

RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE
Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte
Silikātu Materiālu institūts

Aleksejs HMEĻOVS

Doktora studiju programmas „Ķīmijas tehnoloģija” doktorants

PULVERU SINTĒZE Al_2O_3 - SiO_2 - $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ SISTĒMĀ UN
PĀRSTRĀDE MATERIĀLOS

Promocijas darbs

Zinātniskie vadītāji
Dr. habil. chem.
Gaida SEDMALE
Dr. habil. sc. ing.
Jānis GRABIS

Rīga 2011

Hmeļovs A. „Pulveru sintēze $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ sistēmā un pārstrāde materiālos”. Promocijas darbs. - R.: RTU, 2011., 89. lpp

Promocijas darbs izstrādāts Silikātu materiālu institūtā un iespiests saskaņā ar RTU 2011. gada 8. septembra lēmumu, protokols Nr. 11.

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



Disertācija izstrādāta Rīgas Tehniskās universitātes Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātes Silikātu Materiālu institūtā.

Darba zinātniskie vadītāji:

Dr. habil. chem.
Gaida SEDMALE
Dr. habil. sc. ing.
Jānis GRABIS

Iesniegts aizstāvēšanai Rīgas Tehniskās universitātes
Promocijas Padomei P - 02 2011. gadā.

ANOTĀCIJA

Promocijas darba nosaukums ir „Pulveru sintēze Al_2O_3 - SiO_2 - $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ sistēmā un pārstrāde materiālos”. Promocijas darbs ir uzrakstīts latviešu valodā, satur ievadu, literatūras apskatu, literatūras daļas secinājumus, metodisko daļu, eksperimentālo daļu, secinājumus un literatūras sarakstu, kurš ietver 76 literatūras avotus. Darbs uzrakstīts uz 89 lappusēm, ietver 47 attēlus, 6 shēmas, 8 tabulas. Literatūras sadaļā ir apkopoti dati par laika periodu no 1967. gada līdz mūsdienām par mullīta - ZrO_2 keramikas pulveru iegūvi un keramikas materiāliem uz to bāzes izstrādi. Promocijas darba eksperimentālajā daļā ir veikti mullīta - ZrO_2 keramikas pulveru ieguves veida, to tradicionālās un dzirksteļizlādes plazmas (SPS) saķepināšanas pētījumi, nosakot to ietekmi uz saķepināta keramikas materiāla mikrostruktūru un īpašībām.

Noteikti mullīta - ZrO_2 keramikas izejas pulveru, kuri iegūti ar malšanas paņēmieni un hidrotermālo sintēzi daļiņu izmēri un morfoloģija. Noskaidrota šo pulveru, t. sk. ar illīta mālu piedevu saķepināšanas procesa ietekme uz mullīta - ZrO_2 fāžu sastāva veidošanos, struktūru, mehāniskām un termiskām īpašībām.

ANNOTATION

The title of the doctoral thesis is „Synthesis of ceramic powders in the Al_2O_3 - SiO_2 - $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ system and production of materials”. The doctoral thesis is written in Latvian language, it contains an introduction, literature review, conclusions of literature review, methodological part, experimental part, conclusions and bibliography, which includes 76 literature sources. The doctoral thesis consists of 89 pages; includes 47 figures, 6 schemes, 8 tables. The literature review contains review of the data covering the period from 1967 to the present time concerning production of mullite - ZrO_2 ceramic powder and development of ceramic materials based on the mentioned powder. The experimental part of the doctoral thesis is performed to research the method of processing of mullite - ZrO_2 ceramic powder, using conventional and spark plasma sintering (SPS) methods to determine the effect on the microstructure and properties of sintered material.

Particle size and morphology of ceramic powders of mullite - ZrO_2 , obtained by milling and hydrothermal synthesis were determined. Influence of the type of process used for sintering the powder, int. al. illite clay additive on the formation of the mullite - ZrO_2 phase composition, as well as on the structure, mechanical and thermal properties was established.

DARBA MĒRKIS

Mullīta-ZrO₂ keramikas materiālu izstrāde un izpēte atkarībā no izejvielu pulveru, t.sk. ar illīta mālu piedevu, sagatavošanas paņēmiena un to saķepināšanas metodes.

DARBA UZDEVUMI:

- ✓ dažādas dispersitātes izejas pulveru, t. sk. ar illīta mālu piedevu ieguve, pielietojot dažāda ilguma tradicionālo malšanu un hidrotermālo sintēzi; daļiņu lieluma un morfoloģijas raksturojums un salīdzinājums iegūtajos pulveros;
- ✓ keramikas izstrāde: formēšana un saķepināšana maksimālo temperatūru 1100 - 1500 °C diapazonā ar tradicionālo apdedzināšanu un dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanas metodēm;
- ✓ keramikas raksturīgo īpašību noteikšana, kristālisko fāžu un mikrostruktūras veidošanās izpēte atkarībā no izejas pulveru sastāva un saķepināšanas veidiem;
- ✓ keramikas mehānisko īpašību - lieces izturības un elastības moduļa salīdzinājums atkarībā no termiskās trieciena izturības un sarukuma, šķietamā blīvuma, sablīvēšanas pakāpes, spiedes izturības salīdzinājums atkarībā no iegūšanas veida.

SATURA RĀDĪTĀJS

SATURA RĀDĪTĀJS.....	7
IEVADS.....	14
1. LITERATŪRAS APSKATS.....	16
1.1. Mullīta raksturojums un sistēmas $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ fāžu līdzsvara stāvokļa diagrammas.....	16
1.2. Sistēmas $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$ fāžu līdzsvara stāvokļa diagrammas.....	21
1.2.1. ZrO_2 polimorfisms un tā stabilizēšana.....	23
1.3. Sistēmas $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$ fāžu līdzsvara stāvokļa diagrammas.....	27
1.4. Mullīta un mullīta - $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ keramikas materiāli: kristālisko fāžu veidošanās un īpašības.....	29
1.4.1. Hidrotermālās sintēzes ietekme uz mullīta un mullīta - ZrO_2 keramikas fāžu veidošanos.....	31
1.4.2. Mullīta un mullīta - ZrO_2 keramika un īpašības mālu klātienē.....	33
1.5. Dzirkestēlizlādes plazmas saķepināšanas metodes (SPS) ietekme uz mullīta un mullīta - ZrO_2 keramikas raksturīgām īpašībām.....	36
LITERATŪRAS DAĻAS SECINĀJUMI.....	36
2. METODISKĀ DAĻA.....	39
2.1. Pētītie sastāvi un pielietoto izejvielu raksturojums.....	39
2.2. Keramikas izejas pulvera iegūšana.....	41
2.3. Paraugu sagatavošanas, saķepināšanas (apdedzināšanas) un izpētes secība.....	44
2.4. Izejas pulveru daļiņu izmēru, fāžu pārvērtību un morfoloģijas noteikšana.....	45
2.5. Paraugu saķepināšana/apdedzināšana.....	46
2.5.1. Saķepināto keramikas paraugu fāžu sastāva un mikrostruktūras izpēte.....	47
2.6. Keramikas īpašības.....	48
2.6.1. Paraugu mehāniskās īpašības un termiskā trieciena izturība.....	49
3. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA.....	54
3.1. Daļiņu izmēru un morfoloģijas pētījumi.....	54
3.2. Mullīta - ZrO_2 keramikas veidošanās no pirmās grupas sastāvu pulveriem.....	59
3.3. Pulveru ieguves veida ietekme uz mullīta - ZrO_2 keramikas fāžu sastāvu un mikrostruktūras veidošanos.....	61
3.3.1. Pulveru, malšanas laika un illīta mālu piedevas ietekme.....	61
3.3.2. Hidrotermāli sintezēta pulvera ietekme.....	64

3.4. Mullīta - ZrO ₂ keramikas paraugu īpašības.....	66
3.4.1. Šķietamais blīvums - sablīvēšanās pakāpe, sarukums.....	66
3.4.2. Mullīta - ZrO ₂ keramikas paraugu mehāniskās un termiskās īpašības.....	68
3.5. Dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanas (SPS) ietekme uz mullīta - ZrO ₂ keramikas paraugu fāžu sastāvu, struktūru un īpašībām.....	73
SECINĀJUMI.....	81
LITERATŪRA.....	83

Zinātniskā nozīmība:

- ir noteiktas mullīta - $ZrO_2(Y_2O_3)$ keramikas ieguves likumsakarības, kas saista izejas pulveru dispersitāti, saķepināšanas veidu un režīmu, keramikas materiālu fāžu sastāvu un struktūru ar materiāla īpašībām (sarukumu, šķietamo blīvumu, spiedes izturību, lieces izturību un elastības moduli);
- parādīta malto pulveru un illīta mālu piedevu pozitīvā ietekme uz keramikas materiālu sablīvēšanos tradicionālā un dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanas procesos;
- dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanas process intensificē keramikas pulveru sablīvēšanos un nodrošina blīvas, sīkgraudainas mullīta struktūras izveidošanos ar vienmērīgi izkliedētiem ZrO_2 kristāliskiem graudiem

Praktiskā nozīme:

- dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanas režīmā izstrādāti mullīta - $ZrO_2(Y_2O_3)$ blīvi keramikas materiāli ar paaugstinātu šķietamo blīvumu, spiedes izturību;
- keramika ar augstu termiskā trieciena izturību līdz 1000/20 °C.

Darba praktiskais pielietojums:

- Darba rezultāti izmantoti augsttemperatūras keramikas materiālu izstrādāšanai, saķepšanas un mehānisko īpašību novērtēšanai RTU – IZM, R - 7224 projekta ietvaros;
- keramikas materiālu ieguves tehnoloģijas, pielietojot Latvijas zemes dzīļu resursus izmantotas apakšprojekta „Jauni keramikas produkti un tehnoloģijas” izstrādē, Valsts pētījumu programma (VPP) Nr. 2010. 10-4/VPP- un 2011.10-4 VPP – 5 ietvaros.

Aprobācija:

Darba rezultāti ir publicēti 13 **zinātniskās publikācijās**, t.sk. 9 referējamās zinātniskos žurnālos:

1. G. Sedmale, I. Sperberga, A. Hmelov, U. Sedmalis, A. Actins. Phase formation and structure of mullite - alumina - zirconia and spinel - enstatite ceramics from synthesis ingredients and mineral raw materials. Mat. Sci. Forum, 2008, vol. 575 - 578, Switzerland, pp. 953 - 958;

2. Г. П. Седмале, И. Э. Шперберга, А. В. Хмелёв, А. Патмалниекс. Образование керамики в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$ в присутствии минерализаторов. - Огнеупоры и техническая керамика. - 2008, Москва, Россия, т. 5, с. 18 - 23;
3. G. Sedmale, I. Sperberga, J. Grabis, A. Hmelov, L. Lindina. Characterization of mullite-zirconia ceramics produced from different synthesized powders. Processing of the 2nd International Congress on Ceramics - Global Roadmap for Ceramics (Edited by A. Bellosi & G.N. Babini), Verona, Italija, 2008, pp. 1 - 6;
4. G. Sedmale, A. Hmeļovs. High - temperature Ceramic Materials, High Tech in Latvia; 2008, p. 18 - 18.
5. G. Sedmale, I. Sperberga, A. Hmeļovs. Dabas aizsardzības motivēti keramikas materiāli, pielietojot Latvijas minerālās izejvielas. Materiālzinātne un lietišķā ķīmija, 2009, Rīga, Latvija, lpp. 78. - 87.;
6. G. Sedmale, A. Hmelov, I. Sperberga, A. Pludons, J. Grabis. Hydrothermal synthesis of $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ powder and their application for high - temperature ceramics. Chemine Technologija, Kaunos, Lietuva, 2009, pp. 56 - 61;
7. I. Sperberga, G. Sedmale, A. Pludons, A. Hmelov, I. Steins. Contribution of spark plasma sintering to the development of mullite - ZrO_2 ceramics. Chemine Technologija, Kaunos, Lietuva, 2009, pp. 61 - 65;
8. G. Sedmale, I. Sperberga, J. Grabis, A. Hmelov. Phase development and mechanical properties of high - temperature ceramic in the system mullite - ZrO_2 . Processing of symposium „Functional and structural ceramic and ceramic matrix composites (CCMC)” (edited by V. Skorokhod), Kiev, Ukraine, 2009, pp. 237 - 243;
9. Latvijas patents, Nr. 14238B, C04 B33/26; C04 B35/185; C04 B35/106; C04B35/119; C04 B38/00. G. Sedmale, A. Hmeļovs, I. Šperberga. Termiski un mehāniski izturīga keramika. (02.09.2010.);
10. Г. П. Седмале, А. В. Хмелёв, И. Э. Шперберга. Влияние дисперсности керамических порошков на свойства муллитоциркониевой керамики. Новые огнеупоры, Москва, Россия, 2011, с. 41 - 46;
11. Г. П. Седмале, А. В. Хмелёв. Характеристика муллито-циркониевой керамики, полученной из порошков, синтезированных гидротермальным способом. Стекло и керамика, Москва, Россия, 2011, с. 23 - 27;
12. G. P. Sedmale, A. V. Khmelev. Characteristic of mullite - zirconium ceramic obtained from powders synthesized by the hydrothermal method. Glass and Ceramics, Moscow, Russia (Russian Original), 2011, vol. 68, No 3-4, pp. 123 - 127.

13. G. Sedmale, I. Sperberga, A. Hmelov, I. Steins. Characterization of mullite - ZrO₂ ceramics prepared by various methods. Mat. Sci. and Eng., Osaka, Japan, 2011, pp. 1 - 4.

Darba rezultāti arī publicēti **konferenču tēzēs**:

1. G. Sedmale, L. Lindina, I. Apsitis, A. Hmelov, I. Sperberga. Influence of mineralizers on high - temperature phases formation. The 3rd Baltic Conference of Silicate Materials, Riga, Latvia, 2007, 32 - 34 p.;
2. A. Hmeļovs, G. Sedmale, J. Grabis. Keramikas izejas pulvera ieguves veida ietekme uz mullīta - ZrO₂ keramikas fāžu sastāvu un īpašībām. 49. Studentu Zinātniskā un tehniskā konference, Rīga, Latvija, 2008, 210. - 211. lpp.;
3. G. Sedmale, I. Sperberga, J. Grabis, A. Hmelov. Phase development and properties of high - temperature ceramic in the system mullite - ZrO₂. E - MRS Fall Meeting (book of abstract's), Warsaw, Poland, 2008, 216 - 217 p.;
4. I. Sperberga, G. Sedmale, I. Steins, U. Sedmalis, A. Hmelov. Spark plasma sintering of differently synthesized ceramic powders. The 11th International Conference and exhibition of the European Ceramic Society, Krakov, Poland, 2009, 70 - 71 p.;
5. G. Sedmale, A. Hmelov, I. Sperberga, J. Grabis. Effect of differently prepared powders on mechanical properties of mullite - ZrO₂ ceramics. International Conference - HighMatTech, Kiev, Ukraine, 2009, 230 - 231 p.;
6. A. Hmelov, G. Sedmale, I. Sperberga, J. Grabis. Mullite - ZrO₂ ceramics prepared by various methods. The 5th Baltic Conference on Silicate Materials - BaltSilica, Riga, Latvia, 2011, 52 - 54 p.

Dalība konferencēs, t. sk. **starptautiskajās konferencēs**:

1. G. Sedmale, L. Lindiņa, I. Apsitis, A. Hmelov, I. Sperberga. Influence of mineralizers on high - temperature phases formation. The 3rd Baltic Conference of Silicate Materials, Riga, Latvia: RTU, 24 - 25 may, 2007;
2. I. Sperberga, A. Hmelov, A. Patmalnieks, G. Sedmale. Formation of Ceramics in alumina - zirconia - silica system by presence of mineralizers. ECERS, Berlin, Germany: Estrel Convention Center, 17 - 21 june, 2007;
3. A. Hmeļovs, G. Sedmale, J. Grabis. Keramikas izejas pulvera ieguves veida ietekme uz mullīta - ZrO₂ keramikas fāžu sastāvu un īpašībām. 49. Studentu Zinātniskā un tehniskā konference, Rīga, Latvija: RTU, 27. - 30. aprīlis, 2008;

4. G. Sedmale, I. Sperberga, J. Grabis, A. Hmelov, L. Lindina. Characterization of mullite - zirconia ceramics produced from different synthesised powders. The 2nd International Congress on Ceramics, Verona, Italy: Gran Guardia Palace - Venue Centre, 29 June - 4 July, 2008;
5. G. Sedmale, I. Sperberga, J. Grabis, A. Hmelov. Phase development and properties of high - temperature ceramics in the system mullite - ZrO₂. E - MRS Fall Meeting Conference, Warsaw, Poland: Warsaw university of Technology, 15 - 19 September, 2008;
6. A. Hmelov, G. Sedmale, I. Sperberga, J. Grabis, A. Pludons. Hydrothermal synthesis of Al₂O₃ - SiO₂ - ZrO₂(Y₂O₃) powder and their application for high - temperature ceramics. The 4th Baltic Conference on Silicate Materials, Kaunos, Lietuva: Kaunos university of Technology, 7 - 8 May, 2009;
7. G. Sedmale, I. Sperberga, I. Steins, A. Pludons, A. Hmelov. Contribution of spark Plasma sintering to the development of mullite - ZrO₂ ceramics. The 4th Baltic Conference on Silicate Materials, Kaunos, Lietuva: Kaunos university of Technology, 7 - 8 May, 2009;
8. I. Sperberga, G. Sedmale, U. Sedmalis, A. Hmelov, I. Steins. Spark plasma sintering of differently synthesized ceramic powders. The 11th International Conference and exhibition of the European Ceramic Society, Krakov, Poland: Auditorium Maximum of Jagiellonian university Krakow, 21 - 25 June, 2009.
9. G. Sedmale, A. Hmeļovs, I. Šperberga. Differentēti iegūtu pulveru ietekme uz mullīta - ZrO₂ keramikas īpašībām. 50. Starptautiskā Zinātniskā konference, Rīga, Latvija: RTU, 12. - 16. oktobris, 2009;
10. G. Sedmale, A. Hmelov, I. Sperberga, J. Grabis. Phase development and mechanical properties of high - temperature ceramic in the system mullite - ZrO₂. International Conference - HighMatTech, Kiev, Ukraine: Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of NASU, 19 - 23 October, 2009;
11. G. Sedmale, A. Hmeļovs, I. Šteins, I. Šperberga. The use of SPS method for sintering of mullite - ZrO₂ ceramics. The 51th International Conference, Latvia, Riga: RTU, 11 - 15 October, 2010;
12. G. Sedmale, I. Sperberga, A. Hmelov, I. Steins. Contribution of various preparing methods of starting powders and sintering to the development of mullite - ZrO₂ ceramics. The 3rd International Congress on Ceramics, Osaka, Japan: Osaka International Convention Centre, 14 - 18 November, 2010;

13. A. Hmelov, G. Sedmale, I. Sperberga, J. Grabis. Characterization of mullite - ZrO_2 ceramics prepared by various methods. The 5th Baltic Conference on Silicate Materials - BaltSilica, Riga, Latvia: RTU, 23 - 25 may, 2011.

IEVADS

Viens no augsttemperatūras silikātu materiālu izstrādes uzdevumiem ir nodrošināt to iegūvi, izmantojot keramikas pulverus ar konkrētu ieguves tehnoloģiju, kura būtu optimāla gan no enerģijas patēriņa, gan no kvalitatīva produkta iegūšanas viedokļa, t. sk. izmantojot Latvijas minerālās izejvielas, piemēram, mālus vai mālu minerālus kā saņemšanu veicinošo komponenti izejas sastāvā. Šodien saistībā ar arvien pieaugošām prasībām attiecībā uz keramikas ekspluatāciju ekstremālos apstākļos, piemēram, paaugstinātās temperatūrās, pie straujām temperatūras izmaiņām, agresīvās vidēs u.t.t., keramikas materiālam mūsdienās jāatbilst noteiktām augsttemperatūras materiālu fizikālām, ķīmiskām, mehāniskām un termiskām īpašībām. Viens no šādiem materiāliem ir mullīta vai mullīta - ZrO_2 keramika. Šos augsttemperatūras keramikas materiālus izmanto dažādās sfērās, kā:

- iekšējo oderējumu krāsnīs;
- paliktņšus keramikas materiālu apdedzināšanai;
- skābes un sārmu izturīgu materiālu;
- tīģeļus un kausus metāla/stikla kausēšanai un liešanai;
- plunžerus un veidnes metāla vai stikla kausējuma formas veidošanai;
- lāpstiņas, sprauslas, gāzu turbīnās;
- iekšējo oderējumu sintēzes kamerās plazmatronā;
- konstrukcijas materiāli.

Plašo mullīta- ZrO_2 keramikas izmantošanu nosaka tās labā siltumvadītspēja, izturība oksidējošā vidē, augsta ugunsizturība un karstumnoturība, ķīmiskā izturība skābēs un metāla kausējumos, mazais termiskās izplešanās koeficients utt.

Mullīta keramika ir sen pazīstama un tradicionāli, to iegūst no kaolinīta saturošiem māliem. Pētījumi par mullīta - ZrO_2 keramikas materiāliem ir parādījušies ap 20 g.s. vidū saistībā ar arvien pieaugošām prasībām attiecībā uz šīs keramikas mehānisko īpašību saglabāšanos paaugstinātās temperatūrās.

Taču, tajā pat laikā, mullīta/ ZrO_2 keramikai piemīt arī dažas īpatnības:

- mullīts ar stehiometriju (3:2) ekspluatācijas laikā pie augstām temperatūrām sadalās;

- mullīta - ZrO_2 keramikā norisinās ZrO_2 fāžu pārejas keramikas apdedzināšanas/atdzesēšanas apstākļos, kas izraisa keramikas materiālu saplaisāšanu vai pat sabrukšanu.

Mullīta keramikas saķepināšana realizējas pietiekoši labi paaugstinātās temperatūrās bez ārēja spiediena pievadīšanās. Tomēr, saķepinot mullīta - ZrO_2 keramiku var pazemināties tās sablīvēšanas spēja ievadīto piedevu zemās difūzijas aktivitātes rezultātā. Tādēļ, blīvas keramikas iegūšanai izmantojamas mūsdienu saķepināšanas metodes, kā piemēram, dzirksteļizlādes plazmas saķepināšana, kas ir pielietota šajā darbā.

1. LITERATŪRAS APSKATS

1.1. Mullīta raksturojums un sistēmas $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ fāzu līdzsvara stāvokļa diagrammas

- Mullīta raksturojums

Dabīgais mullīts [1,2] ir rets minerāls dabā un pirmoreiz bija atrasts Mulla salā un šādi nosaukts pēc tā atrašanās vietas. Dabīgais mullīts ar stehiometriju 3:2 (jeb $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) veido labi izveidotas dzidras, smalkas, prizmatiskas, iegarenas formas kristālus. Dabīgā mullīta nokrāsojums ir atkarīgs no tajā ietilpstoša metāla katjona veida piemaisījumiem. Ja mullīta kristāli nesatur pārejas metāla katjonus, tad tie ir caurspīdīgi un bezkrāsaini. Dzelzs, titāna, hroma ietilpstošo katjonu klātienē tie ir brūngani, violeti vai gaiši rozā, attiecīgi. Dabīgais mullīts raksturojas ar palielinātu trauslumu, palielinātu šķietamo blīvumu (3,0 - 3,1, g/cm^3) un cietību - 6 - 7.

Mullīta kristāliskais režģis veidots no skābekļa atomu oktaedru - AlO_6 (ap daļu no alumīnija joniem) ķēdītēm. Otra daļa alumīnija jonu, kā arī silīcija joni ar skābekli veido tetraedrus; mullītam kūstot, tā tilpums palielinās par 10,3 %.

Mākslīgā jeb sintētiskā mullīta [1,2] sastāvs ir līdzīgs dabā sastopamā mullīta sastāvam, tikai ar nedaudz pazeminātu Al_2O_3 un SiO_2 saturu - 75,2 % un 24,5 %, atbilstoši. Tehniskos produktos mullīta kristāli raksturojas ar īsām, iegarenām, prizmatiskām un pa lielākai daļai ar adatveida formām.

Mullīta keramiku raksturo augsta ugunsizturība un karstumnoturība, palielināts blīvums, mehāniskā izturība, zema siltumvadītspēja, zems lineārais termiskais izplešanās koeficients, ķīmiskā izturība skābēs, sārmos.

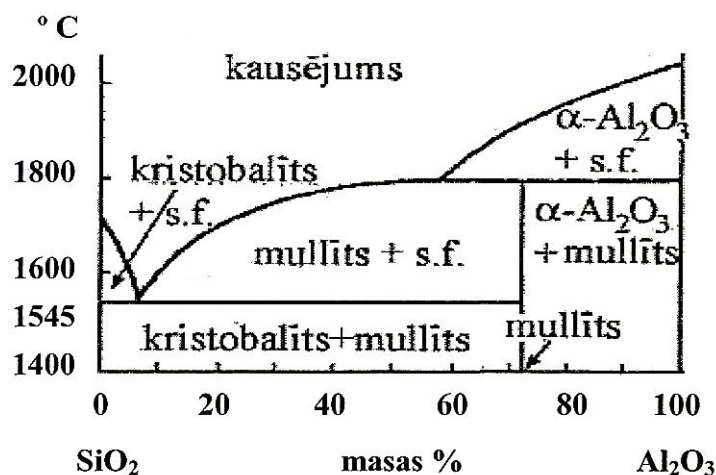
$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ sistēmai [citēts no 2,3] ir svarīga loma dažāda sastāva un nozīmes ugunsizturīgo, celtniecības keramikas materiālu ražošanā, piemēram:

- iekšējais oderējums krāsnīs;
- paliktnīši keramikas materiālu apdedzināšanai;
- skābes un sārmu izturīga keramika;
- tīģeļi un kausi metāla/stikla kausēšanai un liešanai;
- plunžeri un veidnes metāla vai stikla kausējuma formas veidošanai;
- lāpstiņas, sprauslas, gāzu turbīnas;

- iekšējais oderējums sintēzes kamerās plazmatronā;
- konstrukcijas materiāli utt.

- Al_2O_3 - SiO_2 sistēmas fāžu līdzsvara stāvokļa diagrammas

Pirmie, kas publicējuši [citēts no 3,4] Al_2O_3 - SiO_2 līdzsvara stāvokļa diagrammu 1924. gadā un to pētījuši bija N. Bouens un Dž. Greigs (1.1. att.). Šajā sistēmā pētnieki norādījuši tikai uz vienu ķīmiski stabilo kristāliskās fāzes veidošanos - mullītu ar atbilstošu stehiometriju ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$).

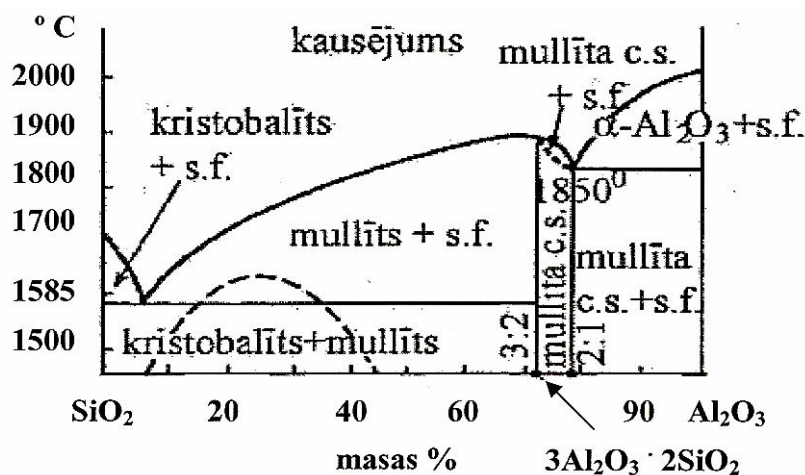


1.1. att. Sistēmas Al_2O_3 - SiO_2 līdzsvara stāvokļa diagramma (pēc N. Bouena un Dž. Greiga), kurā s.f. - šķidrā fāze (metastabilais variants) [citēts no 3]

Pēc N. Bouena un Dž. Greiga (1.1. att.) datiem, mullīts kūst inkongruenti 1810 °C temperatūrā, sadaloties korundā α - Al_2O_3 un šķidrā fāzē, tomēr vēlākie dati nav apstiprinājuši mullīta inkongruento kušanu. Sastāvos, kas satur vairāk par 72 mas. % Al_2O_3 , mullīta fāzei papildus veidojas korunda fāze (1.1. att.).

Pētnieki - E. C. Shears un W. A. Archibald (1954. gads), pētot detalizētāk [citēts no 5] Al_2O_3 - SiO_2 līdzsvara stāvokļa diagrammu, norādījuši uz mullīta cietā šķīduma veidošanos mullīta stehiometriskā intervālā (no 3:2 līdz 2:1 - $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) un mullīta cietā šķīduma apgabala nobīdi tuvāk korunda eksistēšanās apgabalam pie temperatūras 1800 °C, kura ir augstāka par mullīta - šķidrās fāzes eitektisko temperatūru (1585 °C).

Pētnieki - N. Toropovs un F. Galahovs (1958. gads) publicējuši atšķirīgāku, precīzāku Al_2O_3 - SiO_2 līdzsvara stāvokļa diagrammas variantu [citēts no 3], kurš uzrādīts 1.2. attēlā.



1.2. att. Sistēmas Al_2O_3 - SiO_2 līdzsvara stāvokļa diagramma (pēc N. Toropova un F. Galahova), kurā mullīta c.s. - mullīta cietais šķīdums (stabilais variants), s.f. - šķidrā fāze [citēts no 3]

Pēc N. Toropova un F. Galahova datiem (1.2. att.), mullīta kušana [citēts no 3,7] notiek 1850 - 1910 °C temperatūrās bez sadalīšanās. Al_2O_3 - SiO_2 sistēmā veidojas divas eitektikas: pirmā - starp mullītu un SiO_2 , kur SiO_2 ir 92,5 mas. % ar kušanas temperatūru 1585 °C, un otrā - starp mullītu un Al_2O_3 , kur Al_2O_3 ir 22,5 mas. % ar kušanas temperatūru 1850 °C. Mullīts sastāvu rajonā - Al_2O_3 - 71,8 - 78,0 mas. %, veido cietos šķīdumus ar korundu.

