

The obtained HTOM data correspond to the results obtained with the high temperature dilatometry method (Fig. 3.27). The graph curves (Fig. 3.27) show that the K26 aggregate has a minimal effect on dimension changes of the material. Dimension changes of specimens (S and 0.5K) at 700 °C are below 0.5 %. Dimension changes for specimens of S and 0.5K series are shown in Fig. 3.27 illustrating 2 modes: 1) specimens 0.5K and S treated at 600 °C for 20 hours (S_600_800 and 0.5K_600_800), then temperature was raised to 800 °C, 2) specimens were treated only at 800 °C (S_800 and 0.5K_800).

For specimens of S and 0.5K series, the DTA curves shown in Fig. 3.28 were taken. For specimens S, the maximum value of the exothermic effect was reached at 815 °C and for the specimens 0.5K – at 864 °C. This exothermic effect could be explained by the decomposition of Na-sodalite and the formation of new crystalline phases. TG results show evaporation of free water at the temperature range of 100 °C to 200 °C. In the temperature range of 400 °C to 800 °C slight mass changes can be detected in the specimen series S having an increased proportion of chamotte.

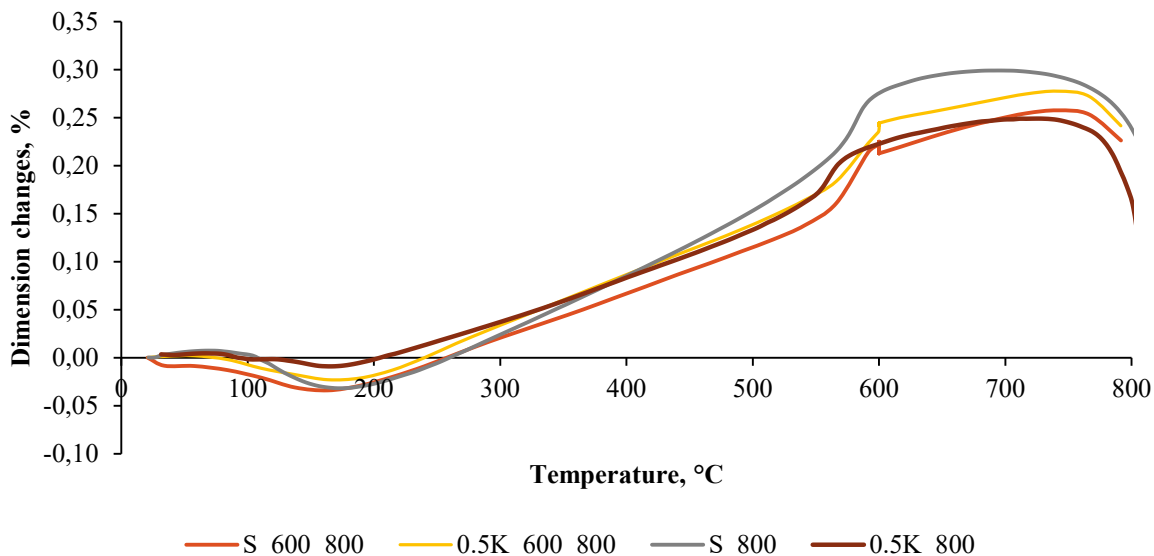


Fig. 3.27. Dimension changes determined by the dilatometry method for S and 0.5K specimens.

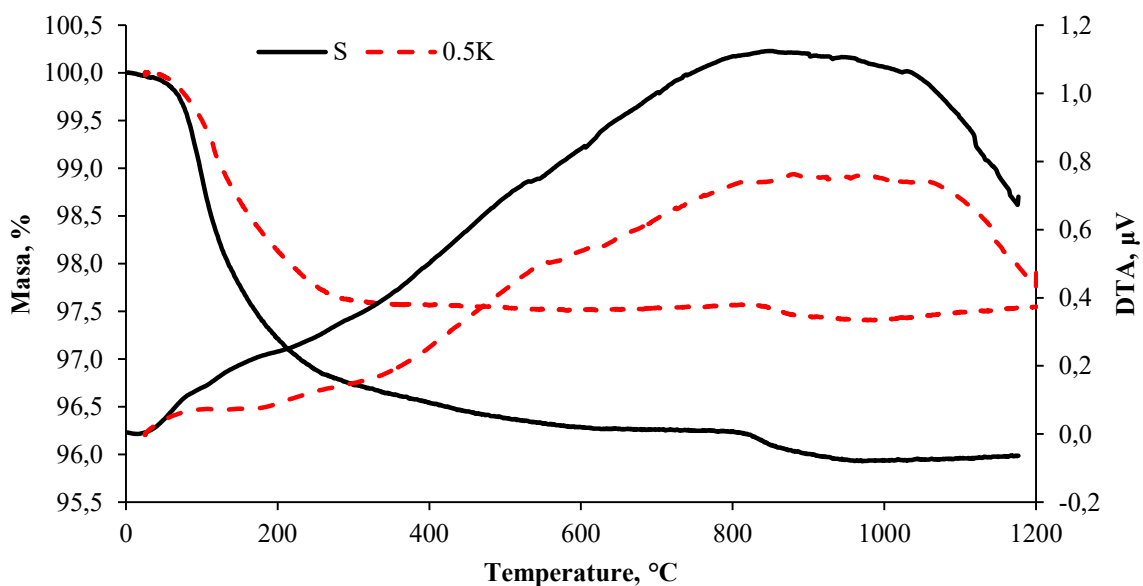


Fig. 3.28. DTA/TG curve for specimens of series S and 0.5K.

Rapid shrinkage of specimens begins at about 800 °C and is attributable to the complete decomposition of Na-sodalite and the beginning of new phase crystallization. In the heating process, the tested specimens undergo a 3-step dehydration process. First, physically bound water dehydrates to 200 °C. Second, chemically bound water dehydrates between 100 °C and 300 °C, and third, dehydroxylation processes for chemically bound OH groups occur at temperatures above 300 °C. The dehydration process ends at a temperature range of 400 °C to 600 °C, as can be seen from the DTA curves. A small endothermic effect, which is detected at

573 °C, is attributable to structural phase shift, when α -quartz SiO_2 transforms into β -quartz. This conclusion is also based on the results of the dilatometry test (Fig. 3.27).

The results of the dilatometry test were compared with the results of DTA/TG (Fig. 3.28) and XRD. They substantiate and confirm the phase shift of the material described above. It can be concluded that the K26 aggregate has a minimal effect on the dimension and mass change of the ASC under the influence of high temperature. It was concluded that the obtained chamotte-based ASC with K26 aggregate can be used at a working temperature up to 800 °C – shrinkage of the material reaches 0.3 % to 0.5 %.

3.5. Heat resistance tests of ASC

The previously studied chamotte-based ASCs with K26 aggregates are suitable as insulating material for industrial equipment, such as industrial furnaces, where the insulation material must be stable under conditions of multiple heating and cooling cycles. In this part of the Doctoral Thesis, research was carried out on heat resistance of chamotte-based ASC with K26 aggregate under repeated cycles and exposing them to thermal shock. ASC specimens, which have been previously thermally treated at 800 °C (heating rate 5 °C/min, 3 hours at a maximum temperature of 800 °C and slowly cooled) and unheated ASC specimens were tested. The study analyses the deformations of ASC structure after each heating cycle at 800 °C and measures ultrasonic velocity in order to indirectly detect structural damage. The studied compositions of ASC are given in the Table 3.15.

Table 3.15

ASC Composition, (% by weight)

Compositions	S	0.1K	0.3K	0.5K
ASRW	10	10	10	10
S	100	90	70	50
K26	0	10	30	50
Solid mixture and 6M NaOH solution, proportion	0.36	0.34	0.33	0.32
Al_2O_3 / 6M NaOH ratio (A/N)	25.12/0.36 = 69.77	29.04/0.34 = 85.41	38.76/0.33 = 117.45	44.72/0.32 = 139.75

In Fig. 3.29, the specimens after the heat resistance cycles are shown. It has been concluded that the spread of ultrasonic velocity in specimens decreases after each cycle of heat treatment, which indicates structural changes – microcracks occur reducing the strength of a specimen.

In Table 3.16, the ultrasonic indicators obtained after each heating/cooling cycle are shown. In order to assess efficient use of materials in high temperature equipment and their heat resistance, the ultrasonic velocity rate 300 m/s was defined as the critical limit characterizing the beginning of material destruction or degradation.

It was concluded that thermally treated specimens (heating rate 5 °C/min, 3 hours at a maximum temperature of 800 °C and slowly cooled) can withstand several heating/cooling cycles.