Sistēmā Al_2O_3 - SiO_2 ir pierādīta metastabilās [citēts no 3,7] likvācijas (1.2. att.) kupola eksistence sastāvos, kuros Al_2O_3 molārā daļa ir 0,05 - 0,55 intervālā, ar kritisko punktu pie temperatūras virs 1600 °C. Likvidusa līnijas lēzenums mullīta kristalizācijas apgabalā norāda uz to, ka karsējot maisījumus, kuru sastāvi atrodas starp mullīta sastāvu un mullīta - SiO_2 eitektiku, pieaug šķidrās fāzes saturs. Maisījumos, kas satur mazāk par 72 mas. % Al_2O_3 , veidojas stabila [citēts no 7] cietās fāzes - mullīts un SiO_2 , bet, ja Al_2O_3 ir vairāk par 72 mas. %, tad - mullīts un korunds (1.2. att.) un (1. tab.).

Invariantie punkti Al_2O_3 - SiO_2 sistēmā ir norādīti 1. tabulā.

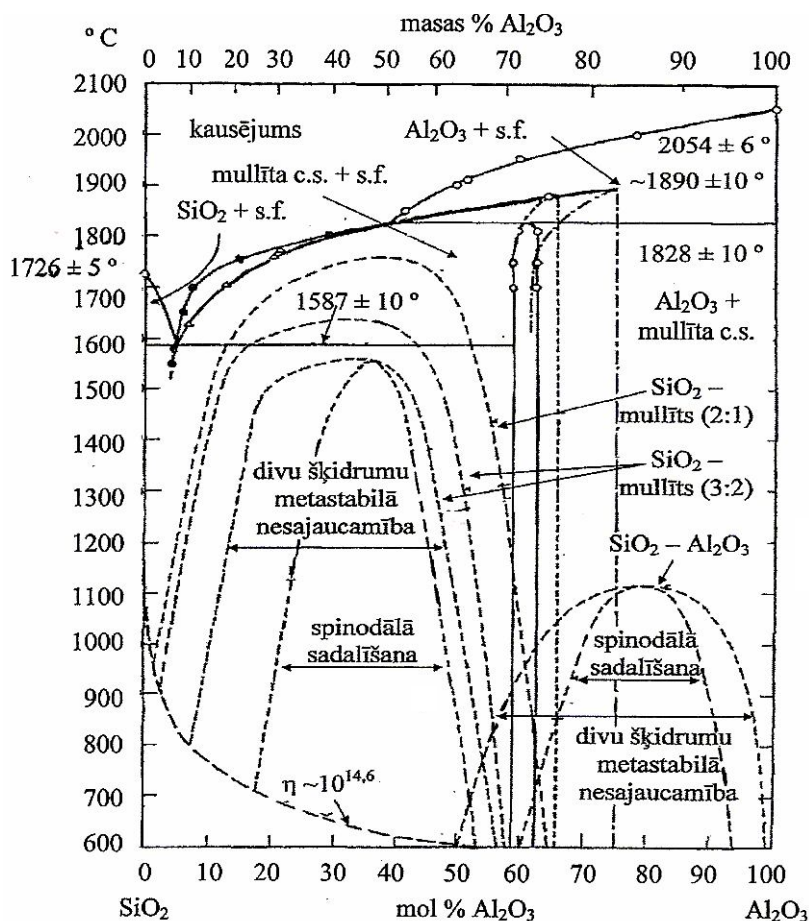
Invarianti punkti (pēc N. Toropova un F. Galahova, S. Aramāki un R. Roja)

Al_2O_3 - SiO_2 sistēmā [citēts no 3,6,7]

1. tabula

Līdzāspastāvošās fāzes	Process	Sastāvs, masas %		Temperatūra, °C
		Al_2O_3	SiO_2	
Al_2O_3 + šķidrā fāze	kušana	100	0	2050
$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ + šķidrā fāze	kušana	71,8	28,2	1910
$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ + Al_2O_3 + šķidrā fāze	eitektika	79,0	21,0	1850
SiO_2 + kausējums	kušana	0	100	1713
SiO_2 + $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ + šķidrā fāze	eitektika	7,5	92,5	1585

S. H. Risbud un J. A. Pask [citēts no 7] parādījuši (1.3. att.), ka no divām eitektikām visstabilākā ir eitektika, kura veidojas pie 1587°C .



1.3. att. Al_2O_3 - SiO_2 sistēmas līdzsvara stāvokļa diagramma ar metastabiliem [citēts no 7] un spinodālās sadalīšanas apgabaliem, kas ir termodinamiski vairāk iespējamie: kurā mullīta c.s. - mullīta cietais šķīdums, s.f. - šķidrā fāze

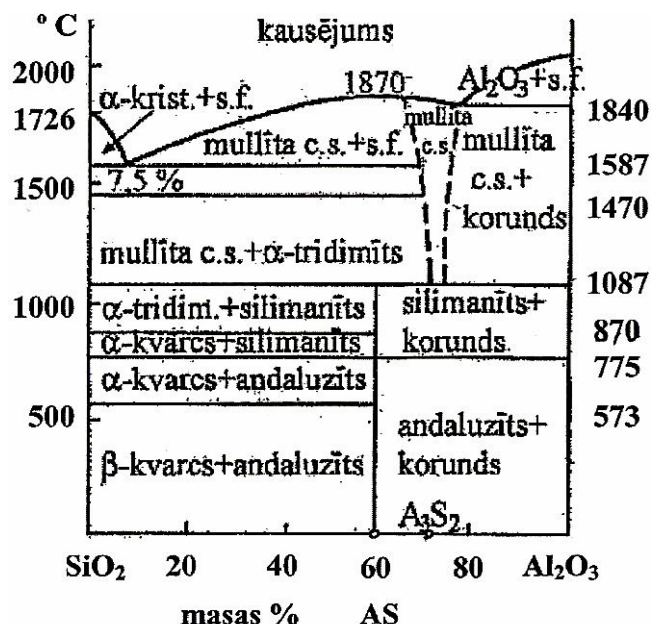
Al_2O_3 - SiO_2 diagrammā (1.3. att.) pirmais metastabilais mullīta fāzes apgabals ir plašās robežās līdz 65 mol % Al_2O_3 un stabila ir mullīta - šķidrās fāzes eitektika, kura veidojas pie

1587 °C. Veidojas divu šķidrumu nesajaucamības apgabala kupols ar spinodālu apgabalu 18,5 - 55 mol % Al₂O₃ intervālā. Nesajaucamības apgabala kupola centrālā daļa satur 35 mol % Al₂O₃ pie ~ 1726 °C, kad vairs nepastāv mullīta sastāvs ar stehiometriju 2:1.

Otrais metastabilais mullīta fāzes apgabals atrodas Al₂O₃ apgabalā ar lielāko tā koncentrāciju (50 - 100 mol %). Tas saistīts ar stabilas mullīta - Al₂O₃ perietektikas veidošanās pie ~ 1828 °C, tomēr inkongruenta metastabilā mullīta kušana notiek pie 1890 °C. Mullīta metastabilais apgabals saglabājas līdz 1100 °C, kas ir saistāms ar Al₂O₃ izdalīšanos no kausējuma un no mullīta cietā fāzē 1100 °C temperatūrā, tādējādi, veidojoties mullīta sastāvam, kurš ir pārsātināts ar SiO₂, tam izdaloties no mullīta sastāva temperatūru ~ 985 - 810 °C diapazonā.

F. J. Klug ar [citēts no 8] līdzstrādniekiem (1987. gads) norādījuši, ka Al₂O₃ - SiO₂ sistēmas līdzsvara stāvokļa diagrammā pie palielinātiem spiedieniem norisinās SiO₂ izdalīšanās no mullīta sastāva, veidojoties alumosilikātam ar šādu stehiometriju: Al₂O₃ : SiO₂. Atkarībā no pielietotām temperatūrām un spiediena šāds alumosilikāts atbilst silimanītam, kianītam vai andaluzītam. Mullīta veidošanos no šiem alumosilikātiem ar stehiometriju tuvu (3:2) notiek līdz eitektikas temperatūras (1587 °C).

Atšķirīgs Al₂O₃ - SiO₂ sistēmas līdzsvara stāvokļa diagrammas variants ir dots pēc A. Berežnoja rezultātiem [citēts no 3,9] (1.4. att.).

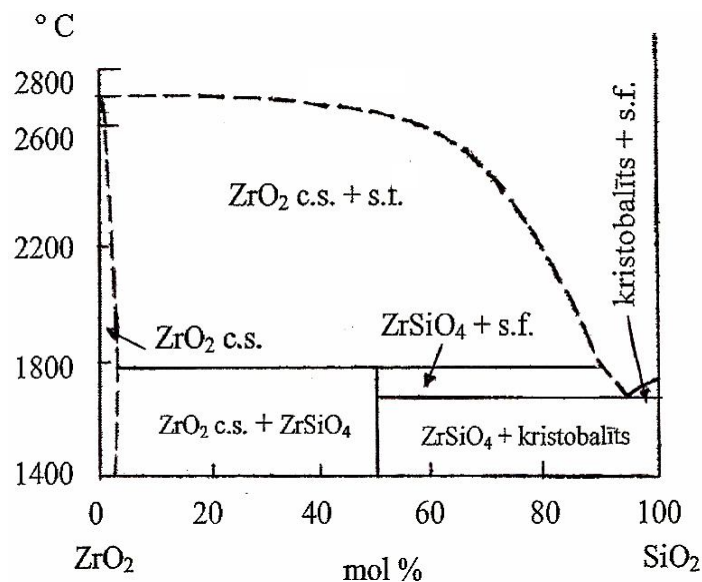


1.4. att. Al₂O₃ - SiO₂ sistēmas līdzsvara stāvokļa [citēts no 3] diagramma (pēc A. Berežnoja), kurā AS - Al₂O₃ · SiO₂, A₃S₂ - 3Al₂O₃ · 2SiO₂, mullīta c.s. - mullīta cietais šķīdums, s.f. - šķidrā fāze

Al_2O_3 - SiO_2 diagrammā [citēts no 3,9] mullīta nestabilitāte norisinās zemās temperatūrās un tā veidošanās augstākās (>1000 °C) temperatūrās tikai cietā šķīduma veidā. Kopā ar mullītu Al_2O_3 - SiO_2 sistēmā pastāv arī Al_2SiO_5 trīs minerālu veidā: andaluzīts, silimanīts, kianīts. Pie temperatūras virs 1000 °C veidojas mullīta cietais šķīdums. Mullīta cietā šķīduma sadalīšanās notiek temperatūru 1840 - 1870 °C intervālā, veidojot korundu un šķidro fāzi, pastāvot korundam arī virs 1840 °C. Tomēr, praksē mullīta cietā šķīduma sadalīšanās līdz norādītajām fāzēm nenotiek lielās aktivācijas enerģijas dēļ.

1.2. Sistēmas SiO_2 - ZrO_2 fāžu līdzsvara stāvokļa diagrammas

Fāžu līdzsvara diagramma SiO_2 - ZrO_2 sistēmā pēc Gellera un Langu [citēts no 10] ir parādīta 1.5. attēlā.

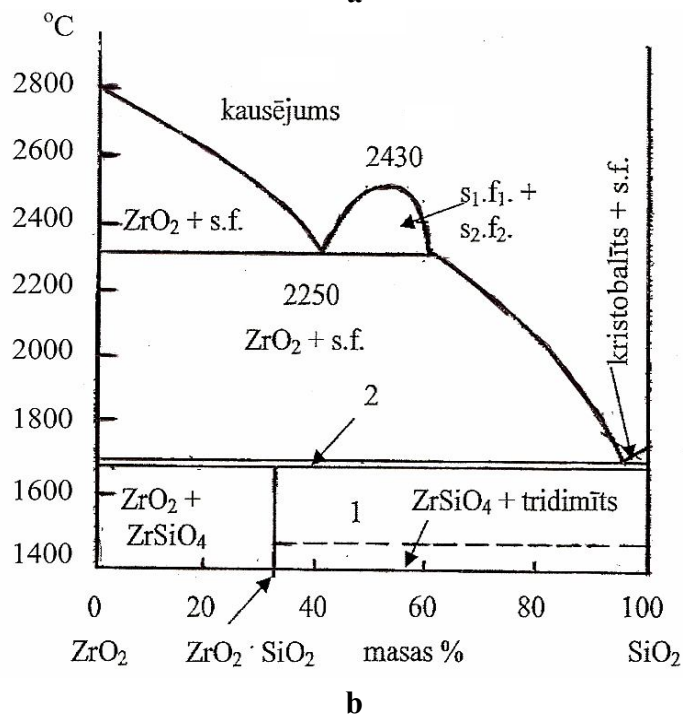
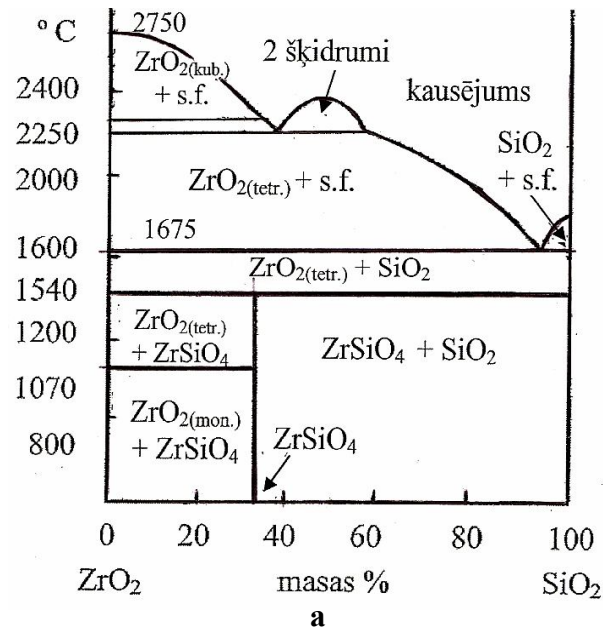


1.5. att. SiO_2 - ZrO_2 sistēmas līdzsvara stāvokļa diagramma [citēts no 10], kurā ZrO_2 c.s. - cirkonija dioksīda cietais šķīdums, s.f. - šķidrā fāze

SiO_2 - ZrO_2 sistēmā veidojas divas kristāliskās fāzes - badeleīts (monoklīnais ZrO_2) un cirkons ($\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$). ZrO_2 - SiO_2 sistēmas līdzsvara stāvokļa diagrammas izpēte ir atšķirīga divos galvenos jautājumos: - cirkona kušanas kinētika un likvācijas apgabala eksistence (noslāņošanās apgabals šķidrā fāzē).

Pēc Gellera un Langu, cirkons (ZrSiO_4) kūst ar (1.5. att.) sadalīšanos pie temperatūras 1775 ± 10 °C. Tomēr, pēc pētnieku - Kertisa un Soumana [citēts no 10], cirkons sadalās cietā fāzē ~ 1540 °C

1.6. attēlā ir parādītās divas atšķirīgas SiO_2 - ZrO_2 sistēmas līdzsvara stāvokļa diagrammas (pēc N. Toropova un F. Galahova [citēts no 3]) (1.6a. att.) un (pēc Muanu [citēts no 10]) (1.6b. att.), attiecīgi.



1.6. att. SiO_2 - ZrO_2 sistēmas līdzsvara stāvokļa [citēts no 3,10] diagrammas (pēc N. Toropova un F. Galahova) (a) un (pēc Muanu) (b), attiecīgi, kurās $\text{ZrO}_{2(\text{mon.})}$, $\text{ZrO}_{2(\text{tetr.})}$ un $\text{ZrO}_{2(\text{kub.})}$ - monoklīnais, tetragonālais un kubiskais ZrO_2 , ZrO_2 c.s. - cirkonija dioksīda cietais šķīdums, 1 - ZrSiO_4 + kristobalīts, 2 - ZrO_2 + kristobalīts no 1677 līdz 1687 °C, s.f. - šķidrā fāze

Pirmais, kas izvirza domu par to [citēts no 10], ka $ZrO_2 - SiO_2$ sistēmā veidojas divi savstarpēji nesajaucami šķidrums bija Barlets. Karsējot līdz 1000 - 1200 °C, notiek pāreja no monoklīnās uz tetragonālo ZrO_2 formu līdz 1450 °C temperatūrai, veidojoties cirkonam - $ZrSiO_4$ līdz 1540 °C, virs kuras cirkons sadalās, veidojot tetragonālo ZrO_2 un SiO_2 . Temperatūru 2200 - 2300 vai 2372 °C intervālā tetragonālā ZrO_2 forma pāriet kubiskajā.

Pētnieki (Glassers, Varšau un Rojs 1960. gadā) [citēts no 10], pēc teorētiskiem aprēķiniem, pieņēmuši, ka likvācijas apgabals ir ierobežots ar sastāviem ~ 15 - 55 mol % SiO_2 , kas ir pretrunā ar N. Toropova un F. Galahova eksperimentāliem rezultātiem.

Savādāks $ZrO_2 - SiO_2$ sistēmas līdzsvara stāvokļa diagrammas veids ir uzrādīts pēc Muana [citēts no 10], kas parādīts 1.6b. attēlā. Pēc Muana ir norādīts, ka cirkona sadalīšanās rezultātā pie temperatūras ~ 1680 °C veidojas ZrO_2 un kristālais SiO_2 , kas atbilst N. Toropova un F. Galahova datiem [citēts no 10] un cirkona sadalīšanās notiek cietā fāzē vienlaicīgi ar SiO_2 modifikāciju pārvērtībām. Uzrādītās diagrammās temperatūru 1687 - 2250 °C intervālā neveidojas ZrO_2 cietais šķīdums.

Iespējamie invariantie punkti $ZrO_2 - SiO_2$ sistēmā ir uzrādīti 2. tabulā.

Invariantie punkti (pēc N. Toropova un F. Galahova)

$ZrO_2 - SiO_2$ sistēmā [citēts no 10]

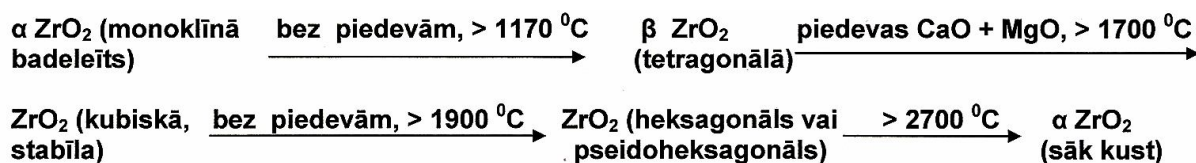
2. tabula

Līdzāspastāvošās fāzes	Process	Sastāvs, masas %		Temperatūra, °C
		ZrO_2	SiO_2	
ZrO_2 + šķidrā fāze	kušana	0	100	2750
ZrO_2 + divi šķidrums	likvācija	59,0	41,0	2250
ZrO_2 + divi šķidrums	likvācija	38,0	62,0	2250
ZrO_2 (cietais šķīdums) + SiO_2 + šķidrā fāze	eitektika	5,0	95,0	1675
$ZrO_2 \cdot SiO_2$ + ZrO_2 (cietais šķīdums) + SiO_2	sadalīšanās cietā fāzē	67,2	32,8	1540

1.2.1. ZrO_2 polimorfisms un tā stabilizēšana

Mākslīgo ZrO_2 parasti [11] iegūst no diviem dabā sastopamiem cirkoniju saturošiem minerāliem: badeleīta, kurš satur līdz 91 - 97 % ZrO_2 un cirkona - cirkonija silikāta ar ZrO_2 saturu ap 67,03 %. Cirkonija dioksīdam ir augsta ķīmiskā izturība pret skābēm un sārmu, pret stikla un metāla kausējumiem. ZrO_2 piedeva palielina keramikas mehāniskās īpašības, kuras saglabājas arī pie paaugstinātām temperatūrām.

Cirkonija dioksīdam (ZrO_2) piemīt polimorfisms, kurš attēlojams ar sekojošu shēmu:

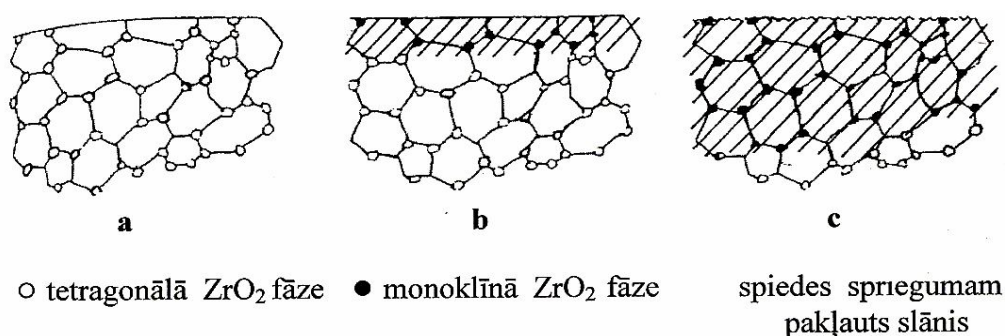


1. shēma. ZrO_2 polimorfu pārvērtību attēlojums atkarībā no temperatūras un piedevām

Monoklīnā forma (α - ZrO_2) pastāv pie [11] zemām temperatūrām, kura virs $1170 \text{ }^\circ\text{C}$ pāriet tetragonālā formā (β - ZrO_2), kura ir stabila pie paaugstinātām temperatūrām. α - ZrO_2 formas pāreja β - ZrO_2 modifikācijā ir saistīta ar tilpuma samazināšanos, kas praksē var izraisīt materiāla sagrūšanu. ZrO_2 pāreja ir atgriezeniska un pazeminoties temperatūrai realizējas pāreja monoklīnā ZrO_2 modifikācijā. Tā rezultātā notiek keramiskā materiāla tilpuma un blīvuma izmaiņas. ZrO_2 modifikāciju pārejas ir saistītas [12] ar saišu sabrukšanu kristāliskajā režģī, kas notiek pietiekami lēni un nav iespējams precīzi noteikt pārejas temperatūras. Piemaisījumu klātienē, kuri ietekmē kristāliskā režģa strukturēšanos, ZrO_2 fāžu pārejas temperatūru intervāls izmainās par $50 - 100 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūras samazināšanās virzienā.

ZrO_2 fāžu pārejas ir atkarīgas no pulvera daļiņu [5] izmēra. Ja ZrO_2 daļiņu izmēri nepārsniedz 40 nm , tad tam ir raksturīga metastabilā tetragonālā ZrO_2 fāze.

ZrO_2 fāžu pāreju ietekme uz spiedes spriegumu veidošanos un keramiskā materiāla noturību pret plaisām ir parādīta 1.7. attēlā.



1.7. att. Parauga šķērsriezuma diagramma [5], kurā:

- (a) saķepināts paraugs;
- (b) saķepināts un atdzesēts paraugs, kurā ZrO_2 fāžu pāreja rada spiedes spriegumus;
- (c) mehāniski noberzts paraugs

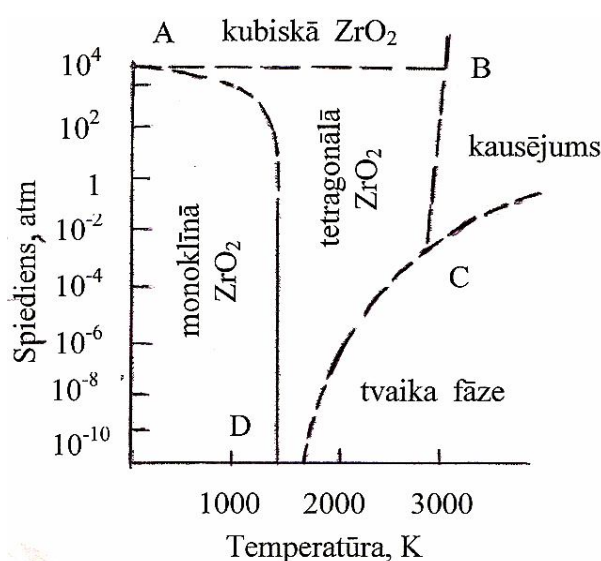
Spriegumu veidošanās un attīstīšanās ZrO_2 - saturošos keramikas materiālos ir plaši zināma [5] un pētīta parādība. Spiedes spriegumi attīstās, ja notiek spontāna ZrO_2 fāžu pāreja no tetragonālās uz monoklīno ZrO_2 fāzi parauga virsmā vai tuvu tai.

Norisinoties ZrO_2 fāžu pārvērtībām izveidojušos spiedes spriegumu rezultātā, notiek plaisu attīstīšanās materiālā. Šo procesu ievērojami veicina arī materiāla virsmas mehāniskā apstrāde [5].

ZrO_2 modifikāciju izmaiņu novēršanai, kuras izraisa keramikas parauga saplaisāšanos, pielieto tā stabilizēšanu, kura no kristālķīmijas viedokļa balstīta uz to, ka ZrO_2 kristāliskajā režģī veidojas stabilas, stipras saites, kuras var pastāvēt materiāla termoapstrādes gaitā līdz pat ZrO_2 kušanas temperatūrai. ZrO_2 stabilizēšanas rezultātā [11,12] notiek tetragonālās fāzes režģa pārkārtošanās kubiskajā režģī, veidojot oksīdu aizvietošanas cietos šķīdumus. Šāda veida cietos šķīdumus ar ierobežotu šķīdību veido oksīdi, kuru katjonu rādiuss ir tuvs cirkonija katjona rādiusam (Zr^{4+}). Plašāk pielietotie oksīdi ZrO_2 fāžu stabilizēšanai ir CaO, MgO un Y_2O_3 , kuru katjonu rādiusu vērtības attiecīgi ir šādas: 0,106 nm, 0,078 nm, 0,106 nm, attiecīgi (Zr^{4+} - jona rādiuss ir 0,087 nm). Atkarībā no ievadīto oksīdu daudzuma iegūst stabilu tetragonālo vai kubisko ZrO_2 fāzi, vai arī abu fāžu maisījumu.

Stabilizēšanās pakāpe ir atkarīga no izvēlēta [12] stabilizatora veida, tā daudzuma un temperatūras, pie kuras notiek stabilizēšana.

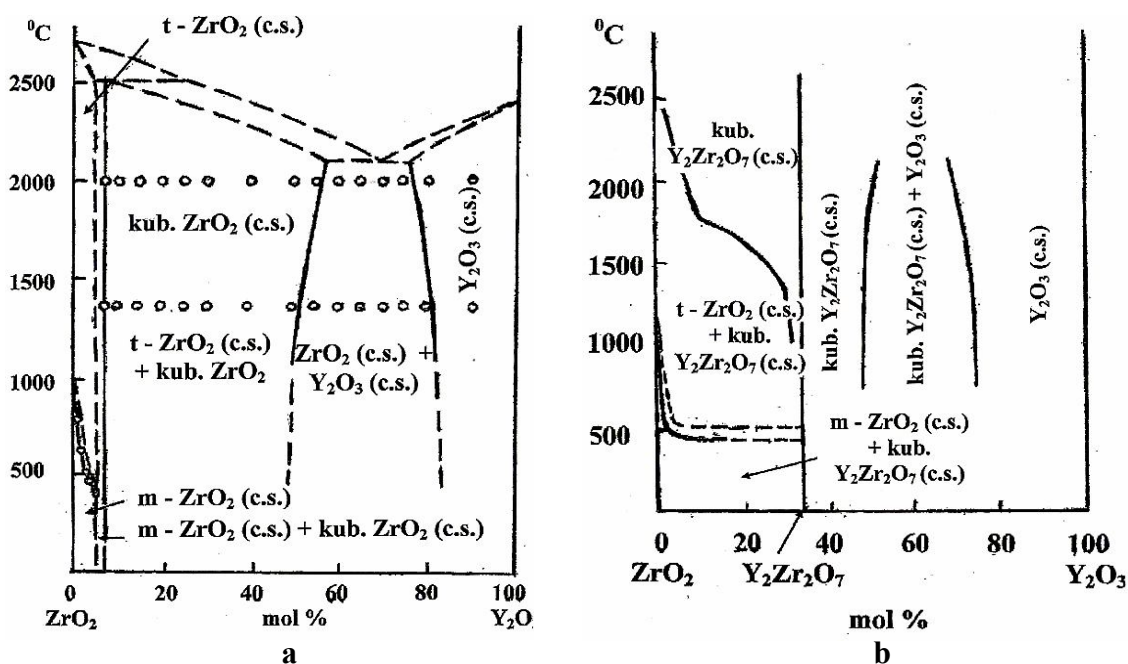
Aptuvena ZrO_2 fāžu līdzsvara stāvokļa diagramma [12] koordinātēs spiediens - temperatūra ir parādīta 1.8. attēlā.



1.8. att. Aptuvena ZrO_2 fāžu līdzsvara stāvokļa diagramma koordinātēs spiediens – temperatūra [12]

Monoklīnā ZrO_2 fāze (1.8. att.) pastāv līdz spiedienam 10^4 atm un temperatūras 1500 K. Pāreja no monoklīnās uz tetragonālo ZrO_2 fāzi norisinās temperatūru 1500 - 1600 K diapazonā un spiediena 10^{-2} - 10^4 atm intervālā. Virs 10^4 atm spiediena parādās kubiskā ZrO_2 forma pie temperatūras 1600 K.

Divkomponentu sistēmas ZrO_2 - Y_2O_3 līdzsvara stāvokļa diagrammas ir pētījuši Djuvetc, Brauns un Odells (1.9a. att.) un Fan Fu-Kanu un Kelers (1.9b. att.) [citēts no 13,14].



1.9. att. Novērojamas fāzes sistēmas ZrO_2 - Y_2O_3 līdzsvara stāvokļa diagrammās (pēc Djuvetca, Brauna un Odella) (a); (pēc Fan Fu-Kanu un Kelera) (b) [citēts no 13].

Apz.: m - ZrO_2 - monoklīnais ZrO_2 , t - ZrO_2 - tetragonālais ZrO_2 , kub. ZrO_2 (c.s.) - cietā šķīduma kubiskais ZrO_2 , kub. $Y_2Zr_2O_7$ (c.s.) - cietā šķīduma kubiskais itrija pirocirkonāts

Tajā ir konstatēta sekojošu cieto šķīdumu apgabalu veidošanās:

- cietie šķīdumi uz ZrO_2 bāzes;
- cietie šķīdumi uz Y_2O_3 bāzes;
- kubiskā ZrO_2 cietie šķīdumi, kuri atrodas ZrO_2 - Y_2O_3 līdzsvara stāvokļa diagrammu centrālajā daļā.

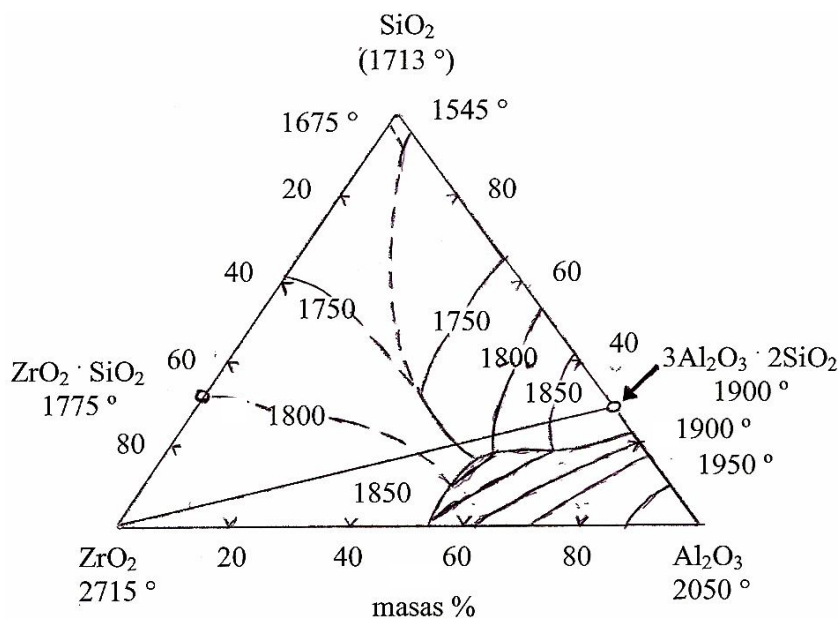
Y_2O_3 ievadīšana ZrO_2 kristāliskajā režģī samazina ZrO_2 pārejas temperatūru. Pēc Fan Fu-Kanu un Kelera datiem (1.9b. att.), ZrO_2 pāreja no monoklīnās uz tetragonālo formu,

saturōša 1 mol % Y_2O_3 notiek pie $960^\circ C$. Palielinot Y_2O_3 saturu līdz 4 mol % ZrO_2 pārejas temperatūra pazeminās līdz $550^\circ C$.

Kubiskā ZrO_2 cieto šķīdumu veidošanās apgabali atrodas tuvu koncentrācijām ar Y_2O_3 saturu 33,3 mol %. Tajā pašā laikā par kubisko ZrO_2 cieto šķīdumu ir atzīts ķīmiskais savienojums - $Y_2Zr_2O_7$ ar ievērojamu apgabala viendabīgumu, pie kam temperatūru $1750 - 2150^\circ C$ diapazonā tas paplašinās. Pēc Fan Fu-Kanu un Kelera (1.9b. att.) uzskatiem $Y_2Zr_2O_7$ savienojums kūst bez sadalīšanās pie $2530 \pm 30^\circ C$.

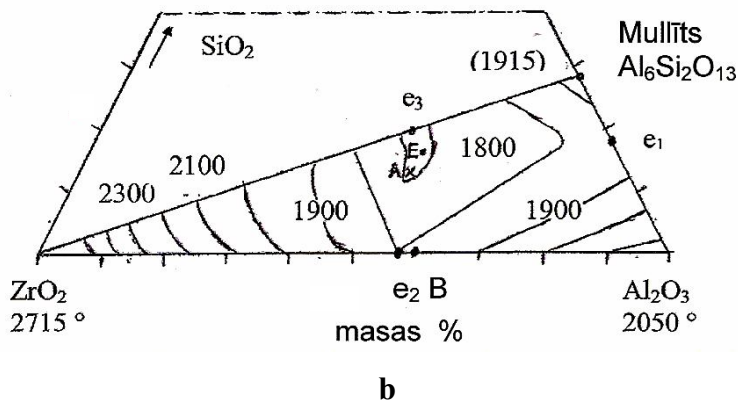
1.3. Sistēmas $Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2$ fāžu līdzsvara stāvokļa diagrammas

$Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2$ fāžu līdzsvara stāvokļa diagrammas, kuru izpēti veikuši Budņikovs un Litvakovskis un ir parādītas 1.10. attēlā [citēts no 15,16].



Autori [citēts no 15] pētījuši tikai apgabalu, kurš pieguļ Al_2O_3 virsotnei, kā arī mullīta fāzes veidošanos pie likvidusa līnijas. $Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2$ sistēmas (1.10a. att.) raksturojas ar vienu trīskāršu eitektiku pie $\sim 1800^\circ C$ ar šādu sastāvu (mas. %): $Al_2O_3 - 53$; $SiO_2 - 17$; $ZrO_2 - 30$. Diagrammā līdz $\sim 1800^\circ C$ eksistē divas kristāliskās fāzes: cirkons ($ZrSiO_4$) un korunds ($\alpha - Al_2O_3$) [citēts no 15,16]. Mullīta fāzes veidošanās norisinās, sadaloties cirkonam tuvu likvidusa līnijai pie $1775^\circ C$, veidojoties ZrO_2 fāzei (1.10. att.). Mullīta veidošanās ar stehiometriju 2:1 sākas jau cietā fāzē tuvu $\sim 1800^\circ C$ (1.10b. att.) temperatūrai (apgabalā starp solidusa un likvidusa līnijām), kad Al_2O_3 un SiO_2 saturs ir, attiecīgi, 68 un 42 mas %.

Tuvāk eitektikai pie 1900 °C kristalizējas mullīts ar stehiometriju (3:2), korunds, tetragonālā un monoklīnā ZrO₂ fāzes [citēts no 16].



1.10. att. Al₂O₃ - SiO₂ - ZrO₂ sistēmas līdzsvara stāvokļa diagrammas (pēc Budņikova un Litvakovska) [citēts 15,16]. Apz.: (1.10b. att.) A,B - aptuveni iegūstamo keramisko materiālu sastāvi; e, E - trīskāršās eitektikas sastāvi

Apskatot detalizētāk mullīta [citēts no 16] fāzes veidošanos apgabalā, mullīta fāzes veidošanās temperatūra ir plašās robežās (~ 1870 - 1950 °C vai virs 1950 °C). Tā ir atkarīga no Al₂O₃ daļiņu izmēriem pie pastāvīgas Al₂O₃/SiO₂ attiecības un nemainīga ZrO₂ satura - masas %).

Ja keramiskajā pulverī eksistē smalkdispersās Al₂O₃ daļiņas ar izmēriem 5 - 7,5 μm diapazonā, tad keramiskais pulveris ir ķīmiski aktīvāks un mullīta fāzes veidošanās notiek pie 1860 - 1890 °C temperatūras.

Ja keramiskajā pulverī ir rupjas Al₂O₃ daļiņas ar izmēriem 10 -12 μm, tad mullīta fāzes veidošanās norisinās temperatūru 1910 - 1940 °C intervālā. Tomēr, neatkarīgi no mullīta veidošanās temperatūras diapazona visos gadījumos mullīta fāzes kristalizācija notiek pie 1900 °C.

1.4. Mullīta un mullīta - ZrO_2/Y_2O_3 keramikas materiāli: kristālisko fāžu veidošanās un īpašības

Mullīta un mullīta - ZrO_2 keramikas materiāli ir attiecināmi pie augsttemperatūras materiāliem un tiem piemīt augsta mehāniskā stiprība, laba ķīmiskā un korozijas izturība paaugstinātās temperatūrās [17].

Šīs īpašības lielā mērā ir atkarīgas no diviem galveniem faktoriem:

- izejas pulvera dispersitātes [18 - 22];
- saķepināšanas veida un temperatūras [23 - 44].

Piemēram, daļiņu izmēru sadalījums izejas pulveru maisījumos [18 - 22], neatkarīgi no pielietotā malšanas veida (piemēram, rotācijas, planetārās dzirnaviņas u.c.) ir atkarīgs no malšanas laika.

Pēc 5 stundu malšanas [18] pulveru maisījums sastāv no *smalkdispersām* daļiņām ar izmēriem (1 - 40 μm). *Sīkdispersām* (0,1 - 1 μm) un *rupjām* (> 100 μm) daļiņām saturs ir 24,6 %. Malšanas laika pieaugums līdz 15 stundām sekmē *nanoizmēra* (0,01 - 0,1 μm) daļiņu veidošanos (~ 6,1 %), palielinās arī *sīkdisperso* (0,1 - 1 μm) izmēru daļiņu saturs (21,6 %) un vienlaicīgi samazinās *rupjo* daļiņu (10 - 100 μm) daudzums (līdz 6,5 %).

Malšana līdz 20 stundām izraisa *nanolīmeņa* daļiņu satura (līdz 3,7 %) samazināšanos, pieaugot *sīkdisperso* un *smalkdisperso* daļiņu saturam (95,9 %) [18 - 20]. Iegūtais pulveris satur niecīgā daudzumā (0,6 %) *rupjas* daļiņas (10 - 100 μm).

Malšana līdz 20 - 24 stundām mitrā vidē [19 - 22] izraisa *nanoizmēra* (< 0,01 - 0,1 μm) daļiņu satura (3,5 %) un *sīkdisperso* (0,1 - 40 μm) daļiņu satura (5,76 %) samazināšanos. Tajā pašā laikā, stipri pieaug *rupjo* daļiņu (> 10 μm) saturs (līdz 69 %), kas skaidrojams ar daļiņu apvienošanās, veidojot agregātus.

Mullīta kristāliskās fāzes [23 - 28] veidošanās no Al_2O_3 un SiO_2 pulveru maisījuma ar daļiņu izmēriem 10 - 100 μm robežās norisinās temperatūru 1210 - 1300 $^{\circ}C$ diapazonā, veidojoties arī *korunda* fāzei. Ar temperatūras pieaugumu līdz 1500 $^{\circ}C$ palielinās *mullīta* kristalizācijas intensitāte, samazinoties *korunda* fāzes intensitātei.

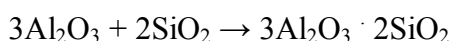
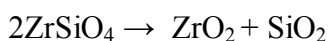
Pēc rentgenfāžu analīzes rezultātiem, palielinoties daļiņu dispersitātei [23,25 - 28], t.i., samazinoties daļiņu izmēriem (līdz 1 μm), izejas Al_2O_3 un SiO_2 pulveru maisījumā, stipri aktivizējas *mullīta* kristāliskās fāzes attīstīšanās, sākot no 1150 līdz 1200 $^{\circ}C$.

Pielietojot keramikas Al_2O_3 un SiO_2 pulveru maisījumu [29] ar daļiņu izmēriem 22,5 - 75 nm diapazonā, *mullitizācija* aktivizējas paaugstinātās temperatūrās, sākot ar 1300 - 1400 °C, kas skaidrojams ar daļiņu aglomerēšanos.

$\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ piedevas pievienošana 3 mol % mullīta stehiometriskiem Al_2O_3 un SiO_2 pulveru maisījumam [30] temperatūru 1000 - 1250 °C intervālā veicina *mullīta* fāzes un pietiekami intensīvu *korunda* fāzes un vāji attīstītas *monoklīnās ZrO₂* fāzes kristalizāciju, kas līdz 1400 °C pāriet *tetragonālā ZrO₂* fāzē. Parauga saķepināšanas temperatūras pieaugums līdz 1500 °C veicina pilnīgāku pāreju no *monoklīnās* uz *tetragonālo ZrO₂* formu.

Mullīta keramikas paraugos, kas sablīvēti ar dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanu [31, 32] no Al_2O_3 un SiO_2 pulveriem ar daļiņu izmēriem 0,1 - 10 μm robežās temperatūru 1000 - 1200 °C intervālā, dominē *korunda* (α - Al_2O_3) vai γ - Al_2O_3 fāzes. Saķepināšanas temperatūras pieaugums līdz 1300 °C veicina *mullīta* fāzes kristalizāciju, pazeminoties *korunda* fāzes saturam.

Dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanas procesā [33,34] no pulveru maisījuma - korunds (α - Al_2O_3) - cirkons (ZrSiO_4) ar daļiņu izmēriem līdz 10 μm pie 1100 °C norisinās *cirkona* sadalīšanās. Tā rezultātā, veidojas *SiO₂* un *monoklīnā ZrO₂* fāze. Izdalījušais *SiO₂* reagē ar *korunda* fāzi temperatūru 1100 - 1200 °C intervālā, veicinot *mullīta* fāzes veidošanās. Šis process ir aprakstāms ar sekojošām reakcijām:



Palielinoties temperatūrai līdz 1300 - 1420 °C, aktivizējas *mullitizācijas* process, samazinās *korunda* fāze un notiek pāreja no *monoklīnās* uz *tetragonālo ZrO₂* fāzi.

Samazinoties daļiņu izmēriem līdz 3,5 μm [33,34], *mullitizācijas* process aktivizējas pie zemākām temperatūrām līdz 1150 °C. Temperatūras pieaugums līdz 1250 °C veicina *mullīta* fāzes attīstīšanos līdz 1300 °C. Pāreja no *monoklīnās* uz *tetragonālo ZrO₂* fāzi ir pilnīga pie 1250 °C.

Mullīta keramikai [35,36], kas saķepināta no Al_2O_3 un SiO_2 pulveriem ar daļiņu izmēriem 10 - 100 μm robežās temperatūru 1000 - 1500 °C intervālā, pieaug *lieces izturība* 13,5 - 19 MPa diapazonā, *spiedes izturība* 65 - 140 MPa robežās un palielinās *šķietamais blīvums* 1,6 - 2,56 g/cm³ diapazonā.

Mullīta keramikas paraugi, kas saķepināti no dispersāka (10 - 0,1 μm) pulveru maisījuma - Al_2O_3 un SiO_2 temperatūru 1000 - 1500 °C diapazonā pieaug *lieces izturība* [37, 38] 20 - 30 MPa robežās, *spiedes izturība* - 95 - 130 MPa un *šķietamais blīvums* 2,4 - 2,56 g/cm³ diapazonā.

Mullīta keramika, kas saķepināta no Al_2O_3 un SiO_2 pulveriem ar rupjākām daļiņām 20 - 30 μm pie 1500 $^\circ\text{C}$ [39,40] pēc termiskās trieciena izturības (600/20 - 1000/20 $^\circ\text{C}$) parāda *lieces izturības* pieaugumu 15,9 - 17,5 MPa robežās, palielinās *elastības modulis* 19,69 - 23,8 GPa, pieaugot termiskai trieciena izturībai (600/20 - 1000/20 $^\circ\text{C}$). *Elastības moduļa* vājš palielinājums [42,43] ir saistāms ar nevienmērīgu un rupjkristālisku struktūru, radot paraugā iekšējus termiskus spriegumus. *Elastības modulis* mullīta paraugiem, kas saķepināti no Al_2O_3 un SiO_2 pulveriem ar daļiņu izmēriem līdz 6 μm pie 1500 $^\circ\text{C}$ ir 35,69 GPa [39,40], kas pieaug līdz 46,7 GPa paraugiem, kas saķepināts no dispersākām daļiņām 0,5 - 1,5 μm pēc termiskās trieciena izturības pie 1000/20 $^\circ\text{C}$.

Saķepināta mullīta - ZrO_2 keramika [41,42] no Al_2O_3 un SiO_2 pulveriem ar daļiņu izmēriem 5 - 6 μm robežās pie 1500 $^\circ\text{C}$ parāda *lieces pretestību* - 16 MPa, *spiedes izturību* - 95,7 MPa. Tas skaidrojams ar daļiņu dispersitāti, kas sekmē pāreju no monoklīnās uz tetragonālo ZrO_2 formu un mazāko daļiņu klātbūtni, veidojoties tetragonālai ZrO_2 fāzei, samazinoties spiedes un lieces spriegumiem, rezultātā plaisu izplatīšanos paraugā. Tomēr, ievadot sastāvā Y_2O_3 piedevu un saķepinot paraugus pie 1500 $^\circ\text{C}$, *lieces izturība* palielinās līdz 35,6 MPa. Mullīta - ZrO_2 - Y_2O_3 keramikas paraugi, kas saķepināti pie 1500 $^\circ\text{C}$ parāda *spiedes izturību* - 152 MPa un *šķietamo blīvumu* - 3,20 g/cm^3 [41].

Keramikas paraugu, kas ir saķepināti no Al_2O_3 , SiO_2 un ZrO_2 pulveriem ar daļiņu izmēriem 4,5 - 2,5 μm pie 1500 $^\circ\text{C}$ *elastības modulis* [43] palielinās 25,1 - 63,5 GPa diapazonā. *Elastības moduļa* pieaugums ir saistīts ar pāreju no monoklīnās uz tetragonālo ZrO_2 dispersāka pulvera ietekmē. Y_2O_3 piedevas ievadīšana Al_2O_3 , SiO_2 un ZrO_2 pulveros [44], kas saķepināti pie 1500 $^\circ\text{C}$ sekmē mullīta - ZrO_2 *elastības moduļa* pieaugumu 35,5 - 71,2 GPa intervālā ar termiskās trieciena izturības pieaugumu 600/20 - 1000/20 $^\circ\text{C}$.

1.4.1. Hidrotermālās sintēzes ietekme uz mullīta un mullīta - ZrO_2 keramikas fāžu veidošanos

Vienu no pirmajiem *mullīta* iegūšanas paņēmieniem ar hidrotermālo metodi 1952. - 1954. gados veikuši pētnieki - R. Rojs un S. Osborns [citēts no 45], izmantojot par izejvielām alumīnija un silīcija oksīda saturošus solus pie temperatūras virs 575 $^\circ\text{C}$. Ar rentgenfāzes analīzes metodi pētnieki konstatēja stehiometriski stabilas (3:2) *mullīta* fāzes veidošanos vienlaicīgi ar *korunda* un *kvarca* fāzēm. Turpmākajos pētījumos (1954. gads), lietojot līdzīgas

izejvielas, R. Rojs un S. Osborns ir sintezējuši stehiometriski stabilu (3:2) *mullīta* fāzi pie zemākās temperatūras, sākot no 425 °C.

1962. gadā S. Aramāki un R. Rojs [citēts no 45] sintezēja stehiometriski stabilo *mullīta* fāzi ar hidrotermālo metodi no alumīnija oksīda un silīcija oksīda saturošiem šķīdumiem pie 945 °C.

Mullīta fāzes veidošanās no alumīnija oksīda un silīcija saturošo šķīdumu maisījumiem 1984. gadā veikuši japāņu pētnieki - Suzuki ar līdzstrādniekiem [citēts no 45], veicot hidrotermālo sintēzi temperatūru diapazonā 300 - 400 °C, pie spiediena 50 MPa un sintēzes laika 2 stundas. Ar rentgenfāzes analīzi noskaidrots, ka sintēzes laikā veidojas pseidobemīta (AlOOH) un SiO₂ fāzes. Tomēr, hidrotermālās sintēzes norise temperatūru 500 - 600 °C intervālā, pie spiediena 50 MPa un sintēzes laika 2 stundas, sekmēja *alumosilikāta* (hidrosilikāta kā stabilās fāzes) un nelielā daudzumā *mullīta* fāzes veidošanās.

1986. gadā citi japāņu pētnieki - Komarneni ar līdzstrādniekiem [citēts no 45] temperatūru 300 - 700 °C intervālā, pie spiedieniem 69 - 100 MPa un sintēzes laika līdz 12 stundām ieguva pulveri, kurā veidojas *alumosilikāta* hidrosilikāta fāze un *mullīta* fāze.

Pirmais, kurš noskaidroja [citēts no 45] *mullīta* fāzes veidošanos saķepināšanas procesā no hidrotermāli sintezētiem keramiskiem pulveriem bija Somua ar līdzstrādniekiem 1985. gadā. Pētnieki pielietoja alumīnija un silīcija oksīdu saturošus šķīdumus, kurus apstrādāja temperatūru 300 - 500 °C intervālā, pie spiediena 40 - 50 MPa un sintēzes laika 2 stundas. Keramisko paraugu saķepināšanās rezultātā pēc rentgenfāzes analīzes datiem *mullīta* fāze veidojas temperatūru 1300 - 1350 °C diapazonā, pastāvot neizreagējušai *korunda* (α - Al₂O₃) fāzei.

Mullīta veidošanās kinētiku izsekojuši arī - J. A. Pask ar līdzstrādniekiem 1987. gadā [citēts no 45], veicot hidrotermālo sintēzi līdzīgos sintēzes apstākļos.

Šo eksperimentu 1989. gadā atkārtoja japāņu pētnieku grupa [citēts no 45] - Suzuki vadībā. Hidrotermālo sintēzi pētnieki veica pie 500 - 600 °C, spiediena 50 MPa un sintēzes laika 2 stundas. Kā parādīja rentgenfāzes analīzes rezultāti, *mullīta* veidošanās saķepināšanas laikā konstatēta, sākot no 800 °C līdz 1150 - 1200 °C, vienlaicīgi veidojoties arī cita sastāva *alumosilikātiem*.

Darbos [46,47] *mullīta* un ZrO₂ fāžu veidošanās izpēte *mullīta* - ZrO₂ keramiskos pulveros ir veikta, izmantojot par izejvielām alumīnija, cirkonija nitrātus, silīcija šķīdumu [46] un tributilortoaluminātu Al(OC₄H₉)₃, tetraetilortosilikātu Al(OC₂H₅)₄ un tetrabutilortocirkonātu Zr(OC₄H₉)₃ [47]. Hidrotermālā sintēze darbos [46,47] ir veikta pie temperatūrām 170 - 230 °C un sintēzes laika 2 - 3,5 stundas. Rentgenfāzes difraktogrammas parāda [46,47], ka

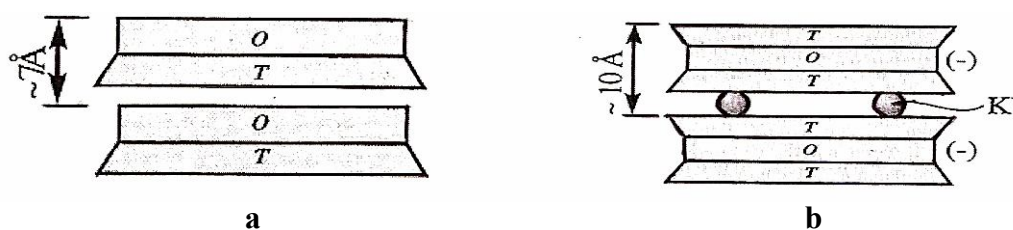
hidrotermāli sintezēti keramiski pulveri pilnīgi amorfī. Tomēr, saņemot šos pulverus līdz 650 °C intensificējas SiO₂, korunda (γ - Al₂O₃) fāžu kristalizācija, veidojoties silimanīta tipa alumosilikātiem un monoklīnam ZrO₂. Sākot no 900 °C, parādās mullīta iedīgļi, bet pie 1100 °C temperatūras rentgenogrammās parādās relatīvi labi izteikti mullīta difrakcijas maksimumi. Temperatūras palielināšanās līdz 1300 °C sekmē mullīta fāzes attīstīšanos un pakāpenisku pāreju no monoklīnās uz tetragonālo ZrO₂ formu.

1.4.2. Mullīta un mullīta - ZrO₂ keramika un īpašības mālu klātienē

Pateicoties nanoizmēra daļiņām, mālu minerāli ir uzskatāmi par svarīgu izejvielu, izmantošanai rūpniecībā un zinātnē. Taču, neskatoties uz mālu minerālu nozīmīgumu, ne visi mālu minerāli ir pieejami pietiekamā daudzumā izejvielu veidā.

Pie [48,49] mālu minerāliem ir pieskaitāmi kaolinīts un tās atvasinājumi: dikīts, nakrīts, haluazīts un montmorilonīts, kā arī illīta tipa mālu minerāli: illīts, vermikulīts.

Kaolinīta un illīta mālu minerālu strukturālas shēmas ir parādītas 1.11. attēlā.



1.11. att. (a) Kaolinīta un (b) illīta mālu minerālu strukturālas shēmas [49]

Kaolinīta mālu minerāli ir [48] slāņainie alumosilikāti un kaolinīta kopējā formula ir šāda: Al₄(OH)₈[Si₄O₁₀] jeb vispārināti Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O. Kaolinīts ir 1:1 dioktaedriskais minerāls. Kaolinīta mālu minerālu struktūra sastāv no atkārtotiem slāņiem (1.11a. att.), kuri sasaistīti savstarpēji ar vājām elektrostatiskām saitēm. Kaolinīta mālu minerālos atstarpe starp slāņiem parasti ir ~ 7 Å, tomēr citam no šīs grupas minerālam - halloesītam atstarpe ir ~ 10 Å, jo viens no slāņiem ir aizņemts ar ūdens molekulām.

Kaolinīta mālu minerālos viens slānis [49] sastāv no alumīnija atomu saturošiem oktaedru slāņiem - [AlO₆]⁻. Otrais slānis sastāv no silīcija atomu saturošiem tetraedru slāņiem - [SiO₄]⁻. Šos slāņus notur kopā Van der Valsa spēki jeb ūdeņraža saites, kuras veidojas starp kaolinīta hidroksīdu grupu [AlO₆]⁻ oktaedriem un skābekļa atomu [SiO₄]⁻ tetraedriem.

Kaolinīts [49] kristalizējas monoklīnā singonijā, tā kristāli pietiekami sīki. Kaolinīts ir mīksts minerāls ar pazeminātu cietību (pēc Moosa skalas 1). Kaolinīta krāsa parasti ir balta, tomēr piemaisījumu klātienē krāsa svārstās no dzeltena toņa līdz sarkaniem, brūniem pat ziliem toņiem atkarībā no piemaisījuma veida.

Illīta māli ir slāņainie alumosilikāti [50], kuriem ir raksturīga šāda kopējā formula: $(K,H_3O)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}[(OH)_2,(H_2O)]$. Tās struktūra sastāv no pēc kārtas atkārtotiem diviem tetraedru slāņiem (1.11b. att.), starp kuriem izkārtots $[AlO_6]^-$ oktaedriskais slānis un atstarpe starp slāņiem jau ir $\sim 10 \text{ \AA}$, starp kuriem atrodas sārnu vai sārmezemju metāla katjoni.

Illīta māli kristalizējas monoklīnā [50] singonijā, veidojot prizmatiskus kristālus. Illīts ir mīksts minerāls, kuram ir raksturīga neliela cietība (pēc Moosa skalas 1 - 2). Illīta mālu krāsu, sākot no pelēkbaltas līdz sudrabainbaltai vai līdz pat zaļganpelēkas nokrāsai, nosaka mālos esošie piemaisījumi.

Māli un mālu minerāli, pateicoties to nanoizmēru daļiņām, ir uzskatāmi par vienu no svarīgākām minerālu izejvielām nākotnes izmantošanai rūpniecībā un zinātnē [51 - 56].

Illīta māli un illīts mūsdienās ir pielietoti, piemēram, kā:

- keramisko pulveru (oksīdu un bezskābekļa) saķepināšanas veicinošo aģentu, lietojot modernas presēšanas/saķepināšanas tehnoloģijas: karsto vai dzirksteļizlādes plazmas (SPS) saķepināšanas/presēšanas metodes [51];
- reakcijas veicinošo piedevu hidrotermālā sintēzē [52].

Plašāks pielietojums ir mālu minerāliem - kaolinītam, piemēram:

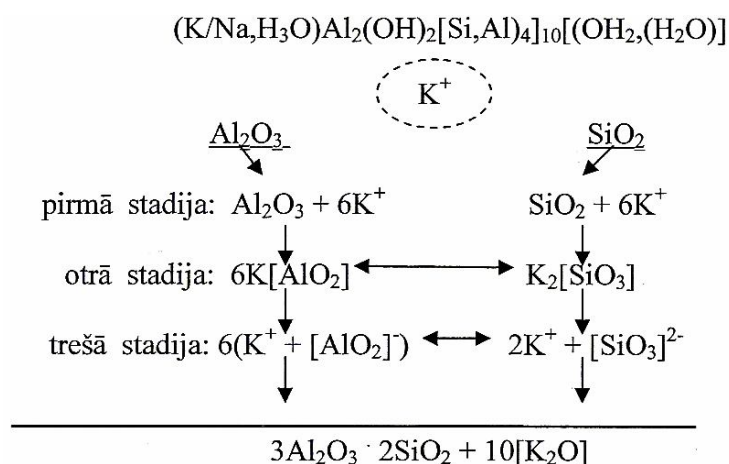
- kā izejvielu augstas tīrības Al_2O_3 ($\sim 98,56 - 98,67 \%$) iegūšanai no kaolīna ar ķīmisko metodi, kura paredz sākotnēja kaolinīta apdedzināšanu pie $800 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūras, iegūstot metakaolinītu un to pēc tam apstrādājot ķīmiski [53];
- kā izejvielu mullīta keramiskā pulvera iegūšanai ar pašai dedzinošo augsttemperatūras sintēzes metodi [54,55], kā arī par kusni un reakciju/saķepināšanas veicinošo aģentu [56].

Pēc rentgenfāzes analīzes rezultātiem [57 - 61], *mullīta* fāzes veidošanās no dabas minerālās izejvielu maisījuma - kaolīna un Al_2O_3 piedevas maisījuma ar daļiņu izmēriem 17 - 20 μm diapazonā norisinās temperatūru 1150 - 1300 $^\circ\text{C}$ diapazonā, paliekot neizreaģējušai *korunda* fāzei. Tomēr, *mullitizācijas* process strauji aktivizējas, pielietojot izejas pulverus ar daļiņām 5 - 6 μm diapazonā. Tā rezultātā samazinās *mullitizācijas* temperatūra līdz 1150 $^\circ\text{C}$, kura izbeidzās pie 1250 $^\circ\text{C}$.

Tradicionāli saķepināta 1100 - 1300 °C intervālā mullīta keramika parāda *šķietamo blīvumu* [57 - 61] 1,56 - 1,69 g/cm³ diapazonā. Palielinoties keramikas pulvera dispersitātei (daļiņu izmēriem samazinoties līdz 3,5 μm), kas ir saķepināta temperatūrā līdz 1300 °C, paraugi parāda *šķietamo blīvumu* 1,85 g/cm³, kas ir [61,62] saistīts ar izveidojušās šķidrās fāzes klātbūtni, kas sekmē mullīta kristālu augšanu un *lieces izturība* pieaug līdz 37,4 GPa.

Mullīta fāzes veidošanās un attīstīšanās mullīta keramikā, kura ir tradicionāli saķepināta no pulveru maisījumiem - illīta māli un Al₂O₃ piedeva [63,64] ar daļiņu izmēriem līdz 3,65 μm diapazonā norisinās līdz temperatūras 1150 - 1300 °C, pastāvot arī *korunda* fāzei. Tomēr, samazinoties daļiņu izmēriem izejas pulveros līdz 3,5 μm, pazeminās *mullīta* fāzes veidošanās intervāls līdz 1100 - 1150 °C.

Illīta mālu sadalīšanās apdedzināšanas laikā un iespējamā mullīta veidošanās ir attēlojama ar šādu shēmu [65]:



2. shēma. Illīta mālu sadalīšanās mehānisms

Paraugi, kas saķepināti 1200 - 1300 °C diapazonā parāda *šķietamo blīvumu* [63,64] 1,64 - 1,70 g/cm³ un *spiedes izturību* - 70,5 - 72,0 MPa intervālā. Samazinoties izejas pulvera daļiņu izmēriem līdz 2,5 μm mullīta keramika parāda *šķietamā blīvuma* un *spiedes izturības*, attiecīgi, pieaugumu līdz 2,3 g/cm³ un 79,5 MPa.