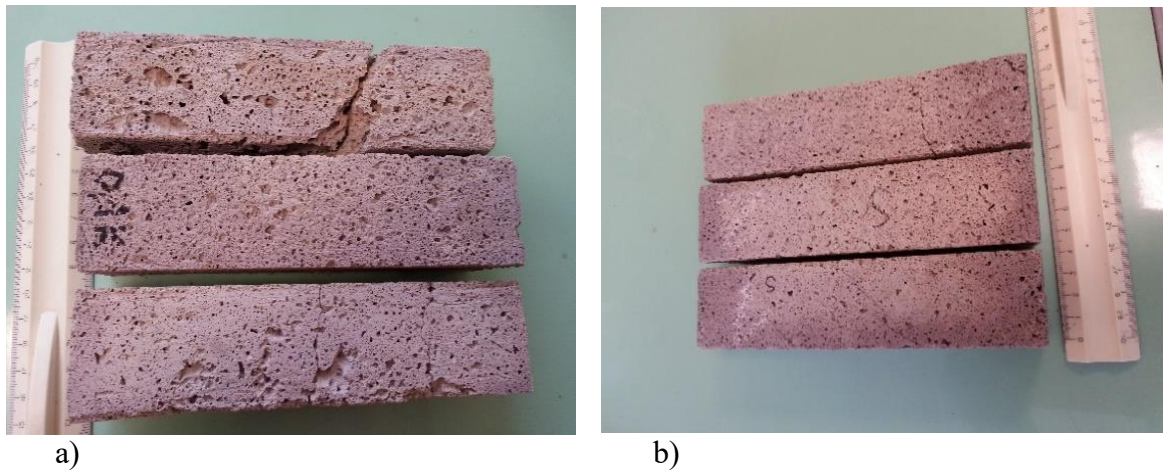


Fig. 3.29. Specimens after 800 °C cycle: a) 0.1K specimens with previous thermal treatment at 800 °C; b) S specimens with previous thermal treatment at 800 °C.

Table 3.16

Ultrasonic Velocity after Heat Cycling for the Specimens of Series S, 0.1K, 0.3K and 0.5K Activated by NaOH

Number of cycles	Unheated specimens and specimens with previous thermal treatment at 800 °C						
	S, m/s	S_800, m/s	0.1K, m/s	0.1K_800, m/s	0.3K, m/s	0.3K_800, m/s	0.5K_800, m/s
In the beginning	1661	889	1682	898	1590	1084	1433
Cycle 1	681	480	794	574	831	737	1101
Cycle 2	160	213	262	379	515	466	705
Cycle 3	139	236	218	158	411	325	624
Cycle 4	–	139	144	161	266	325	625
Cycle 5	–	–	–	–	178	384	572
Cycle 6	–	–	–	–	171	384	593
Cycle 7	–	–	–	–	153	175	317

The highest quality of heat cycling result is obtained for composition 0.5K, where Al₂O₃ / 6M NaOH ratio is the highest. It can be concluded that the K26 aggregate improves ASC heat resistance properties. Thus, specimens containing an increased percentage of K26 aggregate are suitable as an insulating material in high temperature equipment.

3.6. Approbation of results

The production of the studied innovative high-temperature materials involves a series of defined processes resulting in commercially available innovative insulating material, which is suitable for use in high temperature conditions. In the alkali activation process, it is necessary to follow strictly defined steps, which prevent possible errors in the production of the material. The deviation from the ASC production process can lead to defects and structural changes. Within the framework of the Doctoral Thesis, guidelines have been developed for the production of innovative ASC using the alkali activation method. The working temperature of the obtained ASC can reach 1000 °C.