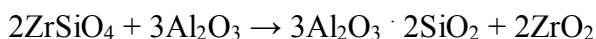
1.5. Dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanas (SPS) ietekme uz mullīta un mullīta - ZrO₂ keramikas raksturīgām īpašībām

Dzirksteļizlādes plazmas saķepināšana ir jauna oksīdu [66] keramikas tehnoloģija, lai iegūtu materiālu no dispersa pulvera ar augstu sablīvējuma pakāpi.

Mullīta keramikas paraugiem, kas sablīvēti no pulveriem ar daļiņu izmēriem (2,5 - 5 μm) [67 - 69] 1000 - 1200 °C temperatūrās ar dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanu *spiedes izturība* ir 140 - 150 MPa robežās, *lieces pretestība* - 30 - 35 MPa, bet 1200 - 1500 °C temperatūrās sablīvētas mullīta keramikas *spiedes izturība* pieaug 150 - 165 MPa robežās. Mullīta keramika parāda *šķietamā blīvuma* pieaugumu 1,76 - 1,89 g/cm³ intervālā, bet, it sevišķi - *sarukuma* pieaugumu no 4 - 6 % pie 1000 - 1200 °C līdz 13 - 17 % 1200 - 1500 °C intervālā. Daļiņu smalkums un temperatūras palielināšana līdz 1500 °C sekmē mullīta keramikas *elastības moduļa* pieaugumu līdz 22,36 GPa.

Mullīta - ZrO₂ paraugi [70,71], kas sablīvēti no pulveriem ar daļiņu izmēriem - 3 - 4,5 μm temperatūru 1000 - 1500 °C intervālā ar dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanu parāda *šķietamā blīvuma* pieaugumu - 2,69 g/cm³ pēc saķepināšanas 1200 °C temperatūrā. Tomēr, sablīvēšanās procesa norise pie 1500 °C sekmē *šķietamā blīvuma* pieaugumu līdz 3,10 g/cm³.

Saķepināto paraugu, kas sablīvēti temperatūru 1000 - 1500 °C intervālā *elastības modulis* [70] parāda pieaugumu 23 - 39,5 GPa. Pēc rentgenfāžu analīzes datiem, pie 1200 °C, ZrSiO₄ sadalās pēc reakcijas [70]:



Saķepināšanas temperatūras pieaugums līdz 1500 °C sekmē mullīta - ZrO₂ keramikas paraugu *spiedes izturības* palielināšanu - 235 MPa.

LITERATŪRAS DAĻAS SECINĀJUMI

- divkomponentu Al₂O₃ - SiO₂ sistēmā temperatūru 500 - 2100 °C diapazonā ir stabilas divas kristāliskas fāzes: mullīts un korunds. Mullīta fāze veidojas, sākot no ~ 1400 - 1500 °C līdz 1800 °C, kurā sadalās, veidojot šķidro fāzi un korundu (α - Al₂O₃);
- divkomponentu SiO₂ - ZrO₂ sistēmā un Al₂O₃ - SiO₂ - ZrO₂. SiO₂ - ZrO₂ sistēmā norisinās pāreja no monoklīnās uz tetragonālo ZrO₂ fāzi pie 1100 °C un veidojas cirkons (ZrSiO₄), kurš sadalās pie 1540 - 1750 °C, veidojot tetragonālo ZrO₂ un šķidro fāzi;

- divkomponentu sistēmas $ZrO_2 - Y_2O_3$ līdzsvara stāvokļa diagrammās veidojas kubiskais ZrO_2 cietais šķīdums un arī ķīmiskais savienojums - itrija pirocirkonāts ($Y_2Zr_2O_7$) 5 - 80 mol % Y_2O_3 intervālā, kurš eksistē līdz 2500 °C;
- trīskomponentu sistēmas $Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2$ fāžu līdzsvara diagrammās pie 1800 °C eksistē divas kristāliskās fāzes: cirkons ($ZrSiO_4$) un korunds ($\alpha - Al_2O_3$). Mullīta fāze veidojas, sadaloties cirkonam pie 1800 °C un mullīta fāzei kristalizējoties pie 1900 °C;
- ZrO_2 polimorfismu ZrO_2 saturošos keramikas materiālos nosaka pulveru daļiņu izmēri, ievadīta stabilizējošā piedeva un ārējais spiediens;
- malšanas laika pieaugums (5 - 20 stundas) veicina mullīta fāzes veidošanās temperatūras pazemināšanos līdz 1200 °C. Tomēr, nanoizmēra (22,5 - 75 nm) daļiņas izejas pulveros paaugstina mullīta veidošanās temperatūru, jo notiek daļiņu aglomerēšana;
- daļiņu izmēru samazināšanās līdz 1 - 6 μm sekmē mullitizācijas procesa norisi mullīta un keramikas paraugos, kas tradicionāli saņemti no Al_2O_3 un SiO_2 pulveru maisījumiem un mullīta - ZrO_2 paraugos, kas sablīvēti no pulveru maisījuma: cirkona un Al_2O_3 ar dzirksteļizlādes plazmas saņemšanu, sākot no 1150 °C līdz 1250 °C. Daļiņu smalkums un temperatūras pieaugums līdz 1300 °C veicina pāreju no monoklīnas uz tetragonālo ZrO_2 ;
- mullīta un mullīta - $ZrO_2(Y_2O_3)$ keramika, kas tradicionāli saņemta no dispersāka pulvera (< 10 μm) pie 1500 °C parāda, attiecīgi, šķietamo blīvumu - 2,56 un 3,20 g/cm^3 , spiedes izturību 130 un 152 MPa, lieces izturību 30,0 un 40,1 MPa un elastības moduli 35,69 un 80,2 GPa pie termiskās trieciena izturības 1000/20 °C;
- izejas pulveru hidrotermālā sintēzē atkarībā no izejvielām un sintēzes režīma 575 - 945 °C intervālā veidojas silimanīta tipa alumosilikāti ar kvarca, korunda piemaisījumiem;
- mullīta paraugos, kas saņemti no pulveru (< 3,65 μm) maisījumiem: kaolinīts/illīta māli un Al_2O_3 piedeva temperatūru 1150 - 1300 °C intervālā aktivizējas mullīta fāzes veidošanās;
- mullīta keramika, kas saņemta no dispersa (< 3,5 μm) pulveru maisījuma - kaolīna un Al_2O_3 parāda šķietamo blīvumu - 2,85 g/cm^3 un lieces izturību 37,4 MPa salīdzinājumā ar mullīta keramiku, kas ir saņemta no dispersa pulveru (< 3,5 μm) maisījuma: illīta māli un Al_2O_3 piedeva pie 1300 °C parādot šķietamo blīvumu - 1,70 g/cm^3 un lieces pretestību - 72,0 MPa;
- mullīta un mullīta - ZrO_2 keramika, kas sablīvēta no dispersa pulveru (2 - 5 μm) maisījuma
- cirkona un Al_2O_3 līdz 1500 °C ar dzirksteļizlādes plazmas saņemšanu parāda, attiecīgi, šķietamo blīvumu - 2,87 un 3,10 g/cm^3 , spiedes izturību - 165 un 235 MPa.

Tomēr, literatūras avotos nav minēti pētījumi par:

- illīta mālu piedevas ietekmi uz mullīta - ZrO_2 keramikas materiālu kristālisko fāžu, mikrostruktūru veidošanos un īpašībām, tai skaitā kas saņemti ar dzirksteļizlādes plazmas saņemšanu;
- mullīta - ZrO_2 keramikas pulveru kristālisko fāžu, mikrostruktūru veidošanos hidrotermālās sintēzes laikā un to ietekmi uz keramikas īpašībām, arī illīta mālu piedevas klātbūtnē.

2. METODISKĀ DAĻA

2.1. Pētītie sastāvi un pielietoto izejvielu raksturojums

Darbā pētītas 3 sastāvu grupas (1, 2, 3), kuru komponentu attiecības izveidotas tā, lai keramikas saķepināšanas procesā tās nodrošinātu mullīta $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ stehiometriju. ZrO_2 piedeva pielietota, lai paaugstinātu mullīta keramikas mehāniskās un termiskās īpašības; savukārt, Y_2O_3 , lai nodrošinātu pāreju no monoklīnās ZrO_2 uz tetragonālo ZrO_2 un veicinātu mullīta fāzes izveidošanos (2.1. - 2.3. tabulas).

Pirmā sastāvu grupa

2.1. tabula

Komponentu sastāvs (masas %) tradicionālai pulveru maisījumu ieguvei					
Sastāvu apzīmējums	$\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{SiO}_2 - 85\%$)	$\text{ZrO}_{2(\text{mon.})}$	Y_2O_3	illīta māli
4	61,10	27,20	3,34	-	8,36
5	60,80	27,15	3,35	0,35	8,35
6	60,65	27,30	3,00	0,60	8,45

Otrā sastāvu grupa

2.2. tabula

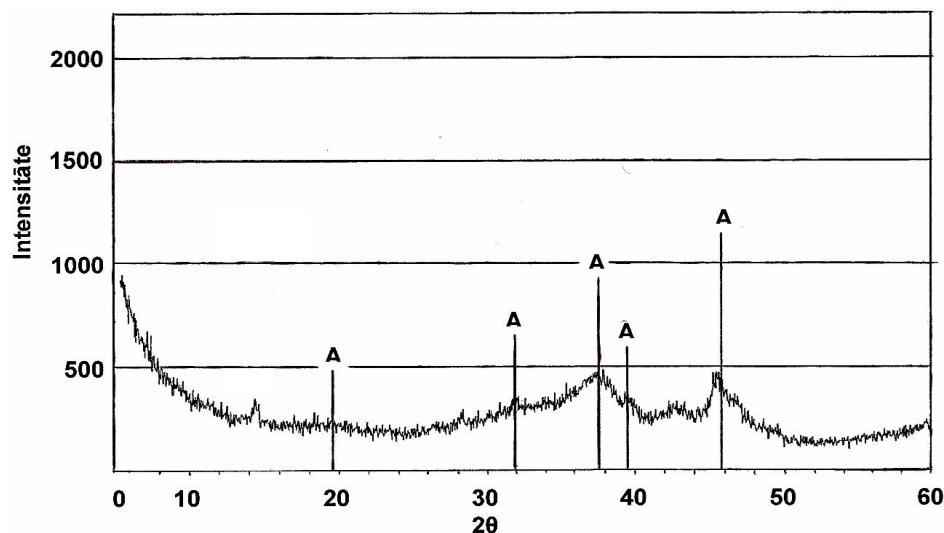
Komponentu sastāvs (masas %) tradicionālai pulveru maisījumu ieguvei					
Sastāvu apzīmējums	$\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{SiO}_2 - 85\%$)	$\text{ZrO}_{2(\text{mon.})}$	Y_2O_3	illīta māli
10	62,30	28,00	5,20	4,50	-
10i	57,30	25,85	4,70	4,15	8,00

Trešā sastāvu grupa

2.3. tabula

Komponentu sastāvs (masas daļas) hidrotermālai sintēzei					
Sastāvu apzīmējums	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{SiO}_2 -$ aerosils	$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	illīta māli
10h	421,75	22,20	10,20	9,95	-
10hi	411,95	21,80	10,00	10,10	8,00

γ - Al_2O_3 , kurš ir pielietots tradicionālai pulveru maisījumu sagatavošanai, ir iegūts $550\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrā, izkarsējot $\text{Al}(\text{OH})_3$. Pēc reakcijas: $2\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ veidojas γ - Al_2O_3 , kas ir pārbaudīts, pielietojot Rentgena fāzes analīzi, 2.1. attēls.



2.1. att. Izkarsēta $550\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrā $\text{Al}(\text{OH})_3$ rentgenogramma. Apz.: A – γ - Al_2O_3

Kā illīta mālu piedeva ir izmantots nefrakcionēts Liepas atradnes (Latvija) zaļganpelēkais māls ar vidējo ķīmisko, mineraloģisko sastāvu, kā arī daļiņu sadalījumu, kas parādīti 2.4. tabulā. SiO_2 ir ievadīts, pielietojot pie $1000\text{ }^\circ\text{C}$ izkarsētu silikagēlu.

Illīta mālu vidējais ķīmiskais un mineraloģiskais sastāvs 2.4. tabula

Ķīmiskais sastāvs, masas %	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	$\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$
	50,5	20,8	7,5	1,2	1,9	3,6	6,0/0,1
Mineraloģiskais sastāvs, mas %	Illīts - $\text{K}_{0,5}(\text{H}_3\text{O})_{0,5}\text{Al}_2$ $[(\text{OH})_2/\text{AlSi}_2\text{H}_4\text{O}_{10}]$		Kvarcs SiO_2	Kalcīts CaCO_3	Getīts α - FeOOH		Kaolinīts $\text{Al}_2(\text{OH})_4$ $[\text{Si}_2\text{O}_5]$
	65 - 70		18 - 20	5 - 6	7 - 8		5 - 7
Vidējais daļiņu izmērs, %	63 - 20 μm		20 - 6,3 μm		6,3 - 2,0 μm		< 2,0 μm
	20,5		21,5		28,5		29,5

Hidrotermālai sintēzei pielietoto reaģentu raksturojums dots 2.5. tabulā.

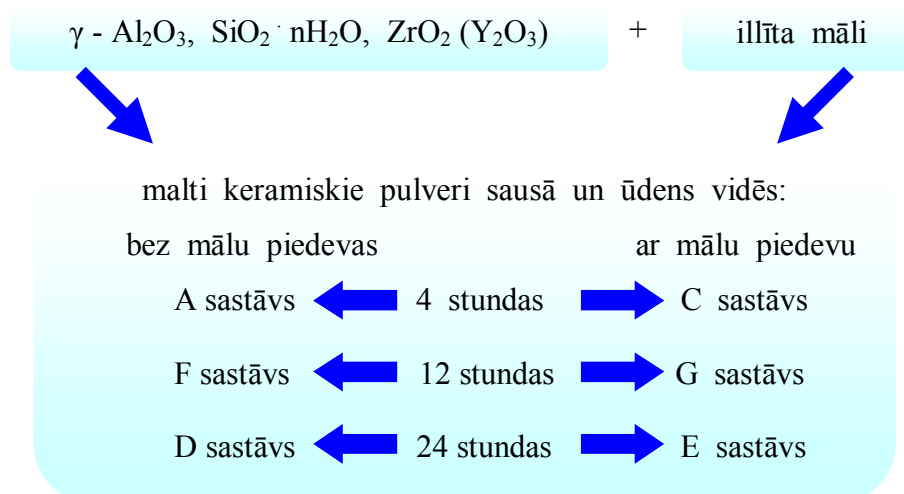
Hidrotermālai sintēzei pielietoto ķīmisko reaģentu raksturojums 2.5. tabula

Izejviela	Ražotājs, marka	Tīrības pakāpe, %
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Lach: ner	98
$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	ACROS Organics	99,9
$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ACROS Organics	99,50
SiO_2 - aerosils	Merck KGaA	99,0

2.2. Keramikas izejas pulveru iegūšana

Keramikas izejas pulveru iegūšanai ir pielietotas divas metodes - tradicionālā malšana un hidrotermālā sintēze. Tradicionāli ir pielietots viens malšanas laiks - 4 stundas 1. sastāvu grupai un dažāds izejvielu maisījumu malšanas laiks - 4,12 un 24 stundas 2. sastāvu grupai sausā un ūdens vidēs planetārās ložu dzirnavās (RETSCH PM 400) ar iesvaru - 60 g (2.2. att.).

Paraugu apzīmējumi, kas ir iegūti no maltiem A - E sastāvu pulveriem (4,12,24 stundas) bez un ar illīta mālu piedevas, malti sausā un mitrā vidēs ir parādīti 2.1. shēmā:

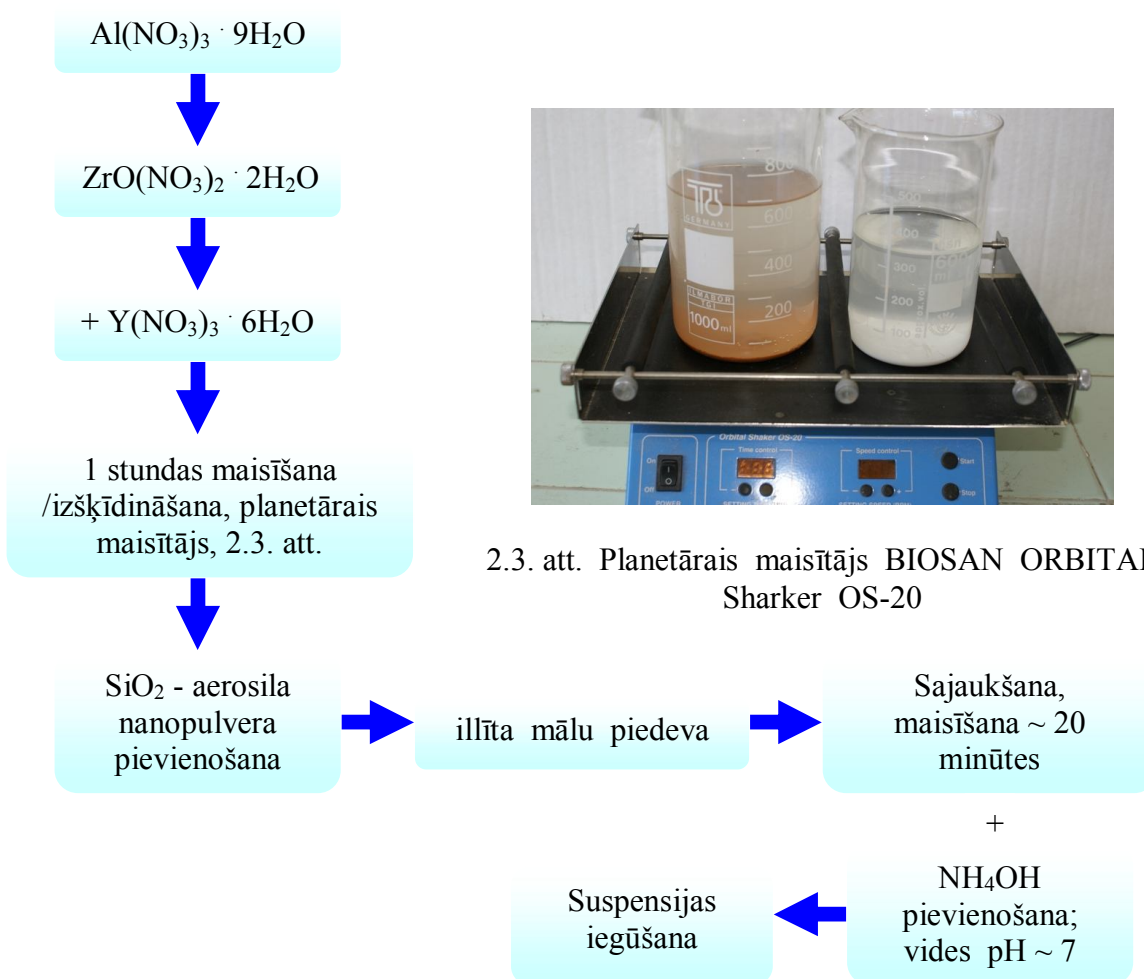


2.1. shēma. Pulveru malšanas laiki un malto pulveru apzīmējumi



2.2. att. Planetārā ložu dzirnavā RETSCH PM 400

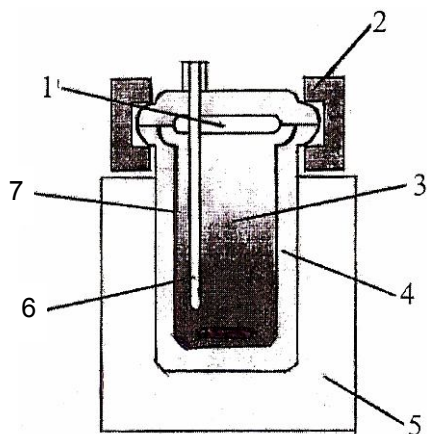
Hidrotermāli sintezētu pulveru iegūšanai ir pielietota suspensija, kas sagatavota pēc 2.2. shēmas, kas ietver sekojošo komponentu (2.2. shēma) pievienošanas secību destilētam ūdenim:



2.3. att. Planetārais maisītājs BIOSAN ORBITAL Shaker OS-20

2.2. shēma. Suspensijas sagatavošanas secība hidrotermāli sintezēto keramikas pulveru iegūšanai

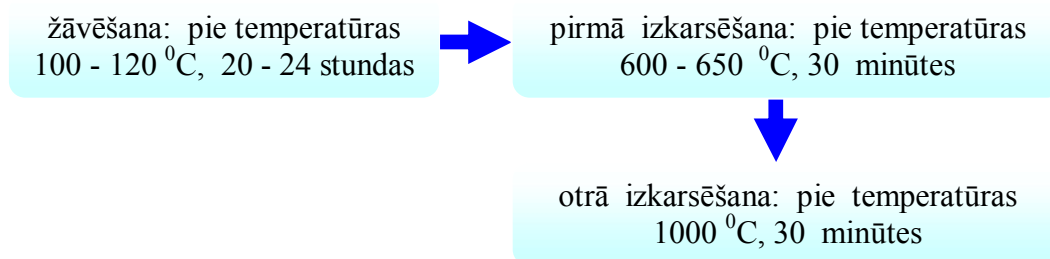
Šādi sagatavota suspensija tiek ielieta kvarca mēģenē, kura ievietota autoklāvā (2.4. att.), kurā nodrošināta nepieciešamā ķīmisko procesu norisi pie šādiem sintēzes apstākļiem: maksimālā sintēzes temperatūra ($T = 285 \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$) un maksimālais spiediens ($p = 30 - 32 \text{ bar}$), temperatūras celšanas ātrums - $10 \text{ }^{\circ}\text{C}$ minūtē, maksimālā temperatūra un maksimālais spiediens ir sasniegti 2,5 stundu laikā, izturēšanas laiks ir 4 stundas.



2.4. att. Autoklāva shematisks attēlojums [47]:

- 1 - blīve,
- 2 - vāks,
- 3 - reakcijas vide,
- 4 - metāla korpuss,
- 5 - krāsns,
- 6 - termopāris;
- 7 - reakcijas kamera

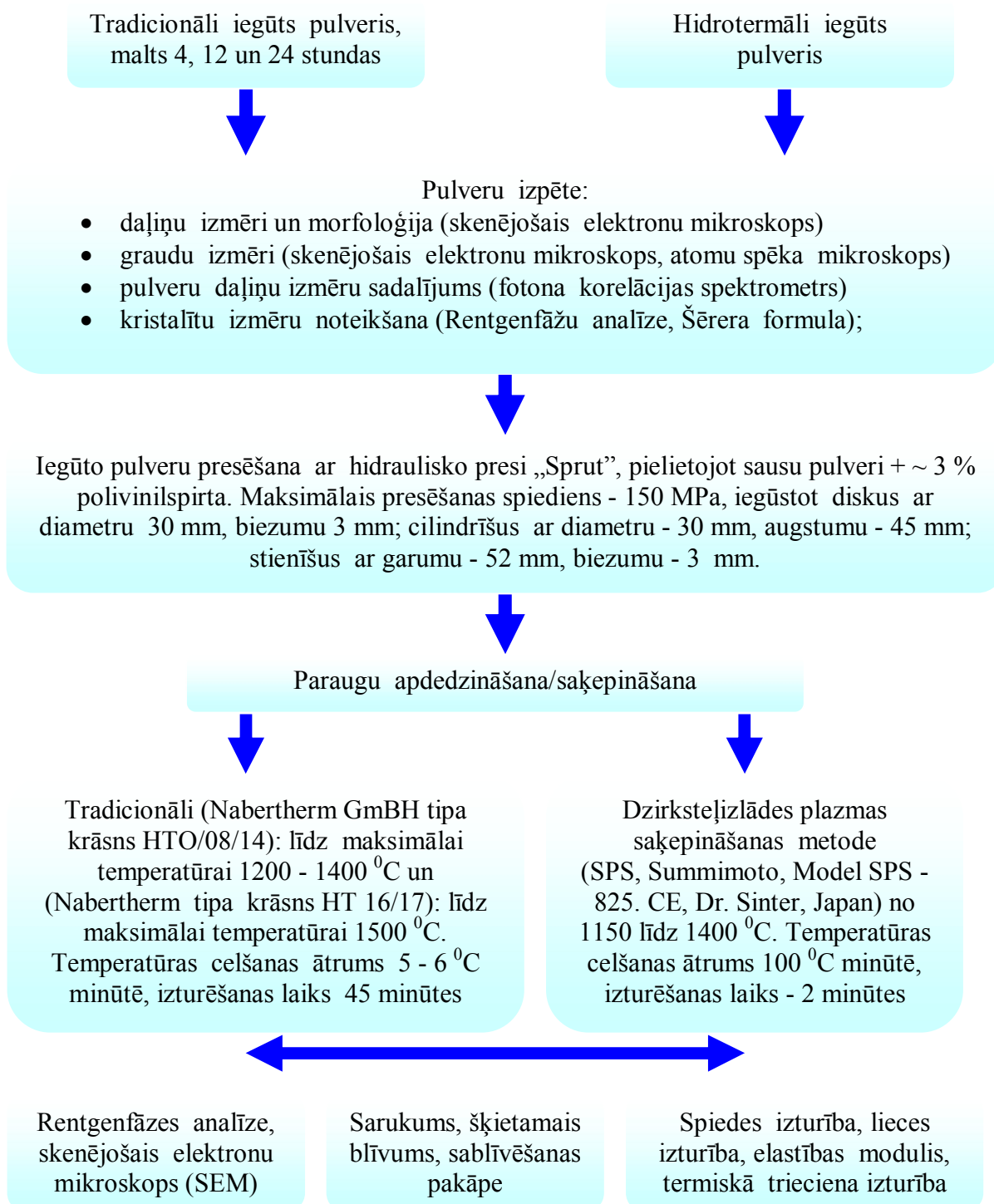
Pēc hidrotermālās sintēzes suspensija termiski apstrādāta trīs temperatūras etapos (2.3. shēma):



2.3. shēma. Suspensijas termiskās apstrādes etapi

2.3. Paraugu sagatavošanas, saķepināšanas (apdedzināšanas) un izpētes secība

Paraugu sagatavošana ir veikta sekojošā secībā, kura uzrādīta 2.4. shēmā:



2.4. shēma. Paraugu sagatavošanas un izpētes secības shematisks attēlojums

2.4. Izejas pulveru daļiņu izmēru, fāžu pārvērtību un morfoloģijas noteikšana

Keramikas pulveros ieejošo *daļiņu morfoloģija* un *izmēri* noteikti, pielietojot skenējošo elektronu mikroskopu (SEM - analysis model JSM - T200) un atomu spēka mikroskopiju (VEECO CP II - USA).

Keramisko pulveru sagatavošana *SEM* analīzēm ietver sekojošu secību: pulvera - acetona suspensijas sagatavošana (daļiņu disperģēšana), sagatavotās suspensijas (1 - 2 pilieni) uznešana uz elektrovadošās plēvītes, vadošās zelta kārtiņas vakuumā uzputināšana pulvera graudiņiem.

Keramikas pulveru *virsmas struktūras* pētījumiem ir lietots arī atomu spēka mikroskops *AFM* kontaktā režīmā. Paraugi bija gludi, keramikas izejas pulvera vai keramikas tabletes un tām nebija nepieciešama nekāda papildu apstrāde. Lietotas (dažādas cietības) silīcija nitrīda adatas, adatas gala rādiuss (no ražotāja dokumentācijas) ir 20 nm. Spēka konstantes bija robežās no 0,01 N/m līdz 0,1 N/m. Pulveros daļiņu izmēri mērīti, nosakot attālumus starp malām attēlā redzamajām daļiņām. Daļiņu reālie izmēri ir mazāki kā nomērīts, jo adata sāk skarties daļiņai klāt no sāna un daļa no izmēra attēlā nāk no adatas gala izmēra.

Keramikas daļiņu *vidējo izmēru sadalījuma* noteikšanai ir lietots fotona korelācijas spektrometrs, izmantojot par vidi stipri atšķaidītu suspensiju 10^{-2} N KCl.

Kristalītu izmēru noteikšanai ir pielietota rentgenstaru difrakcijas metode (modelis Rigaku Ultimat, Japan, ar CuK_α starojumu, skenēšanas intervāls $2\theta = 10 - 60^\circ$, goniometra griešanās ātrums - $2^\circ/\text{minūtē}$), aprēķinot tos pēc Šērera formulas [72]:

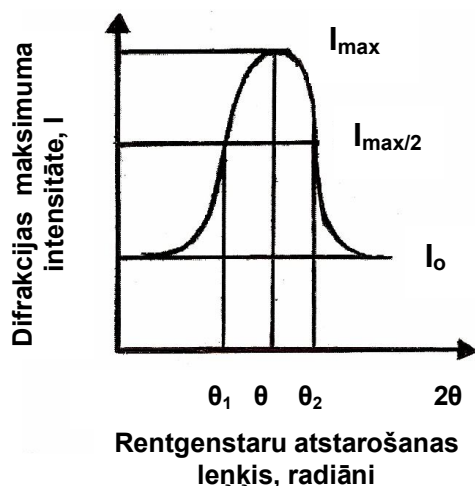
$$D = k \cdot \lambda / B \cdot \cos \theta, \text{ kur}$$

D - kristalītu izmērs, nm;

k - Šērera konstante (0,87 - 1);

λ - rentgenstara viļņa garums, nm ($\lambda = 0,15418$ nm);

savukārt $B = \theta_2 - \theta_1$ (2.5. att.), izteikta radiānos



2.5. att. Difrakcijas maksimuma shematiskais attēlojums kristalītu izmēru noteikšanai pēc Šēra formula [72]

Keramikas pulveru maisījumos *fāžu pārvērtības* temperatūrās no 100 līdz 1600 °C, ir noteiktas ar diferenciāli termisko analīzi (DTA) un termogravimetriju (TG), pielietojot SETARAM SETSYS - Evolution 1750 derivatogrāfu.

Eksperimentiem izmantoti sausi samalti pulveri, paraugu iesvars 70 mg. Termogrammas uzņemtas temperatūru 20 - 1400 °C intervālā, dažām izejvielām - līdz 1000 °C. Temperatūras celšanas ātrums līdz maksimālai temperatūrai (1400 °C) abos gadījumos ir 6 °C minūtē. Balstoties uz iegūtajām termogrammām, keramikas pulveriem ir noteikts siltuma daudzums, kas patērēts vai izdalīts sadalīšanās vai kristalizācijas procesā un karsēšanas zudumi.

2.5. Paraugu saķepināšana/apdedzināšana

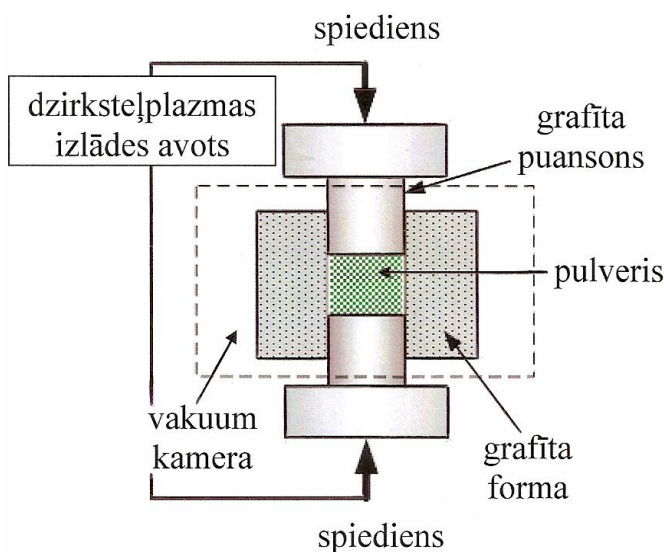
Sagatavoto pulveru saķepināšana ir veikta Nabertherm GmbH tipa krāsnīs HTO/08/14 un Nabertherm tipa krāsnīs HT 16/17) un dzirksteļizlādes plazmas iekārtā (spark plasma sintering - SPS, Summimoto, Model SPS - 825. CE, Dr. Sinter, Japan). Sagatavoto pulveru un keramikas paraugi ir parādīti 2.6. attēlā.



2.6. att. Sagatavoti izejas pulveru maisījumi un apdedzinātie/saķepinātie keramikas paraugi

Saķepināšanas efektivitātes novērtēšanai bez tradicionālās apdedzināšanas metodes apstākļos ir pielietota dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanas (spark plasma sintering - SPS, Summimoto, Model SPS - 825. CE, Dr. Sinter, Japan) metode, kuras shematiskais attēlojums ir uzrādīts 2.7. attēlā.

Dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanai ir izmantoti tradicionāli un hidrotermāli sintezētie keramikas pulveri ar iesvaru (~ 50 grami), sablīvējot tos no grafiņa izgatavotās presformās (diametrs 30 mm).



Saķepināšanu veic vakuumā 6 Pa, presēšanas spiediens ir 30 MPa, paraugu saķepināšanas temperatūras no 1150 līdz 1400 °C, izturēšanas laiks ir 2 minūtes un temperatūras celšanas ātrums ir 100 °C minūtē, kas izturēts visā dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanas procesā.

2.7. att. Dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanas iekārtas shēma [73]

2.5.1. Saķepināto keramikas paraugu fāžu sastāva un mikrostruktūras izpēte

Paraugu *fāžu sastāvs* ir noteikts ar Rentgena fāžu analīzi, izmantojot iekārtu (Rigaku Ultimat, Japan, ar CuK_α starojumu, skenēšanas intervāls $2\theta = 10 - 60^\circ$, goniometra griešanās ātrums - 2 °C minūtē). Par paraugiem izmantoti sasmalcināti keramikas pulveri ar graudu izmēriem ~ 50 μm.

Paraugu *mikrostruktūra* ir pētīta ar skenējošo elektronu mikroskopu (SEM - analysis model JSM - T200). Par paraugiem izmantots keramikas parauga lūzums, uz kura vakuumā uzputināta elektrovadoša zelta kārtiņa statistiskā lādiņa noņemšanai.

2.6. Keramikas īpašības

Keramikas *sarukums*, *šķietamais blīvums* un *sablīvēšanas pakāpe* noteikti saskaņā ar standartu EN LVS 63 - 01: 2001.

Sarukums noteikts kā lineāro izmēru izmaiņas apdedzināšanas procesā, zinot parauga sākuma diametru un diametru pēc apdedzināšanas. Sarukums aprēķināts pēc formulas:

$$\Delta l = \frac{l_0 - l_1}{l_0} \cdot 100 \%, \text{ kur}$$

Δl - sarukums, %

l_0 - parauga diametrs pirms apdedzināšanas (30 mm), mm;

l_1 - apdedzināta parauga diametrs, mm.

Keramisko izstrādājumu raksturošanai ir noteikts šķietamais blīvums. Zinot šķietamo un īsteno blīvumu spriež par parauga sablīvēšanās pakāpi [74]. Šķietamais blīvums un sablīvēšanās pakāpe ir svarīgākie keramisko materiālu un izstrādājumu raksturojošie lielumi, no kuriem ir atkarīgas izstrādājumu mehāniskās, siltuma un fizikālās īpašības.

Šķietamais blīvums $\rho_{\text{šķ.}}$ (g/cm^3) ir sausa keramiska parauga masas attiecība pret ar šķidrumu piesūcināta parauga masu ūdenī, t.i. parauga tilpumu, ieskaitot poras.

Īstais blīvums $\rho_{\text{īs.}}$ (g/cm^3) ir sausa parauga masas attiecība pret parauga tilpumu bez porām.

Sablīvēšanās pakāpe K (%) ir keramiska materiāla šķietamā blīvuma un īstenā blīvuma un attiecība.

Sablīvēšanas pakāpi nosāka sekojoši:

$$K = \frac{\rho_{\text{šķ.}}}{\rho_{\text{īs.}}} \cdot 100 \%, \text{ kur}$$

K - sablīvēšanas pakāpe, %

$\rho_{\text{šķ.}}$ - šķietamais blīvums, g/cm^3 ;

$\rho_{\text{īs.}}$ - īstenais blīvums, g/cm^3 ($\rho_{\text{īs.}} = 3,56 \text{ g/cm}^3$), kurš noteikts no literatūras [74]

Ja zināma keramiska izstrādājuma masa, šķietamā blīvuma noteikšanai izmēra izstrādājuma tilpumu, ieskaitot poras. To dara šādi: tilpuma noteikšanai izmanto hidrostatiskās

svēršanas metodi (Arhimedas metodi), paraugu iepriekš piesūcinot ar kādu ķīmiski neitrālu šķidrumu, piemēram, destilēto ūdeni.

Paraugus pirms piesūcināšanas ar šķidrumu nosver. Tad tos ievieto vārglāzē, kuras dibenā ir ieklāts metāla sietiņš. Tas pasargā paraugus no pārkaršanas, saskaroties ar glāzes dibenu. Pielej tik daudz destilēta ūdens, lai tā līmenis būtu 2 - 3 cm virs paraugiem un paraugus vāra 4 stundas. Ūdens daudzums vārglāzē ik pa laikam jāatjauno. Ja ūdens iztvaikošanas dēļ paraugi paliek neapsegti, rezultāts būs kļūdainis. Pēc vārīšanas paraugus atdzesē ūdenī, no ūdens tos izņem tikai pirms svēršanas. Pirms piesūcināto paraugu nosver, no tā virsmas ar mitru drāniņu noslauka lieko ūdeni. Lai noteiktu parauga svaru ūdenī, izmanto vienkārši statīva turētājā iestiprinātu trauciņu ar to šķidrumu, kurā piesūcina paraugus.

Piesūcinātos un nosvērtos paraugus uzglabā šķidrumā līdz brīdim, kad iegūtie rezultāti ir pareizi.

Šķietamo blīvumu aprēķina ar formulu:

$$\rho_{\text{šķ.}} = \frac{g_0}{g_2}, \text{ kur}$$

$\rho_{\text{šķ.}}$ - šķietamais blīvums, g/cm³;

g_0 - sausa parauga masa, g;

g_2 - ar ūdeni piesūcināta parauga masa ūdenī, g (pie $T = 22 \pm 2$ °C)

Vienlaicīgi nosaka *vaļējo porainību* un šķietamo blīvumu. Vaļējo porainību nosaka sekojoši:

$$W = \frac{g_1 - g_0}{g_0} \cdot 100\%, \text{ kur}$$

W - vaļēja porainība, %;

g_0 - sausa parauga masa, g;

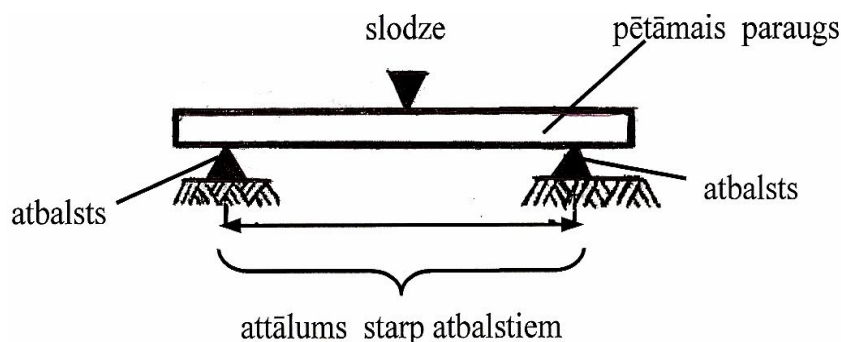
g_1 - ar ūdeni piesūcināta parauga masa gaisā, g

2.6.1. Termiskā triecienu izturība un paraugu mehāniskās īpašības

Termiskās triecienu izturības noteikšana ir veikta pēc standarta LVS EN 993 - 11:2008. Termiskās triecienu izturības pārbaudei ir izmantoti keramikas stienīši ar garumu 52 mm un šķērsriezuma laukumu 14 mm², kas apdedzināti 1400 un 1500 °C temperatūrās. Par termiskās triecienu izturības raksturojošo lielumu ir izmantots elastības modulis, pie kura tas mainās, t.i. paraugā parādās plaisas vai citi defekti. Termiskā triecienu izturība ir noteikta temperatūru 500/20 - 1000/20 °C intervālā ik pa 100 °C.

Termiskās trieciena izturības noteikšana veikta šādā secībā: paraugu uzkaršē līdz izvēlētai temperatūrai (temperatūras celšanas ātrums ir 15 °C minūtē, izturēšanas laiks pie maksimālās temperatūras - 30 minūtes), pēc tam strauji atdzēsē paraugu, ievietojot to vārglāzē ar aukstu ūdeni ($T = 22 \pm 2$ °C).

Lieces izturība ir noteikta pēc standarta LVS EN 843 - 1:2006. Lieces izturība ir pārbaudīta 1200 - 1500 °C temperatūrās saķepinātiem pie 1300 °C paraugiem un paraugiem, kas ir pakļauti termiskai trieciena izturībai temperatūru 500/20 - 1000/20 °C intervālā. Lieces izturība ir noteikta pēc trīspunktu metodes, kas shematiski ir parādīts 2.8. attēlā, izmantojot ZWICK/ROEL BDO - FB020TN iekārtu.



2.8. att. Lieces izturības shematiskais attēlojums pēc trīspunktu metodes [74]

Lieces izturības aprēķins ir veikts pēc formulas:

$$\sigma_f = \frac{3F(l - 2x)}{2bh^2}, \text{ kur}$$

σ_f - lieces izturības spriegums, MPa;

F - pieliktais spēks paraugam, kg/cm²;

l - parauga garums, mm;

x - attālums starp diviem savstarpēji paralēliem atbalstiem, mm;

b - parauga plātums, mm;

h - parauga biezums, mm.

Elastības moduļa noteikšana ir veikta saskaņā ar standartu ASTM EN 1876 - 01., izmantojot Buzz - o - Sonic (BuzzMac International, LLC, USA) iekārtu. Elastības modulis ir noteikts paraugiem, kas ir pakļauti termiskai trieciena izturībai. Elastības moduļa noteikšanas secība ir šāda: attiecīgais paraugs stienīša formā uzlikts uz diviem savstarpēji paralēliem metāla atbalstiem, pārklātiem ar mīkstu, plānu uzputotu polimēra slāni, lai dominētu tikai viens svārstības veids. Pētāmais paraugs ir sists ar mazu, polimēra „āmuriņu”,

kura vienā galā iestiprināta ~ 4 mm liela tērauda lodīte, tādējādi radot stāvviļņu veidošanos

keramikas materiālā, radošos skaņu reģistrē ar speciālu mikrofonu un analizē ar Furjē ātrās pārveidošanas iekārtu.

Elastības moduļa aprēķināšanai ir pielietota šāda formula:

$$E = \frac{0,9465 \rho f^2 L^4 T_1}{t^2}, \text{ kur}$$

E - elastības modulis;

ρ - parauga blīvums, g/cm³;

L - parauga garums, mm;

f - frekvence, Hz;

T₁ - korekcijas faktors, kurš ir atkarīgs no pētāma parauga izmēriem;

t - pētāmā parauga biezums, mm.

Spiedes izturība noteikta saskaņā ar standartu LVS EN 14617:2007. Spiedes izturība ir noteikta temperatūru 1200 - 1500 °C intervālā saķepinātiem paraugiem.

Spiedes izturības noteikšana ir veikta, pielietojot iekārtu TONI Technik (2.9. att.). Ir izmantoti cilindrvēidīgi keramikas paraugi ar augstumu 30 ± 0,5 mm, diametru 20 - 25 mm un noslīpētām (plakanparalēlām) virsmām. Noslogošanas ātrums 0,5 N/mm² · s.



2.9. att. Spiedes izturības pārbaudes iekārta TONI Technik Controller TT 0995

Sākotnēji ir veikti divi paralēli spiedes izturības mērījumi (katrā no diviem paralēliem mērījumiem ir 5 (n_i = 5) mērījumi) paraugiem, kas saķepināti no maltiem un hidrotermāli sintezētiem pulveriem tradicionāli un ar dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanu. Saķepināto

keramikas paraugu spiedes izturības un matemātiskā apstrāde (2.7. tab.) ir veikta saskaņā ar darbiem [75,76].

Keramikas paraugu (E un 10h sastāvi) spiedes izturības un matemātiskās apstrādes metodes rezultāti

2.7. tabula

Paraugu Nr/n _i	Tradicionālā saķepšana pie 1300 °C				Dzirksteļizlādes plazmas saķepšana pie 1250 °C			
	E sastāvs		10h sastāvs		E sastāvs		10h sastāvs	
	1 par. mēr.	2 par. mēr.	1 par. mēr.	2 par. mēr.	1 par. mēr.	2 par. mēr.	1 par. mēr.	2 par. mēr.
n ₁	159,6	159,5	78,6	79,2	249,6	249,8	167,0	167,0
n ₂	159,8	160,5	78,9	79,5	250,6	250,6	167,5	167,8
n ₃	160,5	160,7	79,0	79,7	250,9	251,0	168,0	168,0
n ₄	161,5	161,7	79,5	79,9	251,0	252,0	168,1	168,2
n ₅	162,0	162,0	80,1	80,1	252,0	252,1	168,5	168,5
aritmētiskais vidējais								
	160,68	160,88	79,22	79,68	250,82	251,1	167,82	167,90
standarta novirze								
	0,93	0,93	0,52	0,30	0,77	0,86	0,51	0,50
varbūtības intervāls ap aritmētiski vidējo								
	160,68 ± 1,16	160,88 ± 1,16	79,22 ± 0,64	79,68 ± 0,37	250,82 ± 0,96	251,1 ± 1,07	167,82 ± 0,63	167,90 ± 0,62

Apz.: par. mēr. - paralēls mērījums, kas ietver 5 neatkarīgus mērījumus

Matemātiskās apstrādes metodes lielumu aprēķināšana ir veikta ar sekojošu formulu izmantošanu [75,76]:

- aritmētiskais vidējais:

$$n_{\text{vid.}} = \frac{n_1 + n_2 + \dots + n_i + \dots + n_n}{n} \quad (n = 5), \text{ kur}$$

$n_{\text{vid.}}$ - aritmētiskais vidējais;

n_i - i - mērījuma rezultāts;

n - kopējais mērījumu skaits

- standarta novirze:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^5 (n_i - n_{\text{vid.}})^2}{n}}, \text{ kur}$$

σ - standarta novirze;

n_i - i - mērījuma rezultāts;

$n_{\text{vid.}}$ - aritmētiskais vidējais;

n - kopējais mērījumu skaits

- varbūtības intervāls ap aritmētiski vidējo:

$$n_{\text{ģen. (izl.) vid.}} = \pm \frac{t_{P,n} \sigma}{\sqrt{n}}, \text{ kur}$$

$n_{\text{ģen. (izl.) vid.}}$ - ģenerāla vai izlases kopuma aritmētiskais vidējais;

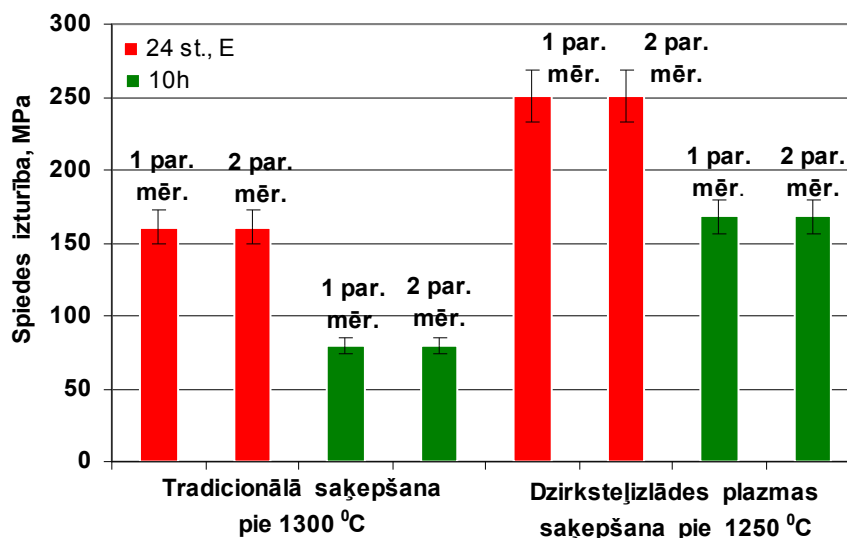
$t_{P,n}$ - Stjudenta koeficients ($t_{0,95,5}$) [75];

σ - standarta novirze;

n - kopējais mērījumu skaits

Spiedes izturības rezultāti un to izklide ap aritmētiski vidējo ir parādīti 2.10. attēlā.

Rezultātu standarta novirze ir no $\pm 0,30$ līdz $\pm 0,93$ MPa.

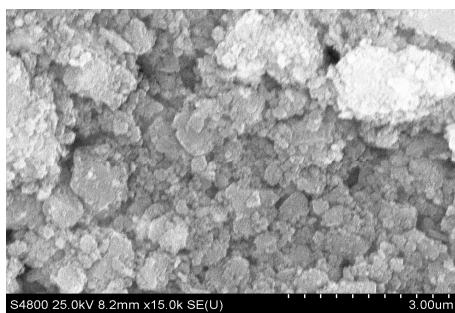


2.10. att. Paraugu (E un 10h sastāvi) spiedes izturības rezultāti un to izkliede ap aritmētiski vidējo

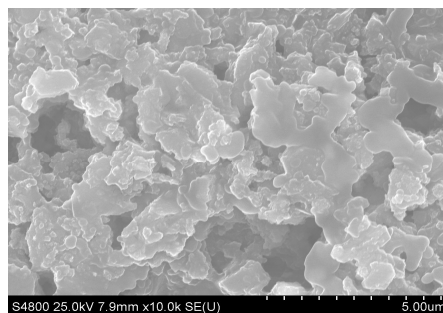
3. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

3.1. DAĻIŅU IZMĒRU UN MORFOĻOĢIJAS PĒTĪJUMI

Keramisko pulveru SEM mikrofotogrāfijas, kas malti 4 un 24 stundas bez un ar mālu piedevu ir parādītas 3.1. - 3.2. attēlos.



a



b

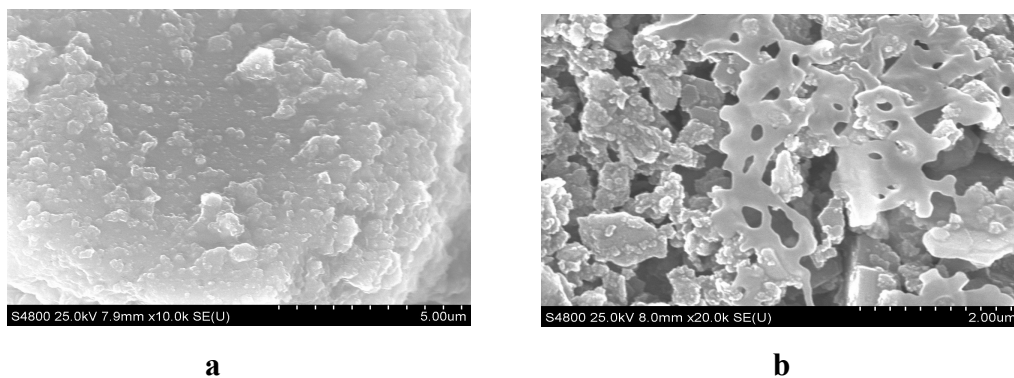
3.1. att. Pulveru SEM mikrofotogrāfijas atkarībā no malšanas laika:

- (a) A sastāvs (4 stundas malts pulveris) bez mālu piedevas;
- (b) D sastāvs (24 stundas malts pulveris) bez mālu piedevas

No SEM mikrofotogrāfijas (3.1a. att.), keramiskais pulveris, kas ir malts 4 stundas bez mālu piedevas parāda blīvi sakopotas, ar sfērisku un kristālisku formu daļiņas, kuru izmēri

ir 3 - 10 μm diapazonā. Ir saskatāmas atsevišķas daļiņas un to aglomerāti. Pēc 24 stundu malšanas (3.1b. att.) ir vērojami daļiņu sablīvējumi ar izmēriem 2 - 6 μm robežās.

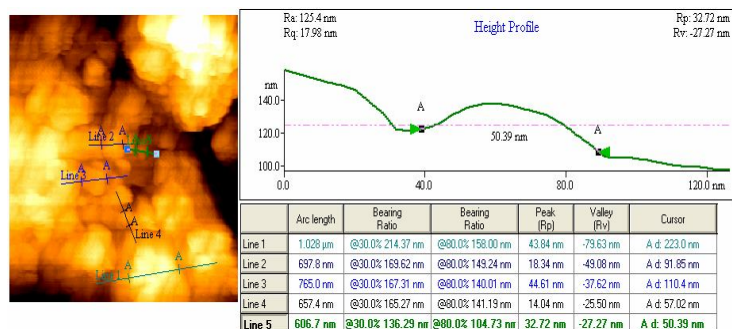
Keramikas izejvielu pulveru ar mālu piedevām pēc 4 stundas malšanas ir raksturīga „amorfa”, nogludināta forma ar daļiņu izmēriem 5 - 7 μm robežās (3.2a. att.). Malšanas laika palielināšana līdz 24 stundām sekmē daļiņu „amorfizāciju” un aglomerātu veidošanos ar izmēriem 5 - 10 μm (3.2b. att.).



3.2. att. Pulveru SEM mikrofotogrāfijas atkarībā no malšanas laika:

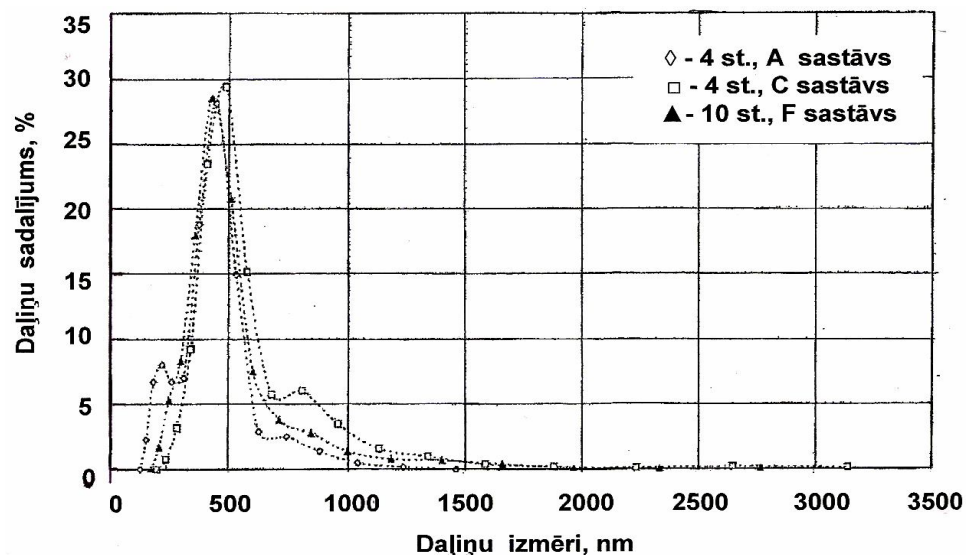
- (a) C sastāvs (4 stundas malts pulveris) ar mālu piedevu
- (b) E sastāvs (24 stundas malts pulveris) ar mālu piedevu

Hidrotermāli sintezēta pulvera (10h sastāvs) AFM mikroskopija (3.3. att.) parāda sīkas daļiņas ar izmēriem $\sim 50 - 60 \text{ nm}$, kuras ir stipri sablīvētas un veido aglomerātus.



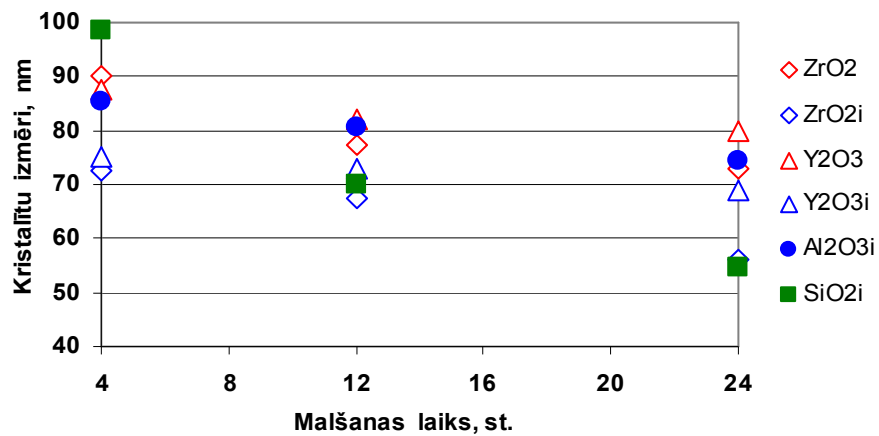
3.3. att. Hidrotermāli sintezēta pulvera (10h sastāvs), kas izkarsēts pie 600°C AFM mikroskopija

Daļiņu izmēru sadalījums (3.4. att.), izmantojot fotonu korelācijas spektrometru, parāda, ka pētītos pulveros dominē daļiņas (~ 50 - 60 %) ar izmēriem 200 - 520 nm diapazonā. Pastāv neliels daļiņu saturs (6 - 8 %) ar izmēriem, kuri ir lielāki par 520 nm un ir 500 - 700 nm intervālā, kas liecina par daļiņu aglomerēšanos.



3.4. att. Daļiņu un to agregātu izmēru sadalījums izejas keramiskajos pulveros bez māliem (A, F sastāvi) un ar māliem (C sastāvs) pēc 4 un 12 malšanas stundām

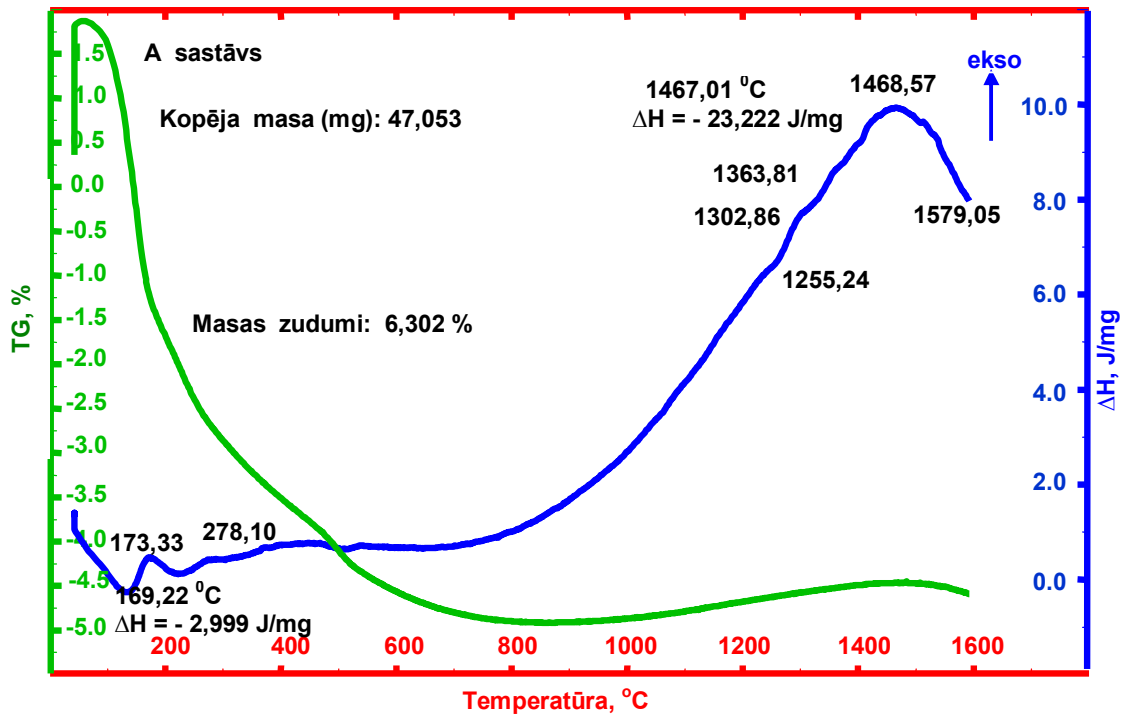
Pēc rentgenfāzes analīzes datiem, aprēķinātie Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 un Y_2O_3 kristalītu izmēri keramikas pulveros, kas malti (4 - 24 stundas) bez un ar mālu piedevu ir parādīti 3.5. attēlā.