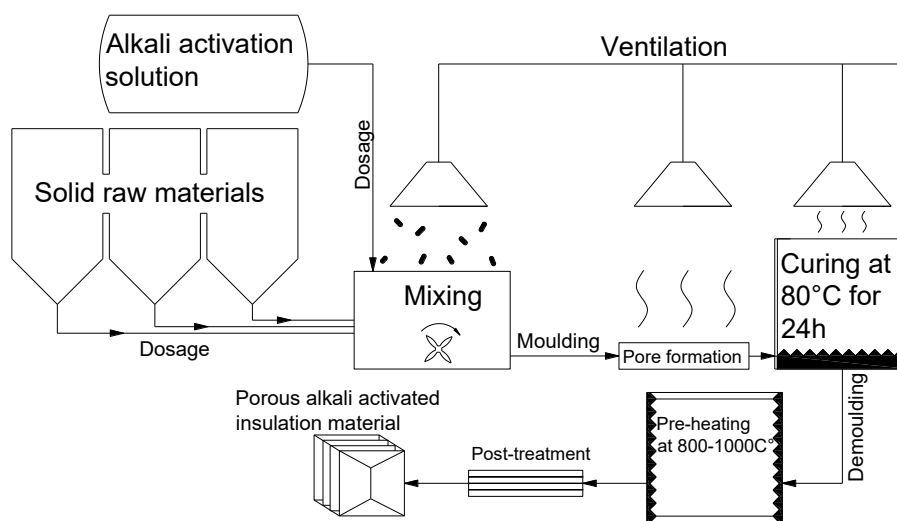


Fig. 3.30. Technological guidelines for the production of high temperature insulation material.

Technological guidelines are given in Fig. 3.30. The cooled dry raw materials are dispensed from the storage tank in the mixer and homogenized. Homogenisation can be accomplished with both a hand mixer in small volumes and a forced mortar mixing machine with mixing vanes on the shafts. Dust is possible during the mixing process, which requires an extraction. After the addition of the cooled alkali solution, the process of activation of the raw materials and formation of pore structure takes place. Depending on the pore-forming reagent and composition, as well as the raw material temperature, the formation of the ASC porous structure may begin in 1 to 15 minutes after adding the activation solution to the dry raw material. Using aluminum recycling waste, in the process of pore formation and curing NO_x and SO_2 gases and their compounds are liberated, which may be harmful for the human health and well-being; therefore it is necessary to plan in advance the solution for collecting these gases. After the pore formation, the material hardens at 80 °C for 24 hours. After 24 hours, the specimens are demolded and undergo thermal treatment at 1000 °C. Before the heat treatment, the specimens are shaped in order to level surfaces and obtain the necessary size.

Plate prototypes with dimensions of 45 cm × 45 cm × 5 cm, application temperature up to 800 °C, were made to approbate the technological process. Because ASC density is relatively

low, it can be easily shaped by hand tools – saws, files, milling cutter. The material has been approved in collaboration with the *Keramserviss* company (Figs. 3.31–3.34).



Fig. 3.31. The boards are easy to shape with hand tools.



Fig. 3.32. The sheet prototype material is embedded in the outer insulation layer.



Fig. 3.33. Temperature data meters in the insulation material to be tested.

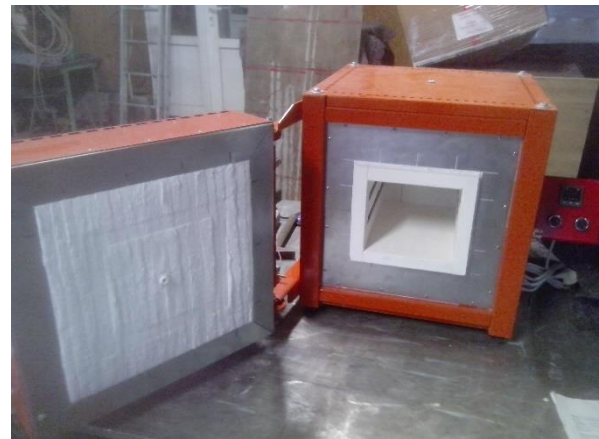


Fig. 3.34. Final product – demonstration furnace.

4. Conclusions of the Doctoral Thesis

- The research results demonstrated that porous alkali-activated aluminosilicate composite materials (ASC) with heat-resistant aggregates can be obtained by activating the waste product metakaolin and chamotte, and using aluminum scrap recycling waste for the pore formation. The obtained materials have porosity from 65 % to 86 % by volume, density from 350 kg/m³ to 850 kg/m³ and thermal conductivity from 0.14 W/(m K) to 0.16 W/(m K).
- The research results demonstrated that glass and quartz sand additives (increased SiO₂ quantity) improve the mechanical properties of ASC, but decrease the heat resistance

properties by increasing shrinkage under high temperature conditions. The glass additives increase the bending strength of the material 1.5 times (0.3 MPa), the compressive strength – 1.2 times (1.4 MPa) compared to the reference composition, while using quartz sand as an aggregate improves compressive strength up to 1.7 MPa and bending strength up to 0.7 MPa.