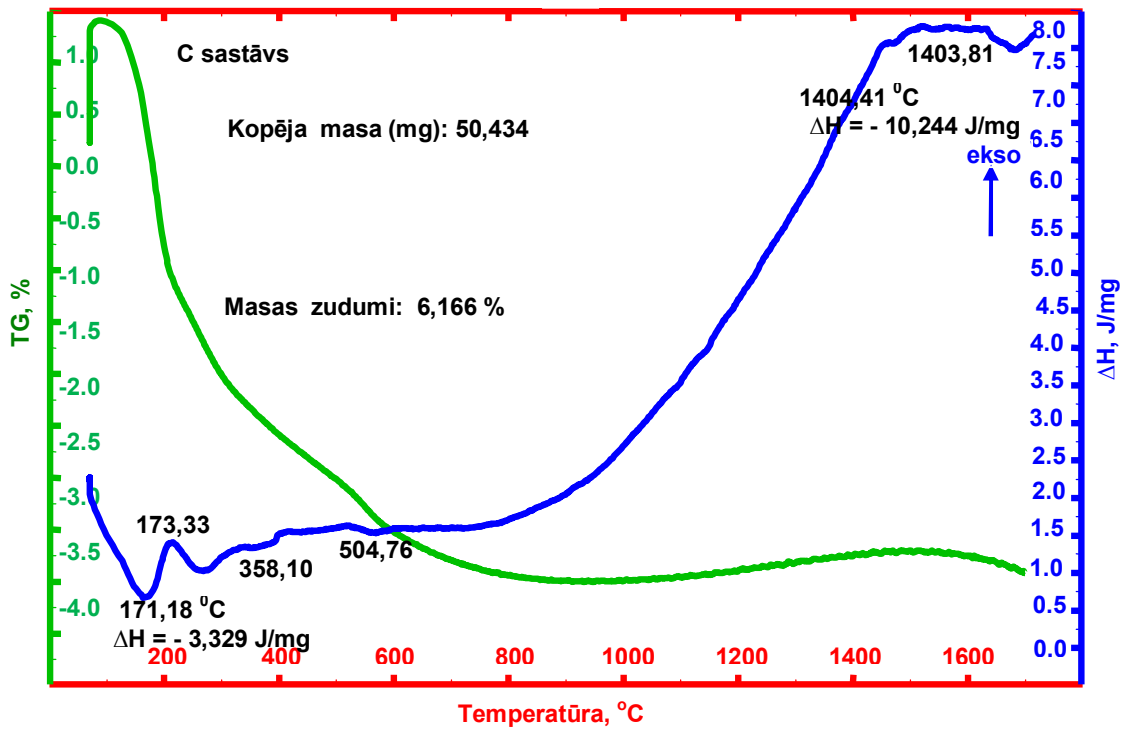
3.5. att. Kristalītu izmēru izmaiņas keramikas pulveros, kas malti (4 - 24 stundas) bez un ar mālu piedevu. Apz.: i - illīta mālu piedeva

Kā redzams, mālu piedevas klātiešana veicina kristālisko daļiņu izmēru samazināšanos. Kristalītu izmēri sastāvos bez māliem ir 73 līdz 90 nm robežās, sastāvos ar māliem - 72,5 līdz 85,5 nm. Piemēram, sastāvos ar māliem ZrO₂ kristalītu izmēri pēc 24 malšanas stundām samazinās līdz 56,0 nm. Mazākā mērā kristalītu izmēri samazinās (līdz 69,0 nm) Y₂O₃ kristalītiem. Strauji samazinās SiO₂ kristalītu izmēri līdz 54,5 nm pēc 24 stundu malšanas.

Diferenciāli termiskās analīzes rezultāti pulveru maisījumiem, kas malti 4 un 24 stundas bez un ar mālu piedevu ir parādīti 3.6. un 3.7. attēlos.

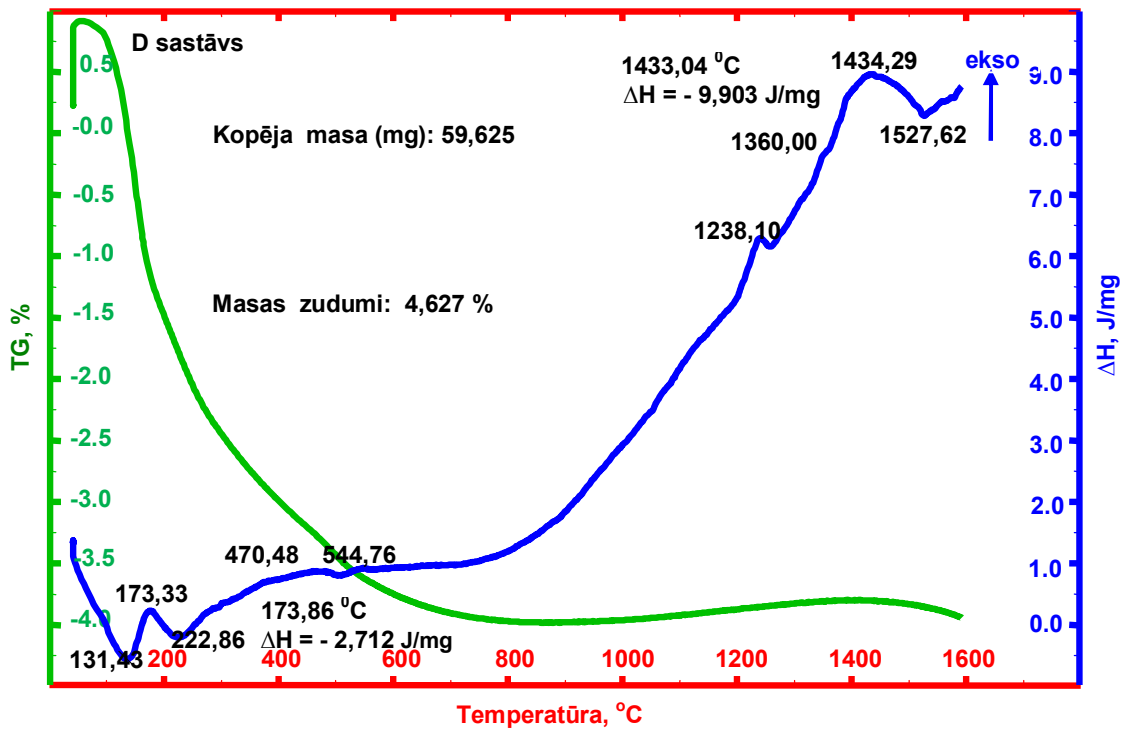


a

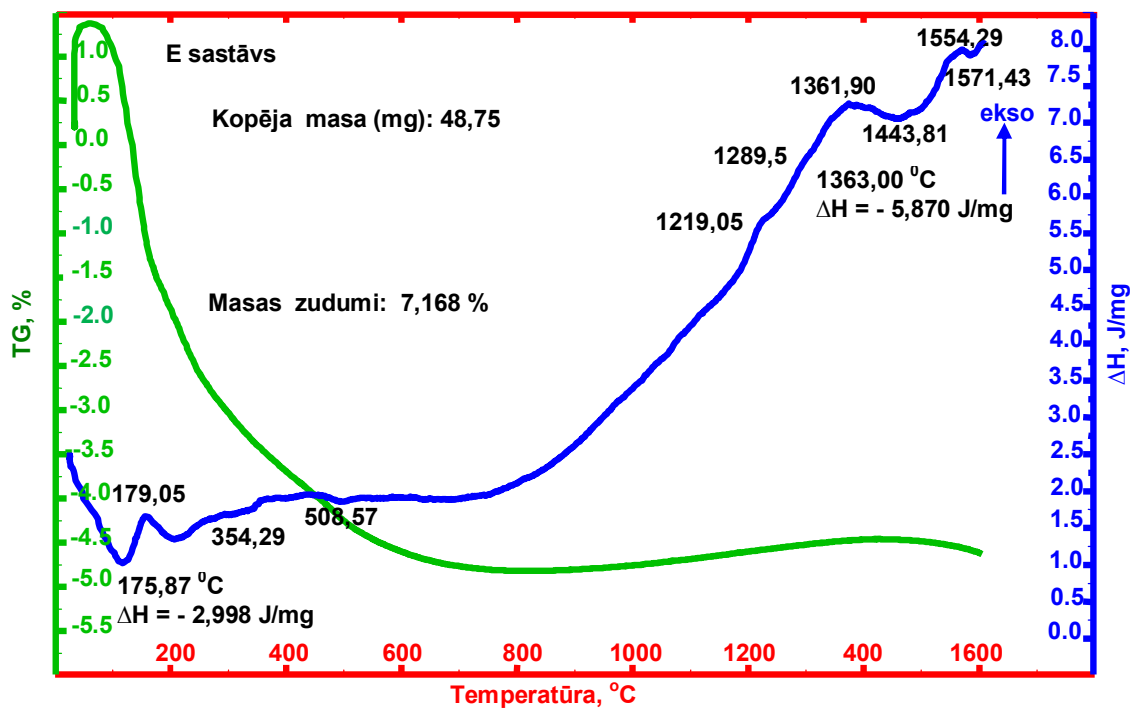


b

3.6. att. Diferenciāli termiskās analīzes un svara zudumu līknes
 (a) A un (b) C sastāviem (malti 4 stundas)



a



b

3.7. att. Diferenciāli termiskās analīzes un svara zudumu līknes
 (a) D un (b) E sastāviem (malti 24 stundas)

Iegūtām DTA līknēm ir raksturīgs eksotermisks līknes pacēlums, sākot no ~ 800 °C. Procesi temperatūrā līdz 1400 °C ir saistīti ar mullīta fāzes, mullīta - Al_2O_3 cieto šķīdumu veidošanos, uz ko norāda Rentgena fāžu analīzes rezultāti.

Mālu klātienē (C un E sastāvi) pazeminās kristalizācijas intensitāte temperatūru diapazonā virs ~ 1350 °C, ir novērojama arī malšanas laika ietekme.

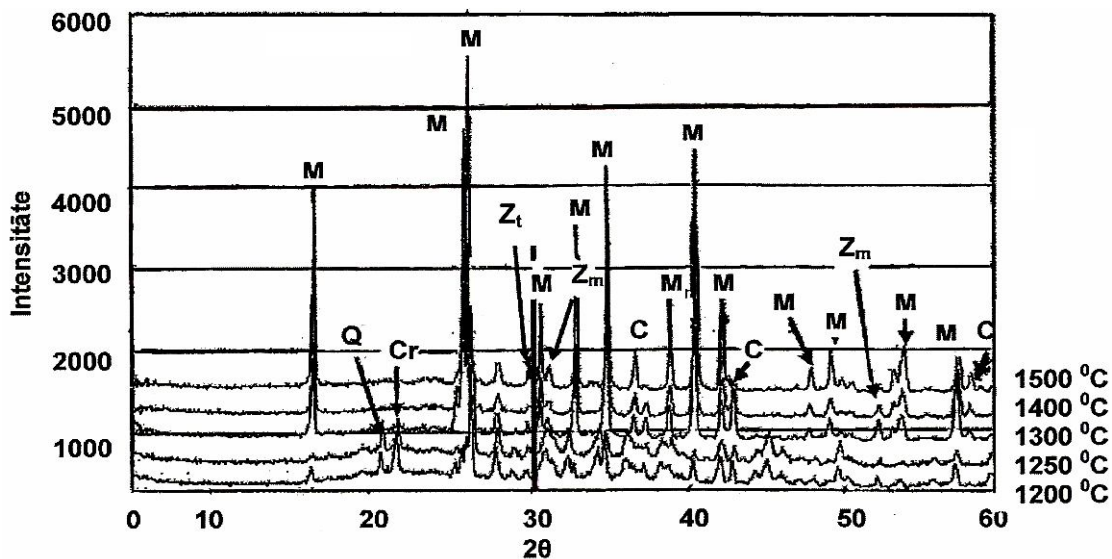
Vājie eksotermiskie efekti $1219 - 1289$ °C (E sastāvs) intervālā ir attiecināmi uz daļēju pāreju no monoklīnās uz tetragonālo ZrO_2 . Zemākās temperatūrās $\sim 130 - 180$ °C dominējošie efekti ir saistāmi ar uz daļiņu virsmas adsorbētā mitruma izdalīšanos.

3.1. sadaļas secinājumi:

- pieaugot malšanas laikam (līdz 24 stundām) un illīta mālu klātienē samazinās daļiņu izmēri. Daļiņu izmēri daļiņu izmēru sadalījumā ir $200 - 520$ nm diapazonā un līdz 8% daļiņas ar izmēriem virs 520 nm, kas norāda uz daļiņu aglomerēšanos;
- hidrotermālā sintēzē veidojas sīkas $\sim 50 - 60$ nm daļiņas, kuras ir stipri sablīvētas un veido aglomerātus;
- keramikas paraugos, kas iegūti no dispersa pulvera (24 stundas) novērojama lielāka kristalītu izmēru samazināšanās, sevišķi SiO_2 kristalītiem, kas ieiet mālu sastāvā. Diferenciāli termiskās analīzes līknes parāda, ka pulveru malšanas laika pieaugums un illīta mālu klātie pazemina kristāliskās fāzes (mullīta un mullīta- Al_2O_3 cieto šķīdumu).

3.2. Mullīta - ZrO_2 keramikas veidošanās no pirmās grupas sastāvu pulveriem

Pirmās sastāvu grupas (4., 5. un 6. sastāvi - 2.1. tabula) galvenā atšķirīgā iezīme ir pieaugošs Y_2O_3 saturs sastāvos, lai veicinātu pāreju no monoklīnās uz tetragonālo ZrO_2 fāzi un mullīta fāzes veidošanos apdedzināšanas procesā. Kristālisko fāžu veidošanās 6. sastāvam ar $0,60$ mas. % Y_2O_3 temperatūru $1200 - 1500$ °C intervālā ir parādītas 3.8. attēlā.

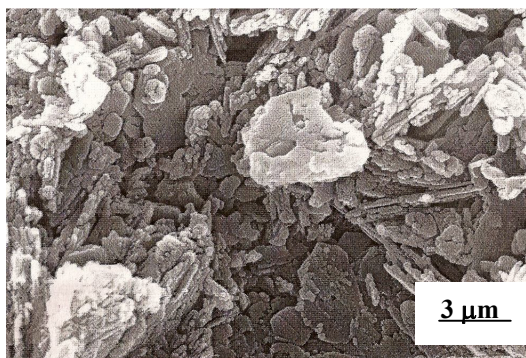


3.8. att. Kristālisko fāžu veidošanās rentgenogramma 6. sastāvam temperatūru 1200 - 1500 °C intervālā. Apz.: M - mullīts ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), C - korunds ($\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$), Q - kvarcs (SiO_2), Cr - kristobalīts (SiO_2), Z_m - monoklīnais ZrO_2 , Z_t - tetragonālais ZrO_2

Kā redzams, ar temperatūras pieaugumu temperatūru 1200 - 1500 °C intervālā intensificējas mullīta fāzes kristalizācija.

Paraugā ar Y_2O_3 piedevu (0,60 mas. %) rentgenogrammās ar temperatūru pieaug vāji izteikta tetragonālās ZrO_2 veidošanās difrakcija un samazinās monoklīnās ZrO_2 fāžu maksimumu intensitātes, kas liecina par daļēju ZrO_2 stabilizāciju, pateicoties Y^{3+} jonu difūzijai ZrO_2 kristāliskajā režģī parauga apdedzināšanas laikā. Lai veicinātu pilnīgāku ZrO_2 pāreju no monoklīnās uz tetragonālo ZrO_2 , kā arī mullīta veidošanos, turpmāk stabilizējošās Y_2O_3 piedevas daudzums ir palielināts (sk. 2.2. tabula).

3.9. attēlā ir parādīta keramikas parauga, kas saņemts no 6. sastāva pulveru maisījuma SEM mikrostruktūra.



3.9. att. Parauga, kas saņemts no 6. sastāva pie 1300 °C SEM mikrostruktūra

3.9. attēlā redzami liela izmēra (~ 2 - 5 μm) prizmatiskas, iegarenas, izstieptas, adatveida formas orientētie mullīta kristāli, atsevišķi „paketveidīgi” korunda kristāli un ZrO₂.

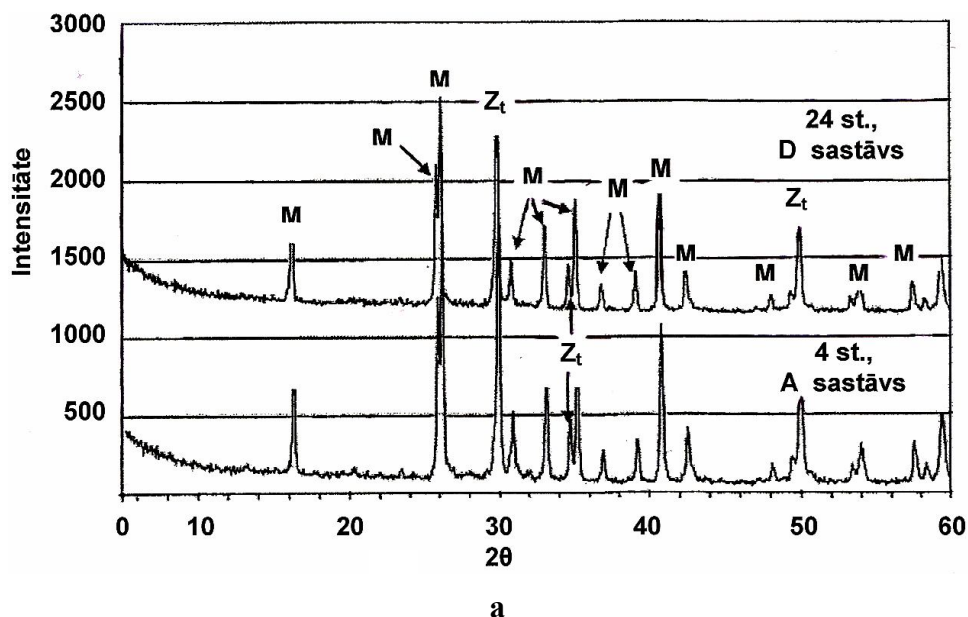
3.2. sadaļas secinājums:

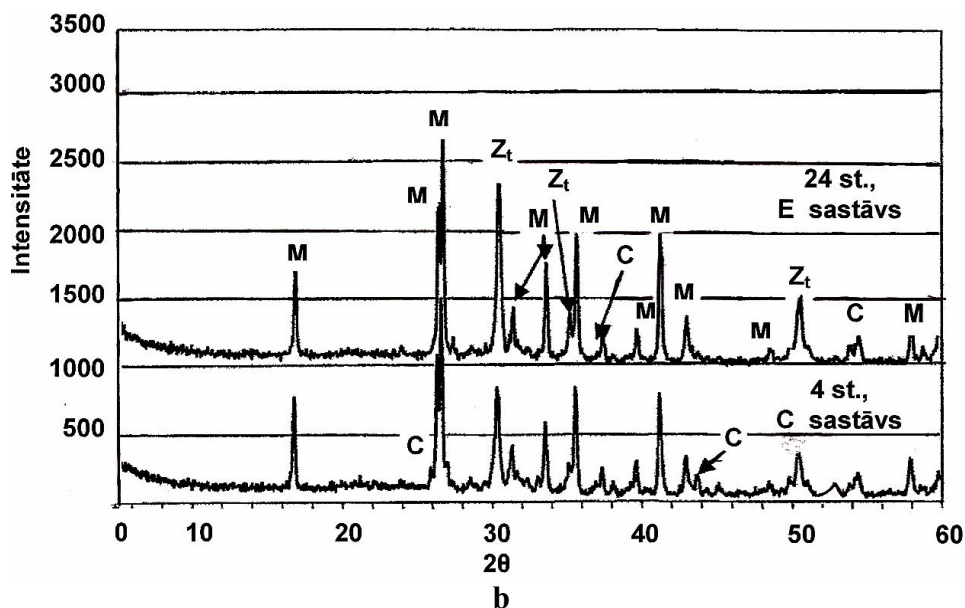
- kristālisko mullīta, tetragonālās un monoklīnās ZrO₂ fāžu veidošanās norisinās temperatūru 1200 - 1500 °C intervālā, veicinot to kristalizāciju. Pāreja no monoklīnās un tetragonālo ZrO₂ fāzi ir vāji izteikta. Līdz ar to turpmāk Y₂O₃ piedevas daudzums sastāvos ir palielināts.

3.3. Pulveru ieguves veida ietekme uz mullīta - ZrO₂ keramikas fāžu sastāvu un mikrostrukturās veidošanos

3.3.1. Pulveru malšanas laika un illīta mālu piedevas ietekme

Turpmākie pētījumi par malšanas laiku un illīta mālu ietekmi uz mullīta - ZrO₂ keramikas fāžu sastāvu veidošanos ir veikti, izmantojot 10 un 10i sastāvus (3.10. att.), kas saķepināti 1300 °C temperatūrā.

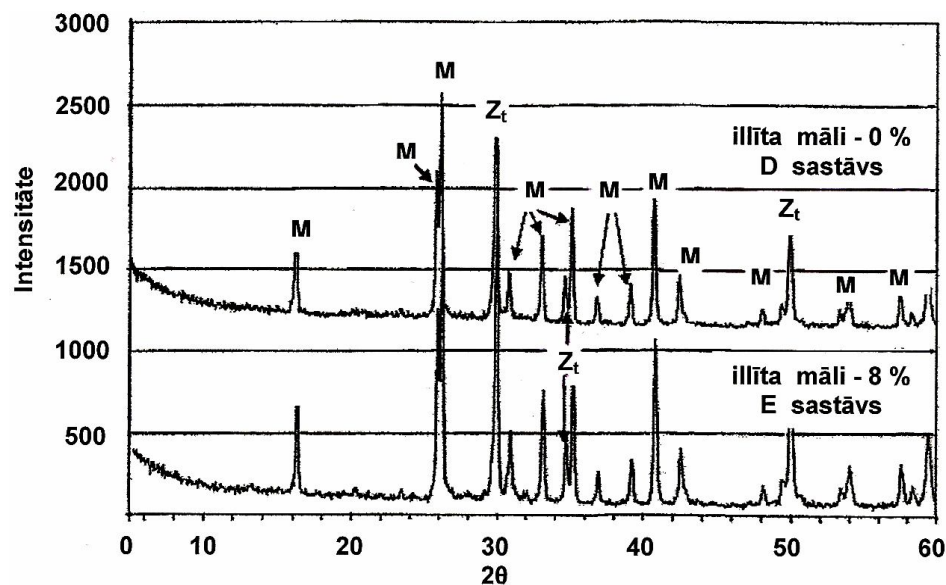




3.10. att. Kristālisko fāžu veidošanās 1300⁰ C saķepinātā keramikā atkarībā no malšanas laika un mālu piedevas: **(a)** A un D sastāvi (bez mālu piedevas); **(b)** C un E sastāvi (saistībā ar mālu piedevu). Apz.: M - mullīts ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), C - korunds ($\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$), Z_t - tetragonālais ZrO_2

Parauga rentgenogrāfiskā analīze liecina, ka 1300⁰C saķepinātā keramikā malšanas laika pieaugums veicina tetragonālās ZrO_2 fāzes kristalizāciju, bet maz ietekmē mullitizāciju un sastāviem ar mālu piedevu veicina korunda fāzes kristalizāciju.

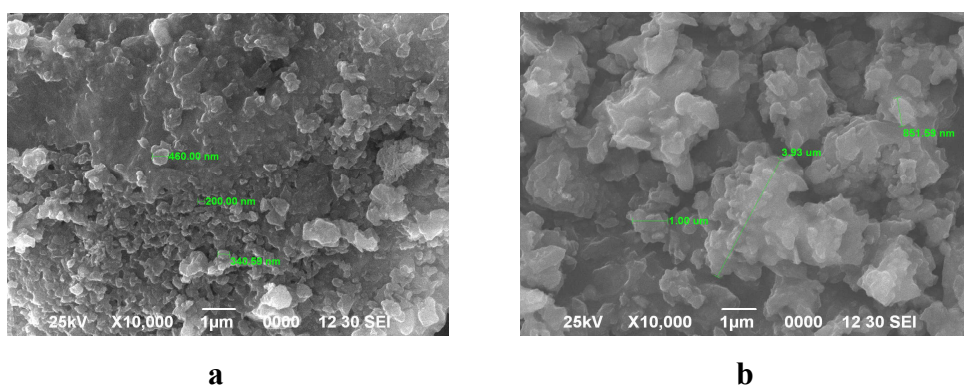
Vienādu laiku malto pulveru bez un ar illīta mālu piedevas (sastāvi D un E) ietekme uz kristālisko fāžu veidošanos 1300⁰ C saķepinātā keramikā ir parādīta 3.11. attēlā.



3.11. att. Kristālisko fāžu veidošanās 1300⁰ C sažepinātā keramikā D un E sastāvi atkarībā no mālu piedevas. Apz.: M - mullīts ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), Z_t - tetragonālais ZrO_2

Malšanas laika pieaugums un mālu piedevas ietekme uz kristālisko fāzi veidošanos keramikā, spriežot pēc salīdzināmām rentgenogrammām (3.10. un 3.11. att.), ir līdzvērtīga. Palielinoties malšanas laikam (t.i. samazinoties daļiņu izmēriem un mainoties daļiņu morfoloģijai), pieaug mullīta un tetragonālās ZrO_2 modifikācijas kristalizācijas intensitātes (3.10. un 3.11. att.).

Mullīta - ZrO_2 keramikas paraugu, kas sažepināti pie 1300⁰ C SEM mikrostruktūra ir parādīta 3.12. un 3.13. attēlos.



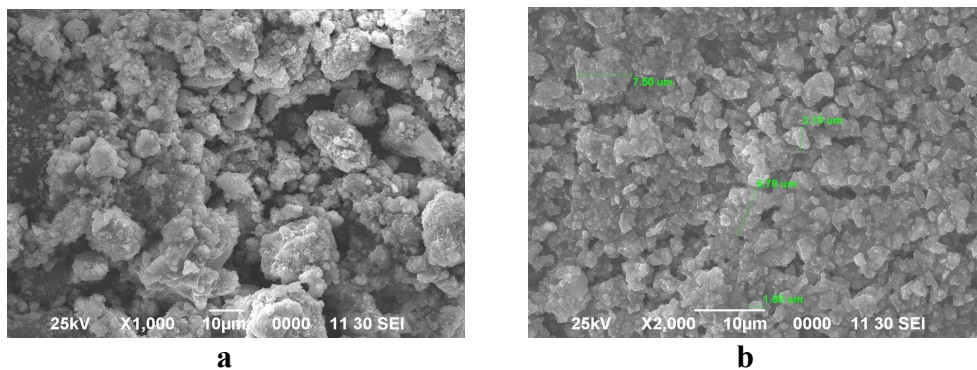
3.12. att. Keramikas paraugu, kas sažepināti pie 1300⁰ C SEM mikrostruktūras:
(a) A sastāvs (4 stundu malts pulveris) bez mālu piedevas;
(b) D sastāvs (24 stundu malts pulveris) bez mālu piedevas

Keramikas parauga mikrostruktūra (3.12a. att.), kas saķepināts no 4 stundu malta pulvera pie 1300 °C parāda kristālisku struktūru ar nevienmērīgu daļiņu izvietojumu. Daļiņu izmēri ir ~ 200 - 460 nm robežās.

Keramikas parauga mikrostruktūra, kas saķepināts no 24 stundu malta pulvera (3.12b. att.) pie 1300 °C parāda izteiktus mullīta prizmatisko un pseidoprizmatisko kristālu vienmērīgus sakopojumus. Atsevišķu kristālu izmēri ir 850 nm diapazonā, bet graudu sakopojumu izmēri - no 1 līdz 7 μm.

Keramikas paraugiem, kas saķepināti no pulveriem ar mālu piedevu, piemēram, C sastāva (3.13a. att.) veidojas rupjkristāliska mikrostruktūra ar kristālu izmēriem 1 - 10 μm diapazonā.

Keramikas parauga mikrostruktūra, kas saķepināts no 24 stundu malta pulvera ar mālu piedevu (3.13b. att.) pie 1300 °C ir viendabīga un veidota no blīvi, vienmērīgi sakopotiem kristāliskiem veidojumiem, pamatā, no mullīta kristāliem ar prizmatisku un pseidoprizmatisku habitusu, kuru izmēri ir 1,80 - 7,50 μm diapazonā. Mullīta kristālu augšanu veicina mālu piedeva, veidojot šķidro fāzi paraugu saķepināšanas procesā, veicinot arī viendabīgas, sīkkristāliskas mullīta - ZrO₂ struktūras izveidi.

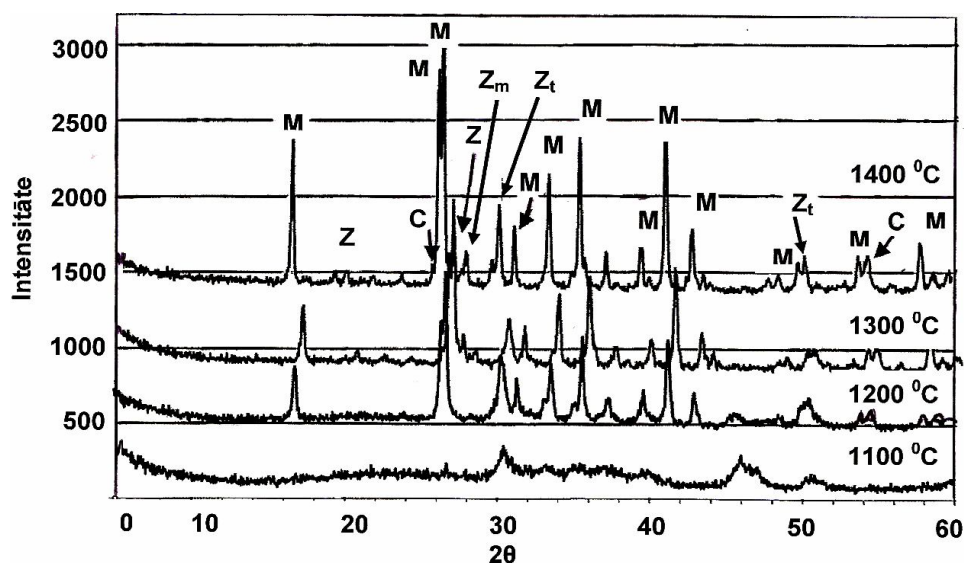


3.13. att. Keramikas paraugu, kas saķepināti pie 1300 °C SEM mikrostruktūras:

- (a) C sastāvs (4 stundu malts pulveris) ar mālu piedevu;
- (b) E sastāvs (24 stundu malts pulveris) ar mālu piedevu

3.3.2. Hidrotermāli sintezēta pulvera ietekme

Keramikas paraugos, kas saķepināti no hidrotermāli sintezētiem pulveriem kristālisko fāžu veidošanās atkarībā no maksimālas saķepināšanas temperatūras ir parādīta 3.14. attēlā.



3.14. att. Keramikas paraugu, kas saķepināti no hidrotermāli sintezētiem pulveriem rentgenogrammas atkarībā no saķepināšanas temperatūras (1100 - 1400 °C).

Apz.: M - mullīts ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), C - korunds ($\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$),

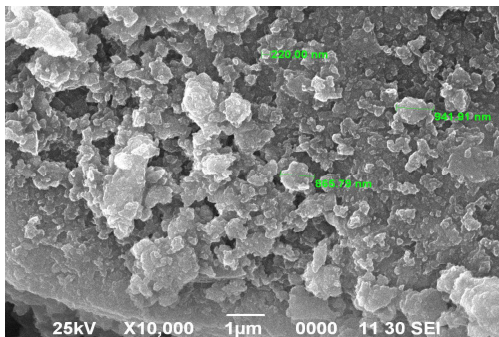
Z_m - monoklīnais ZrO₂, Z_t - tetragonālais ZrO₂, Z - ZrSiO₄ (cirkons)

Pēc rentgenfāzes analīzes rezultātiem, mullīta un tetragonālā ZrO₂ fāžu kristalizācija ir norisinās pie temperatūras, sākot no 1200 °C. To kristalizācija (it sevišķi mullīta) ir saistāma ar hidrotermālās sintēzes laikā izveidojušajiem pseidokristāliskā alumosilikāta - silimanīta sadalīšanos, kas veicina mullīta kristalizāciju pie zemākām temperatūrām. Mullītā nesaistītais Al₂O₃ veido korunda ($\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$) fāzi.

Savukārt, cirkona (ZrSiO₄) fāze (difrakcijas maksimumi pie $2\theta - 20$ un $28,6^\circ$), kas kristalizējas temperatūru 1300 - 1400 °C diapazonā veidojas vāji saistīto alumosilikātu (silimanīta) sadalīšanās rezultātā, nesaistītam SiO₂ reaģējot ar ZrO₂. Augstākas saķepināšanas temperatūras (1300 - 1400 °C) veicina mullīta fāzes attīstīšanos un cirkona fāzes (ZrSiO₄) veidošanos.

Var izteikt pieņēmumu, ka tetragonālās ZrO₂ formas attīstīšanos keramikā sekmē Y³⁺ jonu difūzija ZrO₂ kristāliskajā režģī jau hidrotermālās sintēzes laikā ar sekojošu šīs fāzes stabilizāciju paraugu apdedzināšanas laikā.

Mullīta - ZrO_2 keramikas parauga SEM mikrostruktūra, kas saņemta no hidrotermāli sintezētiem pulveriem pie $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ir parādīta 3.15. attēlā.



3.15. att. Keramikas parauga SEM mikrostruktūra, kas saņemta no 10h sastāva pie $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$

Mikrostruktūra nav viendabīga un sastāv no ksenomorfiem mullīta kristāliskiem veidojumiem ar izmēriem (100 - 200 nm) un blīvi sakopotiem kristāliskiem aglomerātiem, kuru izmēri ir 800 - 900 nm, kā arī porām.

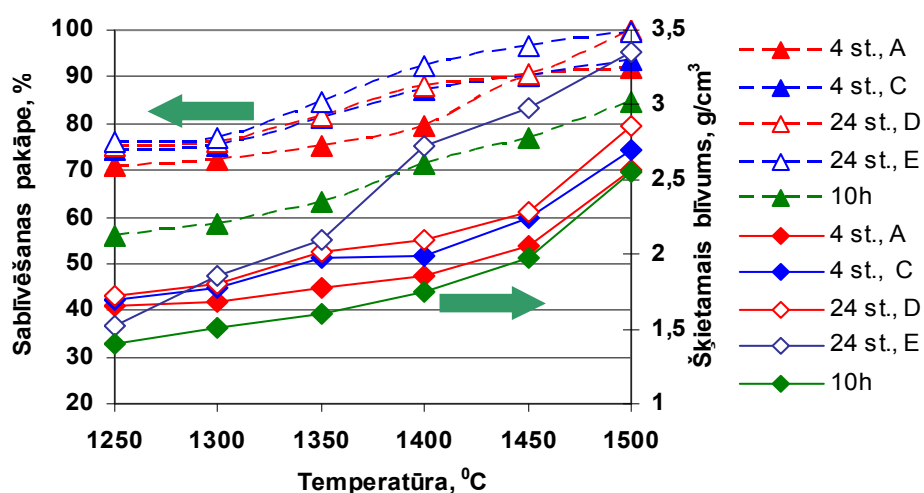
3.3. sadaļas secinājumi:

- malšanas laika pieaugums (4 - 24 stundas) sekmē blīvas, viendabīgas keramikas struktūras izveidošanos un kristālisko mullīta, tetragonālā ZrO_2 fāžu veidošanos keramikas paraugos bez un ar mālu piedevu;
- hidrotermālā izejvielu sintēze samazina mullīta un tetragonālā ZrO_2 kristalizācijas temperatūru līdz $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ un tā kristālītu izmērus, kas $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ saņemtajā keramikā ir 100 - 200 nm robežās.

3.4. Mullīta - ZrO_2 keramikas paraugu īpašības

3.4.1. Šķietamais blīvums - sablīvēšanās pakāpe, sarukums

Šķietamā blīvuma - sablīvēšanas pakāpes izmaiņas keramikas paraugiem, kas saņemti no maltiem un hidrotermāli sintezētiem pulveriem temperatūru $1250 - 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ diapazonā ir parādītas 3.16. attēlā.



3.16. att. Keramikas paraugu no dažādi iegūtiem izejas pulveriem šķietamā blīvuma (—) un sablīvēšanas pakāpes (---) izmaiņas atkarībā no maksimālās saķepināšanas temperatūras (1250 - 1500 °C)

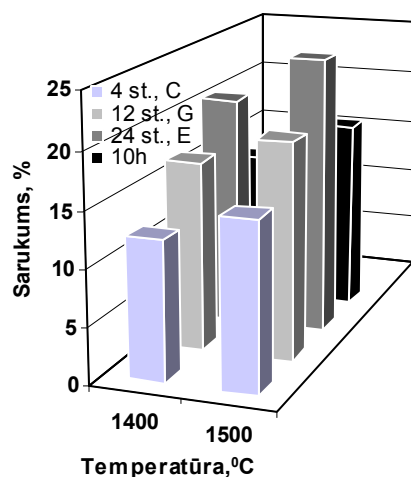
Šķietamais blīvums un sablīvēšanas pakāpe keramikas paraugiem bez un ar mālu piedevu ir stipri atšķirīgi. Mālu piedeva palielina paraugu šķietamo blīvumu. Piemēram, paraugiem, kas saķepināti no malta pulvera (24 stundas) pie 1500 °C bez māliem šķietamais blīvums ir 2,86 g/cm³ un ar mālu piedevu šķietamais blīvums - 3,35 g/cm³. Tas skaidrojams ar daļiņu sablīvējumu šķidrās fāzes klātbūtnē (sadaloties un kūstot māliem), kas sekmē aktīvāku daļiņu difūziju. Rezultātā, aktivizējas daļiņu saķepšana, veicinot sablīvēšanās pakāpes pieaugumu.

Tajā pašā laikā, keramikas paraugiem bez mālu piedevas šķietamais blīvums un sablīvēšanās pakāpe ir mazāki, kas saistāms ar to, ka saķepināšanas process norisinās bez šķidrās fāzes ietekmes un difūzijas procesi notiek lēnāk [23,28].

Palielinās šķietamais blīvums un sablīvēšanas pakāpe paraugiem bez un ar mālu piedevu, kas saķepināti no 24 stundu maltiem pulveriem pie temperatūras virs 1300 °C.

Keramikas paraugs, kas saķepināts no hidrotermāli sintezēta pulvera (3.16. att.) pie 1500 °C parāda zemāko šķietamo blīvumu - 2,55 g/cm³ un sablīvēšanas pakāpi - 84,7 %. Neskatoties uz to, ka hidrotermāli sintezētais pulveris ir nanodaļiņu diapazonā, difūzijas aktivitāte saķepšanas procesā šīm daļiņām ir zemāka nekā malto pulveru daļiņām.

Keramikas paraugu sarukums atkarībā no saņemšanas temperatūras (1400 un 1500 °C), kas saņemti no dažāda ilguma maltiem pulveriem un hidrotermāli sintezētiem pulveriem (10h sastāvs) ir parādīts 3.17. attēlā.



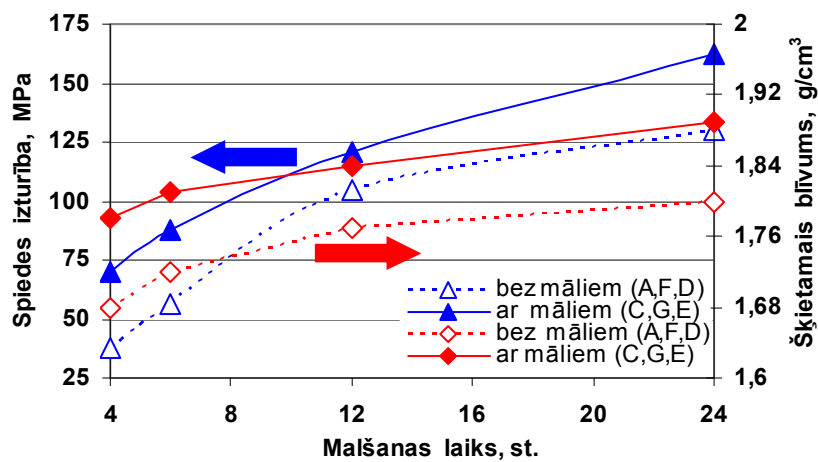
3.17. att. Keramikas paraugu sarukumu izmaiņas, kas saņemti no maltiem un hidrotermāli sintezētiem pulveriem pie 1400 un 1500 °C

Sarukuma pieaugums ir saistīts ar malšanas laiku, t.i. izejas pulvera dispersitāti (3.17. att.). Saņemto pie 1500 °C keramikas paraugu sarukums pieaug 15,05 - 25 % intervālā, palielinoties izejas pulvera malšanas laikam (4 - 24 stundas). Sarukuma pieaugums paraugiem, kas saņemti no dispersāka pulvera (24 stundas) ir saistīts ar palielināto daļiņu aktivitāti.

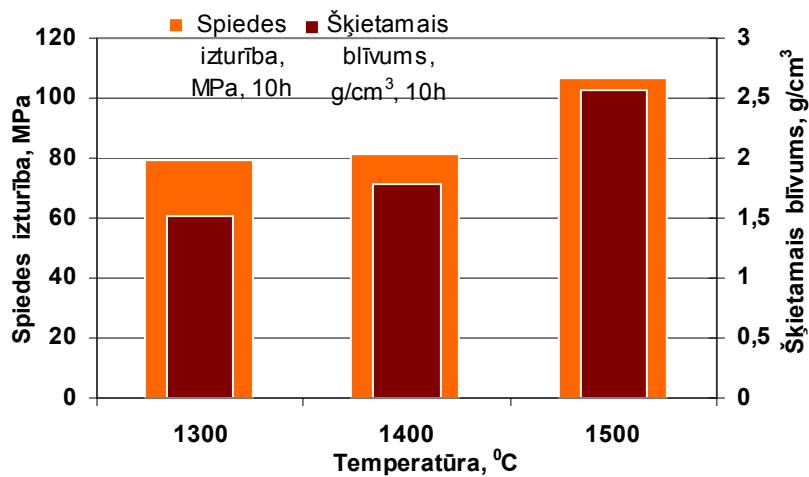
Relatīvi augsts sarukums ir raksturīgs (17,19 %) keramikas paraugiem, kas saņemti no hidrotermāli sintezētiem pulveriem pie 1500 °C salīdzinot ar sarukumu pie 1400 °C. Tas saistāms ar to, ka saņemšanas process norisinās bez šķidrās fāzes ietekmes un difūzijas procesi notiek lēnāk.

3.4.2. Mullīta - ZrO₂ keramikas paraugu mehāniskās un termiskās īpašības

Keramikas paraugu, kas saņemti no maltiem un hidrotermāli sintezētiem pulveriem spiedes izturības un šķietamā blīvuma salīdzinoši rezultāti ir parādīti 3.18. attēlā.



a



b

3.18. att. Keramikas paraugu spiedes izturības un šķietamā blīvuma izmaiņas atkarībā no:

(a) pulveru malšanas laika, kas saķepināts 1300 °C temperatūrā;

(b) hidrotermāli sintezētiem pulveriem pie maksimālām saķepināšanas temperatūrām

1300 - 1500 °C intervālā

Tradicionāli saķepināto keramikas paraugu spiedes izturība un šķietamais blīvums (3.18a. att.) atkarībā no izejas pulvera malšanas laika palielinās straujāk keramikas paraugiem, kas saķepināti no pulveriem, kas malti līdz 12 stundām. Turpmāka malšanas laika palielināšana līdz 24 stundām papildu sekmē spiedes izturības un šķietamā blīvuma pieaugumu, it sevišķi paraugiem ar mālu piedevu.

Ja keramikas paraugiem bez mālu piedevas maksimālā spiedes izturība ir 130,3 MPa, tad paraugiem ar mālu piedevu maksimālā spiedes izturība - 162,0 MPa. Tas saistāms ar

efektīvāku daļiņu sablīvēšanos un poru izzušanu saķepināšanas procesā šķidrās fāzes ietekmē.

Mūsu pētījumi liecina, ka ieteicamais malšanas laiks ir 12 - 24 stundu intervālā, lai gan malšanas laika palielināšanās no 12 līdz 24 stundām dod salīdzinoši mazu šo īpašību uzlabojumu. Tādēļ optimālo malšanas ilgumu minētā diapazonā var izvēlēties, ņemot vērā keramikas īpašības un procesa izmaksas.

Paraugi (3.18b. att.), kas saķepināti no hidrotermāli sintezētiem pulveriem temperatūru 1300 - 1500 °C intervālā parāda spiedes izturības pieaugumu. Tajā pašā laikā, spiedes izturība ir 79,5 MPa un ir zemāka par paraugu spiedes izturību, kas saķepināti no maltiem pulveriem pie 1300 °C temperatūras. Tas skaidrojams ar poru klātieni saķepinātā keramikā no hidrotermāli sintezētiem pulveriem. Par to liecina arī zemāks, salīdzinājumā ar tradicionāli saķepināto pie 1300 °C paraugu šķietamais blīvums - 1,51 g/cm³.

Keramikas paraugu termiskā trieciena izturība, kas ir kontrolēta ar lieces pretestību un elastības moduli pēc paraugu termiskās trieciena izturības pārbaudes temperatūru 500/20 - 1000/20 °C diapazonā ir diskutēta kontekstā ar zemāk dotiem 3.19. attēliem.

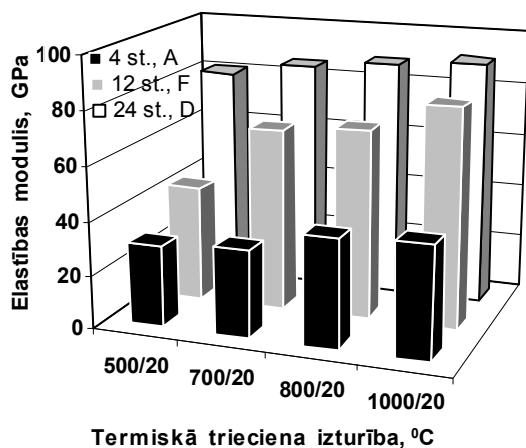
Kopumā, paraugu elastības modulis pieaug atkarībā no termiskās trieciena izturības (500/20 - 1000/20 °C) un pulveru dispersitātes.

Paraugiem bez mālu piedevas (3.19a. att.) elastības moduļa pieaugums ir straujāks, it sevišķi pie lielākas termiskās trieciena izturības – 800/20 - 1000/20 °C un ir, attiecīgi, 40,4 - 90,8 GPa.

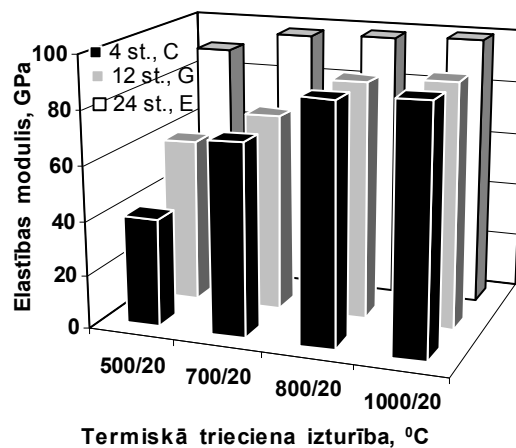
Keramikas paraugu elastības moduļa pieaugums (3.19b. att.) mālu klātienē termiskās trieciena izturības rezultātā ir vienmērīgs, it sevišķi pie lielākām termiskās trieciena izturībām – 800/20 - 1000/20 °C). To vērtības ir 88,3 - 99,5 GPa robežās.

Elastības moduļa palielināšanās, pieaugot termiskā trieciena izturībai, ir skaidrojams ar ZrO₂ modifikāciju pāreju no monoklīnās uz tetragonālo [44], kā arī ar mullīta kristāliskās formas pilnveidošanos un prizmatisko „adatu” augšanu.

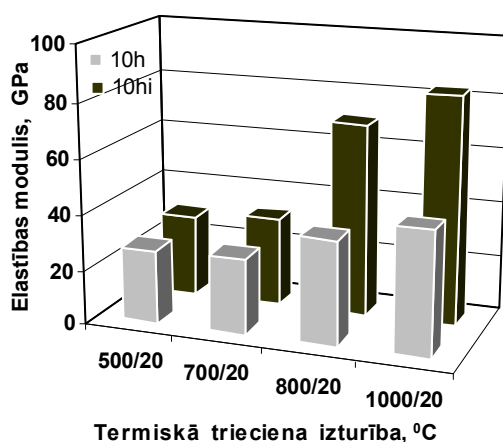
Keramikas paraugu elastības moduļa pieaugums, kas saķepināti no hidrotermāli sintezētiem pulveriem pie 1300 °C ir parādīts 3.19c. attēlā. Kopumā, arī šiem keramikas paraugiem ar mālu piedevu elastības modulis pieaug ar termiskās trieciena izturības palielināšanos 500/20 - 1000/20 °C diapazonā un ar mālu piedevu.



a



b



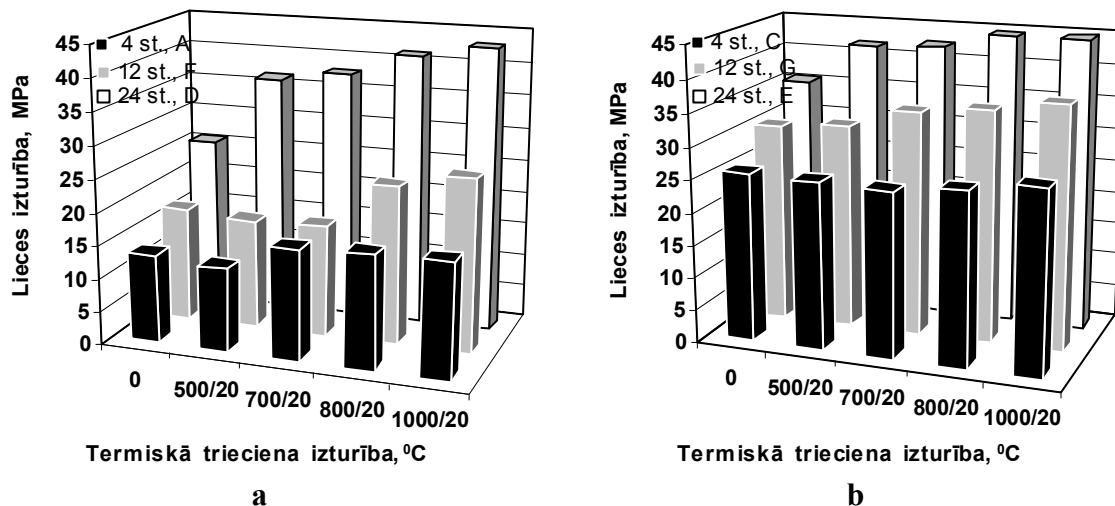
c

3.19. att. Keramikas paraugu elastības moduļa izmaiņas atkarībā no termiskās trieciena izturības 500/20 - 1000/20 °C:

- (a) paraugi, kas saņemti no maltiem pulveriem bez mālu piedevas pie 1300 °C;
- (b) paraugi, kas saņemti no maltiem pulveriem ar mālu piedevu pie 1300 °C;
- (c) paraugi, kas saņemti no hidrotermāli sintezētiem pulveriem pie 1300 °C

Keramikas parauga izturēšanās pret strauju uzkaršēšanu un atdzesēšanu, t.i. termisko triecienu raksturo ne tikai elastības modulis, bet arī saņemta parauga izturēšanās pret plaisāšanu/sabrukšanu [43,44]. Mūsu rezultātos paraugi pēc termiskās trieciena izturības pie 1000/20 °C saglabā vienlaidību parauga tilpumā un uz virsmas. Par to liecina arī vienmērīga skaņas izplatīšanās caur pētāmo paraugu, nosākot eksperimentāli elastības moduli, pielietojot (Buzz - o - Sonic) iekārtu.

Tradicionāli saķepināto keramikas paraugu lieces izturības rezultāti atkarībā no termiskās trieciena izturības ir parādīti 3.20. attēlā.



3.20. att. Keramikas paraugu, kas saķepināti pie 1300 °C lieces izturības izmaiņas atkarībā no termiskās trieciena izturības 500/20 - 1000/20 °C:

(a) bez mālu piedevas; (b) ar mālu piedevu

Keramikas paraugu lieces izturības pieaugums parāda līdzīgo tendenci kā paraugiem, kuriem ir noteikts elastības modulis atkarībā no termiskās trieciena izturības. Tomēr, dažas atšķirības, nosakot keramikas paraugu lieces izturību, ir acīmredzamas.

Keramikas paraugos bez mālu piedevas lieces izturība pieaug straujāk, palielinoties termiskai trieciena izturībai un izejas pulveru dispersitātei. Piemēram, lieces izturība paraugiem, kas saķepināti no 4 stundu malta pulvera ir 15,9 MPa, kamēr - no 24 stundu malta pulvera lieces izturība - 42,6 MPa (3.20a. att.). Tas ir saistīts ar ievērojamu vai pat pilnīgu pāreju no monoklīnās uz tetragonālo ZrO₂ modifikāciju pie maksimālās termiskās trieciena izturības - 1000/20 °C.

Keramikas paraugiem, kas saķepināti no maltiem pulveriem (C,G,E sastāvi) ar mālu piedevu (3.20b. att.) lieces izturības pieaugums ir līdzīgs elastības moduļa pieaugumam. Keramikas paraugu lieces izturība pieaug vienmērīgi un pakāpeniski. Lieces izturības pieaugumu arī nosaka izejas pulveru dispersitāte. Paraugiem, kas saķepināti no dispersāka pulvera (24 stundas) salīdzinājumā ar paraugiem, kas saķepināti no mazāk dispersāka pulvera (4 stundas) lieces izturības pieaugums ir pakāpenisks.

Saķepināto keramikas paraugu, kas netika pakļauti termiskā trieciena izturības pārbaudēm (3.20a. - b. att.) lieces izturība ir zemāka. Piemēram, paraugiem, bez mālu

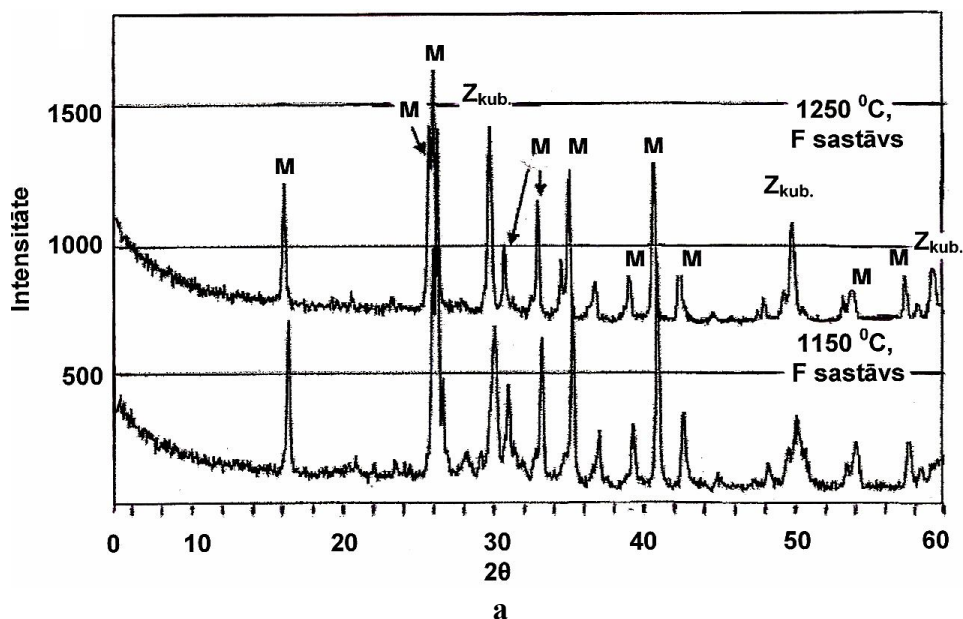
piedevas lieces izturība ir, attiecīgi, 13,5 - 15,9 MPa diapazonā un paraugiem mālu klātienē - 26 - 28,1 MPa intervālā, pieaugot izejas pulvera dispersitātei. Tas ir saistāms ar to, ka šajos paraugos atšķirībā no termiskā trieciena izturības pārbaudēm pakļautiem paraugiem ir notikusi tikai daļēja tetragonālās ZrO_2 fāzes stabilizācija.

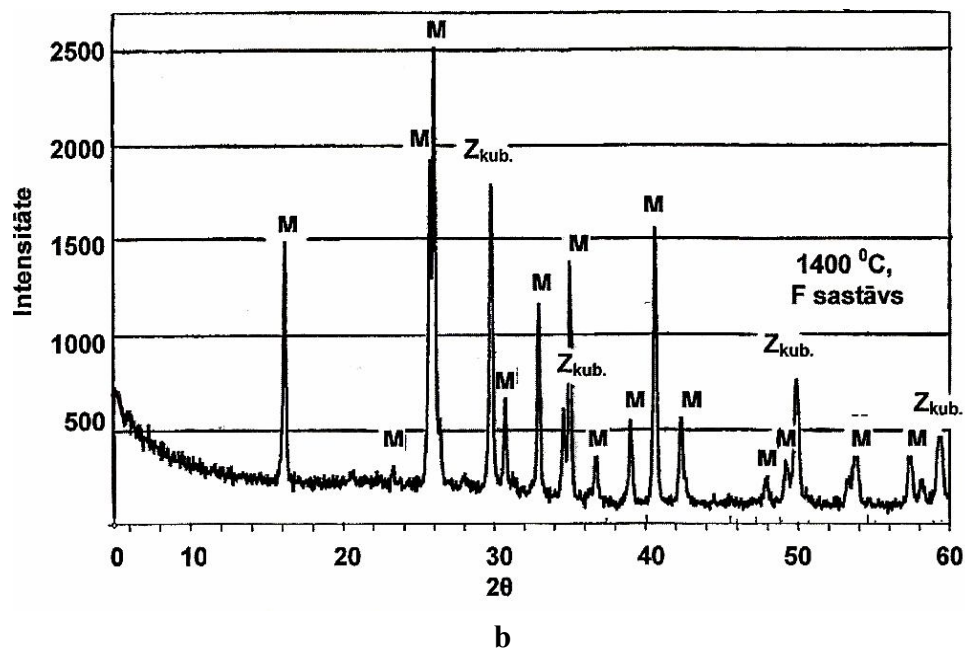
3.4. sadaļas secinājumi:

- šķietamā blīvuma/sablīvēšanas pakāpes, sarukumu un spiedes izturības pieaugumu sekmē malšanas laiks un mālu piedeva. Paraugiem, kas saņemti no hidrotermāli sintezētiem pulveriem šie rādītāji ir zemāki;
- pēc termiskās trieciena izturības elastības modulis, lieces izturība palielinās, it sevišķi paraugiem, kas saņemti no 24 stundu malta pulvera, t.sk. ar mālu piedevu. Paraugiem, kas saņemti no hidrotermāli sintezētiem pulveriem, elastības modulis ir zemāks, bet strauji pieaug pie lielākās termiskās trieciena izturības - 800/20 - 1000/20 $^{\circ}C$.

3.5. Dzirksteļizlādes plazmas saņemšanas metodes (SPS) ietekme uz mullīta - ZrO_2 keramikas paraugu fāžu sastāvu, struktūru un īpašībām

Kristālisko fāžu veidošanās keramikas paraugiem, kas sablīvēti no maltiem un hidrotermāli sintezētiem pulveriem ar dzirksteļizlādes plazmas saņemšanu temperatūru 1150 - 1400 $^{\circ}C$ intervālā ir parādīta 3.21. attēlā.