- The research results demonstrated that granulated ground blast furnace slag (increased Fe_2O_3 volume) contributes to the formation of homogeneous pore structure with dominant pore sizes ranging from 1000 μm to 5000 μm , thus significantly increasing the mechanical properties of AAM. Namely, the compressive strength was 2 MPa (2 times higher with regard to the reference composition), bending strength was 0.9 MPa (4.5 times higher with regard to the reference composition).
- The research results demonstrated that by increasing Al_2O_3 proportion in the composition it is possible to obtain ASC with higher mechanical properties and thermal stability. If there are increased quantities of alumina component in the system and $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ proportion is less than 2, heat-resistant phases, such as carnegite and nepheline, are formed. Increasing the proportion of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (> 2) the compounds with low melting temperature begin to form in the system.
- The research results demonstrated that aggregates with higher Al_2O_3 content (refractory brick lining residues from sawing (K26)) significantly improve ASC heat resistance properties and mechanical properties. Namely, the compression strength is 2.7 MPa, and bending strength is 1 MPa.
- The research results demonstrated that the chemical composition influences the properties of ASC and determines application of the material under high temperature conditions.
- The research results demonstrated that ASCs are suitable for the insulation of industrial equipment with operating temperatures up to 1000 °C. Based on the results obtained with the high temperature microscope and dilatometer, it is concluded that chamotte-based compositions with the refractory brick lining residues from sawing (K26) at the working temperature up to 800 °C show shrinkage of 0.3 % to 0.5 %, while at the working temperature up to 1000 °C the shrinkage of the material reaches 3.1 % to 4.3 %. The material has been approbated in collaboration with the *Keramserviss* company.

5. Literatūra/Literature

1. Eiropas komisija. Sestā vides rīcības programma. http://europa.eu/rapid/press-release_IP-11-996_lv.htm.
2. Eiropas komisija. Eiropas Parlamenta un Padomes direktīva 2006/21/EK. <http://www.varam.gov.lv/files/text/32006L0021.pdf>. Accessed: August 22, 2018.
3. Eurostat. Statistika par atkritumiem. 2017. https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Waste_statistics/lv. Accessed: November 7, 2018.
4. Andini S, Cioffi R, Colangelo F, Grieco T, Montagnaro F, Santoro L. Coal fly ash as raw material for the manufacture of geopolymer-based products. *Waste Manag.* 2008; 28(2): 416–423. doi:10.1016/j.wasman.2007.02.001.
5. Pimraksa K, Chindaprasirt P, Rungchet A, Sagoe-Crentsil K, Sato T. Lightweight geopolymer made of highly porous siliceous materials with various Na₂O/Al₂O₃ and SiO₂/Al₂O₃ ratios. *Mater Sci Eng A.* 2011. doi:10.1016/j.msea.2011.04.044.
6. Baščarević Z, Komljenović M, Miladinović Z, et al. Effects of the concentrated NH₄NO₃ solution on mechanical properties and structure of the fly ash based geopolymers. *Constr Build Mater.* 2013; 41(3): 570–579. doi:10.1016/j.conbuildmat.2012.12.067.
7. Deventer JSJ Van, Provis JL, Duxson P, Lukey GC. Reaction mechanisms in the geopolymeric conversion of inorganic waste to useful products. 2007; 139: 506–513. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.02.044.
8. Rattanasak U, Chindaprasirt P. Influence of NaOH solution on the synthesis of fly ash geopolymer. *Miner Eng.* 2009; 22(12): 1073–1078. doi:10.1016/j.mineng.2009.03.022.
9. Nath SK, Kumar S. Influence of iron making slags on strength and microstructure of fly ash geopolymer. *Constr Build Mater.* 2013; 38: 924–930. doi:10.1016/j.conbuildmat.2012.09.070.
10. Sata V, Sathonsaowaphak A, Chindaprasirt P. Resistance of lignite bottom ash geopolymer mortar to sulfate and sulfuric acid attack. *Cem Concr Compos.* 2012; 34(5): 700–708. doi:10.1016/j.cemconcomp.2012.01.010.
11. Juhnevica I, Kucinska J, Sardiko A, Mezinskis G. Feasibility of metallurgical waste encapsulation in a clay formed matrix. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng.* 2011; 25(1): 012007. doi:10.1088/1757-899X/25/1/012007.
12. Fire resistant concrete. https://www.sika.com/content/corp/main/en/solutions_products/construction-markets/sika-concrete-technology/concrete-handbook-2013/concrete-types/fire-resistant-concrete.html.
13. Seiko. Heat resistant materials. https://top-seiko.com/guide/heat_resisting/.
14. Rigby G, Richardson H. The occurrence of artificial kalsilite and allied potassium aluminium silicates in blast-furnace linings. *Mineral Mag.* 1947; 28: 75–89.
15. Farris RE AJ. Aluminous refractories. Alkali reactions. *Iron Steel Eng.* 1973; 50(2): 67–74.
16. Vadász, Pavol ; Kamod'a, O. ; Imris, I. ; Strigác J. Influence of Alternative Fuels on the Corrosion of Basic Refractory Lining. *Interceram.* 2009; 58(2-3): 130–135.

17. Aneziris, CG; Fisher, U; Schlegel E. The use of secondary fuels (Waste) and the corrosion problems of refractories. *Keramische Zeitschrift*. 2008; 60(5): 347–351.
18. Sodje, J; Bartha P. Degradation of the refractories in cement rotary kilns fired with waste fuels. *InterCeram Int Ceram Rev*. 2001; 5(Special Issue): 62–71.
19. Davidovits J. Geopolymers - Inorganic polymeric new materials. *J Therm Anal*. 1991. doi:10.1007/BF01912193.
20. Sean J. O'Connor; Kenneth J. D. MacKenzie. Synthesis, characterisation and thermal behaviour of lithium aluminosilicate inorganic polymers. *J Mater Sci*. 2010; 45(14): 3707–3713.
21. MacKenzie KJD, Rahner N, Smith ME, Wong A. Calcium-containing inorganic polymers as potential bioactive materials. *J Mater Sci*. 2010; 45(4): 999–1007. doi:10.1007/s10853-009-4031-5.
22. Barbosa VFF, MacKenzie KJD. Thermal behaviour of inorganic geopolymers and composites derived from sodium polysialate. *Mater Res Bull*. 2003; 38(2): 319–331. doi:10.1016/S0025-5408(02)01022-X.
23. Zhao R, Sanjayan JG. Geopolymer and Portland cement concretes in simulated fire. *Mag Concr Res*. 2011; 63(3): 163–173. doi:10.1680/macr.9.00110.
24. Provis JL, Yong CZ, Duxson P, van Deventer JSJ. Correlating mechanical and thermal properties of sodium silicate-fly ash geopolymers. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp*. 2009; 336(1–3): 57–63. doi:10.1016/J.COLSURFA.2008.11.019.
25. Provis JL, Harrex RM, Bernal SA, Duxson P, van Deventer JSJ. Dilatometry of geopolymers as a means of selecting desirable fly ash sources. *J Non Cryst Solids*. 2012; 358(16): 1930–1937. doi:10.1016/J.JNONCRY SOL.2012.06.001.
26. Rickard WDA, Temuujin J, van Riessen A. Thermal analysis of geopolymer pastes synthesised from five fly ashes of variable composition. *J Non Cryst Solids*. 2012; 358(15): 1830–1839. doi:10.1016/J.JNONCRY SOL.2012.05.032.
27. Duxson Peter, Lukey Grant C. VDJSJ. Physical evolution of Na-geopolymer derived from metakaolin up to 1000 °C. *J Mater Sci*. 2007; 42(9): 3044–3054.
28. Rickard WDA, Van Riessen A, Walls P. Thermal character of geopolymers synthesized from class F Fly ash containing high concentrations of iron and ??-quartz. *Int J Appl Ceram Technol*. 2010; 7(1): 81–88. doi:10.1111/j.1744-7402.2008.02328.x.
29. Rahier H, Wastiels J, Biesemans M, Willem R, Van Assche G, Van Mele B. Reaction mechanism, kinetics and high temperature transformations of geopolymers. *J Mater Sci*. 2007; 42(9): 2982–2996. doi:10.1007/s10853-006-0568-8.
30. Dombrowski K, Buchwald A, Weil M. The influence of calcium content on the structure and thermal performance of fly ash based geopolymers. *J Mater Sci*. 2007; 42(9): 3033–3043. doi:10.1007/s10853-006-0532-7.
31. Duxson P, Lukey GC, van Deventer JSJ. The thermal evolution of metakaolin geopolymers: Part 2 – Phase stability and structural development. *J Non Cryst Solids*. 2007; 353(22-23): 2186–2200. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2007.02.050.
32. Provis John L., Lukey Grant C. VDJSJ, Provis JL, Lukey GC, van Deventer JSJ. Do Geopolymers Actually Contain Nanocrystalline Zeolites? A Reexamination of Existing Results. 2005; 17(12). doi:10.1021/cm050230i.

33. Duxon P, Lukey G C van DJSJ. Physical evolution of Na-geopolymer derived from metakaolin up to 1000C. *J Mater Sci.* 2007; 42: 3044–3054.
34. Barbosa VFF, MacKenzie KJD. Synthesis and thermal behaviour of potassium sialate geopolymers. *Mater Lett.* 2003. doi:10.1016/S0167-577X(02)01009-1.
35. Bell JL, Driemeyer PE, Kriven WM. Formation of ceramics from metakaolin-based geopolymers. Part II: K-based geopolymer. *J Am Ceram Soc.* 2009. doi:10.1111/j.1551-2916.2008.02922.x.
36. Rickard WDA, Vickers L, van Riessen A. Performance of fibre reinforced, low density metakaolin geopolymers under simulated fire conditions. *Appl Clay Sci.* 2013. doi:10.1016/j.clay.2012.10.006.
37. Badogiannis E., Kakali G. TS. Metakaolin as supplementary cementitious material. *J Therm Anal Calorim.* 2005; 81(2): 457–462.
38. Kamseu E., Rizzuti A., Leonelli C. PD. Enhanced thermal stability in K₂O-metakaolin-based geopolymer concretes by Al₂O₃ and SiO₂ fillers addition. *J Mater Sci.* 2010; 45(7): 1715–1724.
39. Kovalchuk G, Krienko PV. 12 – Producing fire- and heat-resistant geopolymers. In: *Geopolymers.* Vol 2009: 227–266. doi:10.1533/9781845696382.2.227.
40. Van Riessen A, Rickard W, Sanjayan J. 15 – Thermal properties of geopolymers. In: *Geopolymers.* Vol 2009: 315–342. doi:10.1533/9781845696382.2.315.
41. Korat L, Ducman V, Legat A, Mirtič B. Characterisation of the pore-forming process in lightweight aggregate based on silica sludge by means of X-ray micro-tomography (micro-CT) and mercury intrusion porosimetry (MIP). *Ceram Int.* 2013. doi:10.1016/j.ceramint.2013.02.037.
42. Dembovska L., Bajare D., Ducman V. BG. Thermal Stability of the Lightweight Alkali Activated Chamotte. *Key Eng Mater.* 2017; 721: 332–336.
43. Kamseu E, Rizzuti A, Leonelli C PD. Enhanced thermal stability in K₂O-metakaolin-based geopolymer concretes by Al₂O₃ and SiO₂ fillers addition. *J Mater Sci.* 2010; 45: 1715–1724.
44. Rovnaník P, Šafránková K. Thermal Behaviour of Metakaolin/Fly Ash Geopolymers with Chamotte Aggregate. *Materials (Basel).* 2016; 9(7): 535. doi:10.3390/ma9070535.
45. Rovnaník P, Šafránková K. Thermal Behaviour of Metakaolin/Fly Ash Geopolymers with Chamotte Aggregate. *Materials (Basel).* 2016; 9(7): 535. doi:10.3390/ma9070535.
46. Z. Zhang, H. Wang, J.L. Provis, F. Bullen, A. Reid YZ. Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 1. The activation of metakaolin with sodium hydroxide. *Thermochim Acta.* 2012; 539: 23–33.
47. Jacobs PA. *Structure and Reactivity of Modified Zeolites: Proceedings of an International Conference, Prague, July 9–13, 1984.* Elsevier; 1984.
<https://books.google.lv/books?id=lekhAQAQBAJ&pg=PA171&dq=%22carnegeite%22+zeolite&hl=en&sa=X&ved=0ahUKewiC0prjndPTAhXiDZoKHb8fCmUQ6AEIJzAB#v=onepage&q=%22carnegeite%22%20zeolite&f=false>. Accessed: May 9, 2017.