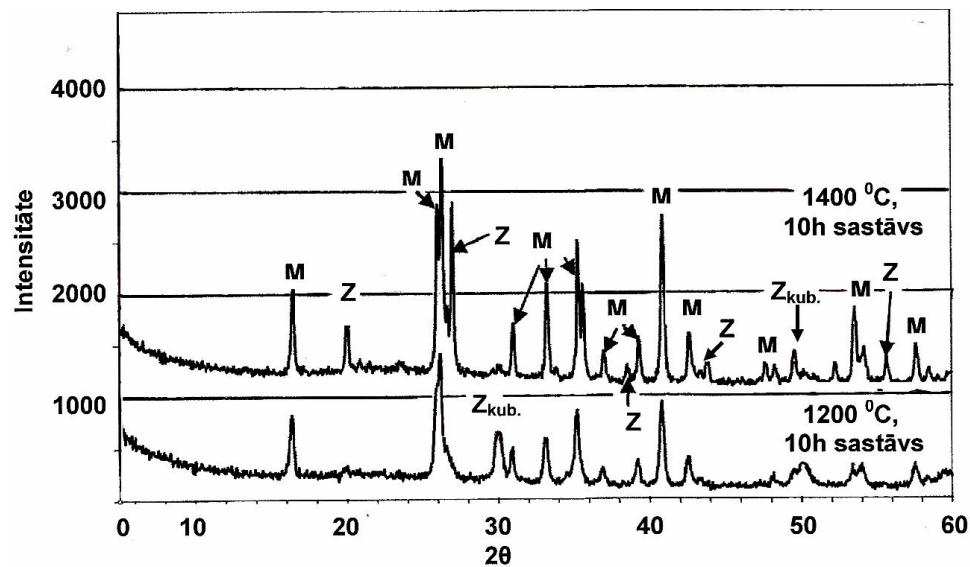
3.21. att. Ar dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanu sablīvēto keramikas paraugu (F sastāvs) rentgenogrammas:

(a) paraugi saķepināti 1150 - 1250 °C intervālā; (b) paraugi saķepināti 1400 °C temperatūrā. Apz.: M - mullīts ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), $Z_{\text{kub.}}$ - kubiskā ZrO_2 cietais šķīdums

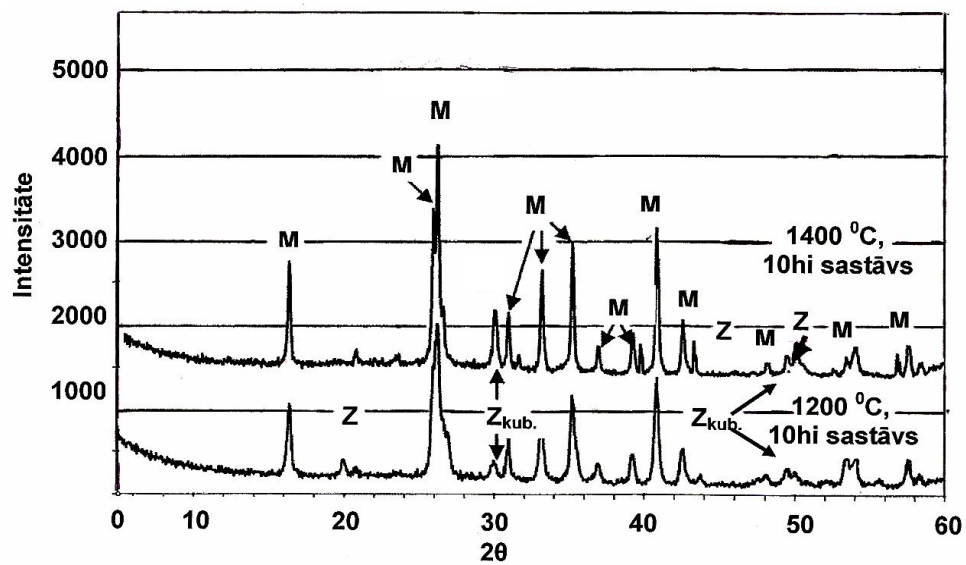
Kā redzams no 3.21. attēlā parādītām rentgenogrammām, mullīta kristāliskās fāzes un kubiskā ZrO_2 cietā šķīduma veidošanās intensificējas maksimālās temperatūrās 1150 - 1400 °C. Ne vien saķepināšanas tehnoloģijas izmaiņas, bet arī Y_2O_3 piedevu klātbūtne dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanas procesā sekmē paraugos gan intensīvu mullīta, gan kubiskā ZrO_2 cieto šķīdumu veidošanos aktīvo daļiņu difūzijas rezultātā.

Pāreja no tetragonālā ZrO_2 uz kubisko ZrO_2 formu [11] pie atmosfēras spiediena un piedevu (MgO , CaO , Y_2O_3 u.c.) klātienē notiek ap 2100 °C. Tādējādi, dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanas procesā vakuumā kubiskā ZrO_2 cietā šķīduma veidošanās notiek zemākās temperatūrās.

Dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanas procesā paraugos, kas sablīvēti no hidrotermāli sintezētiem pulveriem (3.22. att. - 10h un 10hi sastāvi) parādās arī ZrSiO_4 , kuru intensitāte, it sevišķi pieaug 1400 °C temperatūrā.



a

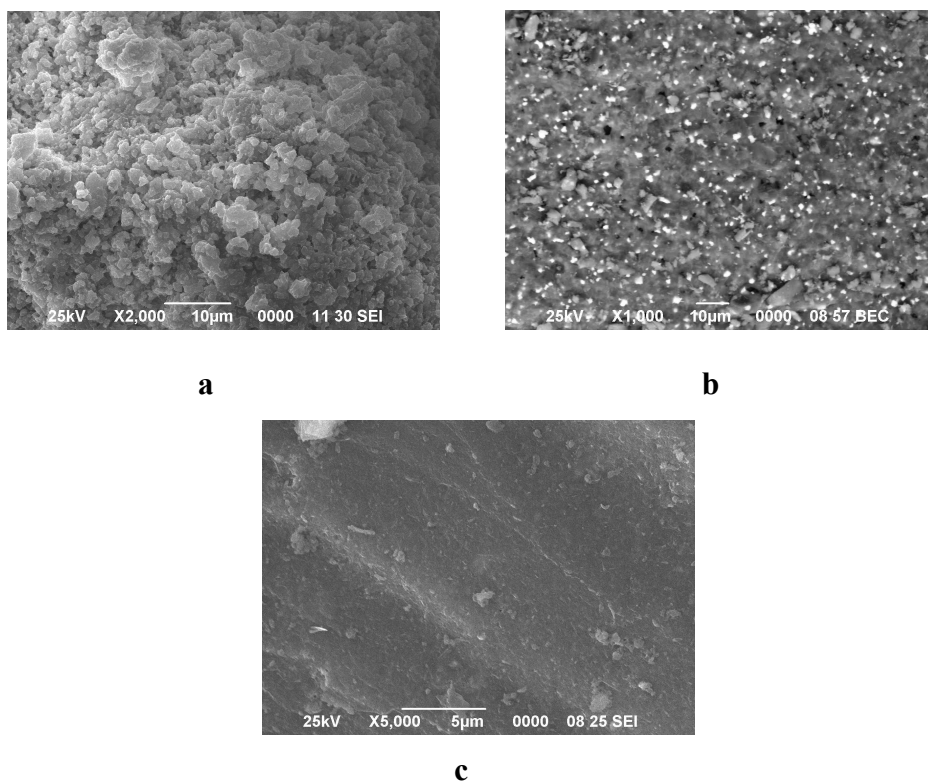


b

3.22. att. Ar dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanu sablīvēto no hidrotermāli sintezēto pulveru temperatūru 1200 - 1400 °C intervālā keramikas paraugu rentgenogrammas: **(a)** sastāvi 10h un **(b)** sastāvs 10hi. Apz.: M - mullīts ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), $\text{Z}_{\text{kub.}}$ - kubiskā ZrO_2 cietais šķīdums, Z - cirkons (ZrSiO_4)

Ilīta mālu piedeva (3.22b. att.) samazina cirkona (ZrSiO_4) veidošanās intensitāti. Cirkona fāzes veidošanās ir saistāma ar nestehiometriskā mullīta sadalīšanos, veidojoties SiO_2 , kas dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanas procesā reaģē ar ZrO_2 [47].

3.23. attēlā ir parādītas salīdzinošas keramikas paraugu, kas saņemti tradicionāli un ar dzirksteļizlādes plazmas saņemšanu SEM mikrostrukturās.



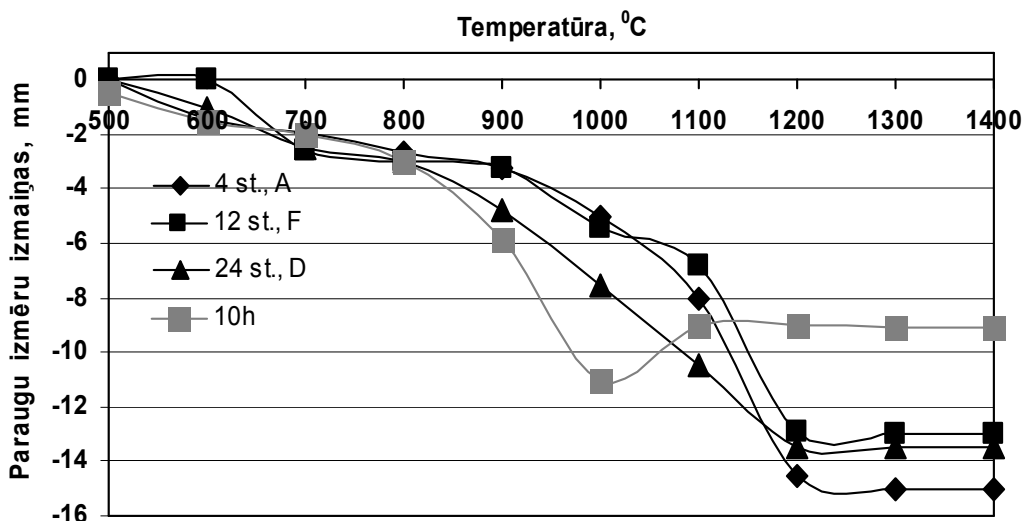
3.23. att. Keramikas paraugu SEM mikrostrukturās:

- (a) saņemts tradicionāli pie 1300 °C no malta pulvera;
- (b) sablīvēts ar dzirksteļizlādes plazmas saņemšanu pie 1250 °C no malta pulvera;
- (c) sablīvēts ar dzirksteļizlādes plazmas saņemšanu pie 1250 °C no hidrotermāli sintezēta pulvera (10h). Mullīta kristāli (tumšā fāze), korunda kristāli (pelēka fāze) un kubiskā ZrO₂ fāze (balti graudi)

Ar dzirksteļizlādes plazmas saņemšanu sablīvēto keramikas paraugu mikrostruktūra ir sīkgraudaina (3.23b. att.), vienmērīga, blīva un kristāliska. Tā sastāv no sīkkristāliskiem mullīta kristāliem ar izmēriem 1 - 2 μm un vienmērīgi izkliedēto kubiskā ZrO₂ cieta šķīduma fāzi. Tradicionāli saņemtajā keramikas parauga mikrostruktūra (3.23a. att.) parāda labi izveidotus mullīta kristālus, kuru izmēri ir 5 - 6 μm robežās.

Keramikas parauga mikrostruktūra (3.23c. att.), kas sablīvēts no hidrotermāli sintezēta pulvera ir vienmērīga, blīva, līdzīga amorfai, veidota no ksenomorfiem mullīta kristāliem un ar vienmērīgi izkliedētām kubiskā ZrO₂ cieta šķīduma kristāliskām daļiņām mullīta matricā.

Paraugu izmēru izmaiņas, kas sablīvēti ar dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanu no maltiem un hidrotermāli sintezētiem pulveriem temperatūru 500 - 1200 °C intervālā ir parādītas 3.24. attēlā.



3.24. att. Ar dzirksteļizlādes plazmu sablīvēto no maltiem un hidrotermāli sintezētiem pulveriem temperatūru 500 - 1400 °C intervālā keramikas paraugu izmēru izmaiņas

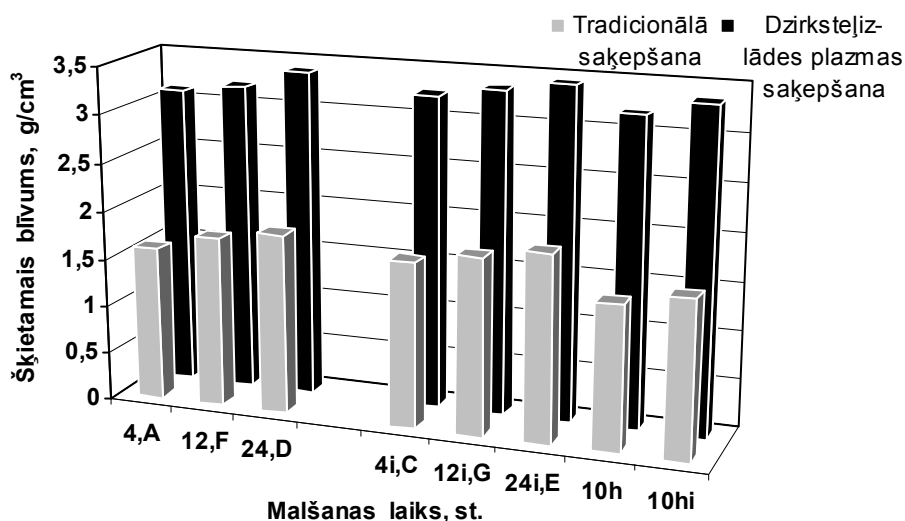
Keramikas paraugu izmēru izmaiņas dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanas laikā intensificējas, sākot ar 500 °C, un strauji pieaug temperatūru 900 - 1200 °C intervālā. Keramikas paraugu izmēru izmaiņas, kas saķepināti no maltiem pulveriem ir līdzīgas, izņemot keramikas paraugu, kas sablīvēts no 24 stundu malta pulvera (D sastāvs). Tam izmēru izmaiņas saķepšanas procesā līdz 1200 °C temperatūrai straujākās nekā paraugiem, kas saķepināti no A un F sastāviem. Kopējais sarukums paraugam, kas sablīvēts no D sastāva pulvera pie 1400 °C - 46,7% salīdzinot ar paraugiem, kas sablīvēti no A un F sastāviem, attiecīgi 43,3 un 45,6 %.

Paraugu sarukums nemainās (spriežot pēc iegūtām izmēru izmaiņām) līdz 1200(1250) - 1400 °C intervālā. Pie 1250 °C temperatūras (sk. 3.23b. att.) veidojas blīva mullīta - ZrO₂ keramikas struktūra.

Atšķirīgas izmēru izmaiņas uzrāda paraugs, kas sablīvēts no hidrotermāli sintezēta pulvera (10h sastāvs), kuram veidojas ekstremāls sarukums pie ~ 1000 °C - 36,7 %. To varētu skaidrot ar pieņēmumu, ka temperatūru 900 - 1000 °C intervālā izejas pulverī „sabrūk” aglomerāti, veidojoties jaunām smalkdispersām un aktīvām daļiņām, kas sekmē hidrotermāli sintezēto pulveru strauju sablīvēšanos līdz 1000 °C. Temperatūru 1000 - 1100 °C intervālā

sarukums palēninās, jo notiek aglomerācijas process. Augstākās temperatūrās 1100 - 1400 °C paraugu sablīvēšanās vairs nemainās.

Keramikas paraugu salīdzinošas šķietamo blīvumu izmaiņas atkarībā no izejas pulveru malšanas laika un no hidrotermāli sintezētiem pulveriem, kas saņemti tradicionāli un ar dzirksteļizlādes plazmas saņemšanu ir parādītas 3.25. attēlā.

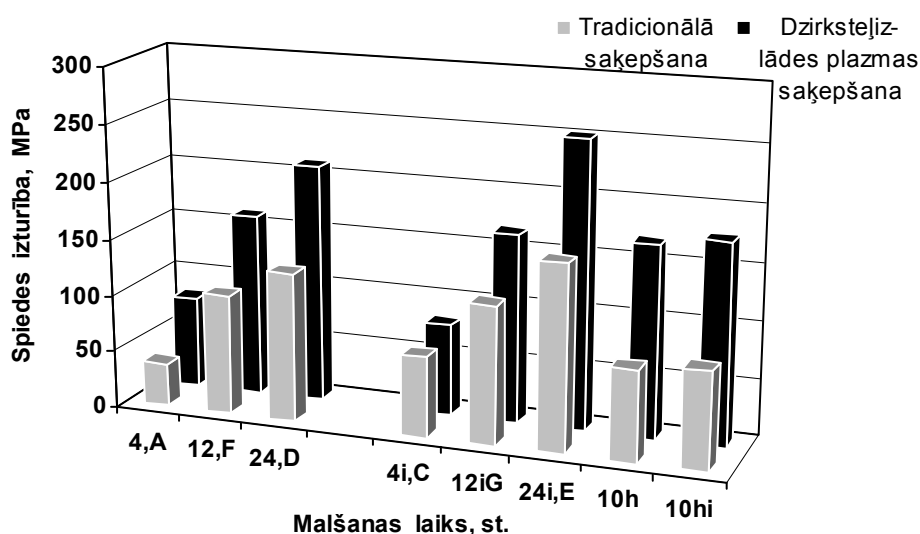


3.25. att. Ar dzirksteļizlādes plazmu pie 1250 °C un tradicionāli saņemti pie 1300 °C no maltiem un hidrotermāli sintezētiem pulveriem keramikas paraugu šķietamā blīvuma izmaiņas. Apz.: i - illīta mālu piedeva

Šķietamais blīvums dažādi saņemtiem paraugiem stipri atšķirīgs. Ar dzirksteļizlādes plazmas saņemšanu sablīvēto keramikas paraugu šķietamais blīvums ir 3,12 - 3,45 g/cm³ diapazonā. Tradicionāli un ar dzirksteļizlādes plazmu saņemti paraugu bez un ar mālu piedevu šķietamais blīvums pieaug pakāpeniski, palielinoties malšanas laikam, t.i. izejas pulveru dispersitātei.

Ir jāatzīmē, ka no hidrotermāli sintezēta pulvera bez mālu piedevas un tradicionāli saņemtas keramikas šķietamais blīvums ir mazāks (1,51 g/cm³), salīdzinot ar paraugu šķietamo blīvumu, kas sablīvēts no malta pulvera (E sastāvs - 1,87 g/cm³) bez mālu piedevas.

Mullīta - ZrO₂ keramikas paraugu spiedes izturības izmaiņas atkarībā no pulveru dispersitātes un saķepināšanas veidiem ir parādītas 3.26. attēlā.



3.26. att. Ar dzirksteļizlādes plazmu pie 1250 °C un tradicionāli saķepināto pie 1300 °C no maltiem un hidrotermāli sintezētiem pulveriem keramikas paraugu spiedes izturības izmaiņas. Apz.: i - illīta mālu piedeva

Tradicionāli saķepināto keramikas paraugu spiedes izturība (3.26. att.) atkarībā no pulvera dispersitātes un illīta mālu piedevas korelē ar attiecīgo paraugu šķietamo blīvumu, palielinoties no 38,0 līdz 162,0 MPa.

Dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanas procesā keramikas paraugs ar mālu piedevu (E sastāvs) parāda spiedes izturību līdz 252,0 MPa. Šis paraugs atšķiras ar ļoti vienmērīgi, blīvu mikrostruktūru, kurā dominē sīki mullīta kristāli starp kuriem ir vienmērīgi sadalīti kubiskā ZrO₂ cieta šķīduma kristāliski graudi (sk. 3.23b. att.).

Keramikas paraugi, kas tradicionāli saķepināti no hidrotermāli sintezētiem pulveriem pie 1300 °C, parāda spiedes izturību ne mazāku par 79,5 MPa. Sablīvējot šos paraugus ar dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanu bez māliem pie 1250 °C spiedes izturība pieaug līdz 168,0 MPa, bet ar mālu piedevu - 176,0 MPa.

3.5. sadaļas secinājumi:

- mullīta, kubiskā ZrO₂ cieta šķīdumu fāžu veidošanās keramikas paraugos, kas sablīvēti no maltiem pulveriem ar dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanu norisinās temperatūru 1150 - 1400 °C intervālā. Paraugos, kas sablīvēti no hidrotermāliem

pulveriem veidojas mullīta un kubiskā ZrO_2 cietā šķīduma fāzes, bet, pieaugot temperatūrai līdz $1400\text{ }^{\circ}C$, veidojas cirkons ($ZrSiO_4$);

- ar dzirksteļizlādes plazmas saķepinātiem keramikas paraugiem no maltiem pulveriem blīva mikrostruktūra, to veido mullīta kristālu matrica ar tajā vienmērīgi izkliedētiem kubisko ZrO_2 cieto šķīdumu graudiem. Hidrotermāli sablīvēto pulveru struktūra ar dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanu ir blīva, līdzīga amorfai, veidota no ksenomorfiem mullīta kristāliem ar tajā izkliedētām kubisko ZrO_2 cieto šķīdumu kristāliskām daļiņām;
- keramikas paraugi, kas sablīvēti no maltiem pulveriem (24 stundas) mālu piedevas klātbūtnē ar dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanu pie $1250\text{ }^{\circ}C$ uzrāda šķietamo blīvumu ($3,45\text{ g/cm}^3$) un spiedes izturību ($252,0\text{ MPa}$).
- dzirksteļizlādes plazmas saķepināšana veicina keramikas paraugu sarukuma pieaugumu temperatūru $500 - 1200\text{ }^{\circ}C$ intervālā. Keramikas paraugiem no tradicionāli maltiem pulveriem sarukums ir novērojams līdz $1200\text{ }^{\circ}C$ atšķirībā no hidrotermāli sintezēta pulvera keramikas parauga sarukuma līdz $1100\text{ }^{\circ}C$, parādot maksimālo sarukuma vērtību ($36,7\%$) pie $\sim 1000\text{ }^{\circ}C$.

SECINĀJUMI

1. Darbā ir veikta mullīta-ZrO₂ keramikas izejas pulveru izstrāde, pielietojot tradicionālo pulveru malšanas paņēmieni un hidrotermālo sintēzi. Noteikti pulveru daļiņu izmēri/sadalījums un morfoloģija, to ietekme uz saķepināšanas procesu (tradicionāli un dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanas režīmos), kā arī mullīta - ZrO₂ keramikas materiālu fāžu sastāvu, struktūru, īpašībām (sarukumu, šķietamo blīvumu/sablīvēšanas pakāpi), lieces izturību, elastības moduli, t.sk. atkarībā no termiskās trieciena izturības un spiedes izturību;
2. malšanas laika palielināšana (4 - 24 stundas) veicina „amorfu” daļiņu izveidošanos izejas pulveros. Mālu piedeva sekmē daļiņu izmēru samazināšanos, kā arī to aglomerātu izveidošanos. Keramiskais pulveris, kas sintezēts ar hidrotermālo metodi satur sīkas ~ 50 - 60 nm daļiņas. Daļiņu izmēru sadalījumā dominē daļiņas (~ 50 - 60 %) ar izmēriem 200 - 520 nm diapazonā. Pastāv neliels daļiņu saturs (6 - 8 %) ar izmēriem 500 - 700 nm diapazonā. Kristālītu izmēri pulveru sastāvos bez mālu piedevas ir 73 - 90 nm, bet sastāvos ar māliem – 72,5 -85,5 nm diapazonā.
3. diferenciāli termiskās analīzes rezultāti parāda, ka izejas pulveru malšanas laika pieaugums un illīta mālu klātie sekmē kristalizācijas procesu un fāžu pārvērtībām temperatūru intervālā no 800 līdz 1500 °C;
5. maltie pulveri, t.sk. mālu piedevas klātienē salīdzinājumā ar hidrotermāli sintezētiem pulveriem veicina blīvas, vienmērīgas, kristāliskas keramikas mikrostruktūras izveidošanos. Optimālais malšanas laiks ir 12 - 24 stundu intervālā;
5. mullīta - ZrO₂(Y₂O₃) keramikas materiālos, kas saķepināti tradicionāli no maltiem pulveriem maksimālo temperatūru 1200 - 1500 °C diapazonā veidojas kristāliskās fāzes: mullīts, korunds, tetragonālais ZrO₂. Keramikas paraugos, kas saķepināti no hidrotermāli sintezētiem pulveriem mullīta fāzes veidošanās norisinās, sākot no 1200 °C, bet 1400 °C temperatūrā veidojas cirkons ZrSiO₄;
6. izejas pulveru malšanas laika pieaugums līdz 24 stundām un mālu piedeva sekmē saķepināto pie 1500 °C keramikas paraugu šķietamā blīvuma, sablīvēšanas pakāpes, spiedes izturības pieaugumu līdz, attiecīgi, 3,35 g/cm³, 99,7 % un 162,0 MPa. Keramikas paraugi, kas saķepināti no hidrotermāli sintezētiem pulveriem pie 1500 °C parāda zemāku šķietamo blīvumu (2,57 g/cm³), sablīvēšanas pakāpi (84,7 %) un spiedes izturību (106,5 MPa);

7. elastības moduļa (89,5 - 99,5 GPa) un lieces izturības (41,8 - 44,7 MPa) vērtības parāda to pieaugumu paraugiem ar mālu piedevu pēc termiskās trieciena izturības pārbaudes 500/20 - 1000/20 °C diapazonā. Paraugi, kas saņemti no hidrotermāliem pulveriem ar mālu piedevu pēc termiskā trieciena izturības pārbaudes 500/20 - 1000/20 °C diapazonā raksturojami ar mazākām elastības moduļa vērtībām (30,0 - 82,7 GPa);
8. keramikas paraugi, kas saņemti ar dzirksteļizlādes plazmas saņemšanas metodi ar vienmērīgu, blīvu, kristālisku mikrostruktūru, kas sastāv no sīkkristāliska mullīta un tajā vienmērīgi sadalītiem kubiskā ZrO₂ cieto šķīdumu graudiem. Keramikas paraugiem, kas sablīvēti no hidrotermāli sintezētiem pulveriem veidojas amorfai līdzīga mikrostruktūra no ksenomorfiem mullīta kristāliem;
9. ar dzirksteļizlādes plazmas saņemšanu iegūto paraugu spiedes izturības vērtība par 90 MPa ir lielāka par vērtību, kura ir noteikta tradicionāli saņemtam paraugam. No 24 stundu malta pulvera ar mālu piedevu dzirksteļizlādes plazmas saņemšanā pie 1250 °C temperatūras ir iegūts keramikas paraugs ar šķietamo blīvuma un spiedes izturības rādītājiem, attiecīgi, 3,45 g/cm³ un 252,0 MPa.

LITERATŪRA

1. Годовиков А. А. Минералогия // „Недра”. - 1983, с. 648.
2. Перепелицын В. А. Основы технической минералогии и петрографии. Изд. 2 - е, перераб. и дополн. // „Недра”. - 1987, с. 256.
3. I. Šperberga, U. Sedmalis, G. Sedmale. Silikātu un grūti kustošo savienojumu nemetālisku materiālu fizikālā ķīmija // RTU. - 2010, лр. 170.
4. M. Zhou, L. Song, X. Fan. The boundary theory of phase diagrams and its applications // Kluwer Publishers. - 2009, p. 65 - 66.
5. J. Shackelford, F. Doremus. Ceramics and glass materials: Structure, properties and processing // Materials Information Society. - 2008, p. 201.
6. Торопов Н. А., Барзаковский В. П., Лапин В. В. Диаграммы состояния силикатных систем - двойные системы (справочник) // „Наука”. - 1969, т. 1, с. 821.
7. P. Boch, J. - C. Niepce. Ceramic materials: processes, properties and applications // Kluwer Publishers. - 2007, p. 213 - 126.
8. A. P. Tomsia, A. M. Gelgeter. The Al_2O_3 - SiO_2 system logical analysis of phenomenological experimental data in ceramics microstructures: control at the atomic level // Plenum. - 1998, p. 255 - 262.
9. Бережной А. С. Многокомпонентные оксидные системы // „Наукова Думка”. - 1988, с. 197.
10. Бойкова А. И. Диаграммы состояния силикатных систем - тройные системы (справочник) // „Наука”. - 1972, т. 3, с. 448.
11. Горшков В. С., Совельев В. Г., Фёдоров Н. Ф. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений // „Высшая школа”. - 1988, с. 214 - 215.
12. Торопов Н. А., Барзаковинка В. П. Диаграммы состояния силикатных систем (справочник), металл - кислородные соединения силикатных систем // „Наука”. - 1970, т. 2, с. 372.
13. Торопов Н. А., Барзаковский В. П., Лапин Р. В. Диаграммы состояния силикатных систем (справочник) // „Наука”. - 1979, т. 1, с. 437 - 439.
14. F. Aldinger, V. A. Weberuss. Advanced ceramics and future materials: an introduction to structures, properties, technologies, methods // Kluwer Publishers. - 2010, p. 178 - 179.

15. T. Chraska, K. Neufutt, J. P. Ctibor, P. Rohan. Fabrication of bulk nanocrystalline alumina - zirconia materials // *Ceramics International*. - 2008. - vol. 34. - p. 1229 - 1236.
16. C. Zaneli, M. Dondi, M. Raimondo, G. Guarini. Phase composition of alumina - mullite - zirconia - refractory materials // *J. Eur. Ceram. Soc.* - 2010. - vol. 30. - p. 29 - 35.
17. R. Murthy, K. Jena, P. Gupta, S. Murty. Structure and properties of engineering materials // *Kluwer Publishers*. - 2003, p. 570.
18. Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, S. V. Vikhman. Nanoparticles and their effective use in the technology of highly concentrated binding suspensions (HCBS) and refractory castables // *Refractories and Industrial Ceramics*. - 2003. - vol. 44. - No 5. - p. 309 - 313.
19. Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, S. V. Vikhman. A study and comparison of the properties of bauxite treated by dry and wet grinding technologies // *Refractories and Industrial Ceramics*. - 2003. - vol. 44. - No 6. - p. 399 - 404.
20. Yu. E. Pivinskii, P.V. Dyakin, S. S. Ordan'yan, S. V. Vikhman. A technology for preparing sintered ceramics based on bauxite HCBS // *Refractories and Industrial Ceramics*. - 2004. - vol. 45. - No 2. - p. 124 - 130.
21. Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, S. V. Vikhman. Press - molding of high - alumina ceramic castables. Part 1. Compaction and properties of matrix system based on mixed HCBS compositions; bauxite, quartz and commercial alumina // *Refractories and Industrial Ceramics*. - 2005. - vol. 46. - No 3. - p. 220 - 224.
22. Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin. Preparation and properties of corundum HCBS ceramics. Part 1. Mixed HCBS in the system corundum - very fine quartz glass // *Refractories and Industrial Ceramics*. - 2010. - vol. 51. - No 1. - p. 25 -31.
23. J. Temuujin, K. Okada, K. J. P. Mackenzie. Formation of mullite obtained from mechanochemically activated oxides and hydroxides // *J. Eur. Ceram. Soc.* - 1998. - vol. 18. - p. 831 - 835.
24. E. A. Grigor'evich, M. Senna, N. Kosova. Soft mechanochemical synthesis: a basis for new chemical Technologies // *Technology and Engineering*. - 2001, p. 207.
25. L. B. Kong, T. S. Zhang, J. Ma, F. Boey. Anisotropic grain growth of mullite in high - energy ball milling powders doped with transition metal oxides // *J. Eur. Ceram. Soc.* - 2003. - vol. 23. No 13. - p. 2247 - 2256.
26. H. W. Lee, J. Y. Yoo, J. Kim, J. Lee. Microstructure development of high - purity mullite by high energy mixing of fumed oxide powders // *Scripta Materialia*. - 2004. - vol. 50. - p. 1175 - 1179.

27. L. B. Kong, T. S. Zhang, F. Boey, R. F. Zhang. Mullite phase formation in oxide mixtures in the presence of Y_2O_3 , La_2O_3 and CeO_2 // *J. All. Comp.* - 2004. - vol. 372. - p. 290 - 299.
28. N. Behmanesh, S. Heshmati - Manesh, A. Ataie. Role of mechanical activation of precursors in solid state processing of nano - structured mullite phase // *J. All. Comp.* - 2008. - vol. 450. - p. 421 - 425.
29. T. Ebadzadeh. Formation of mullite from precursor powders: sintering, microstructure and mechanical properties // *Mat. Sci. Eng. A.* - 2003. - vol. 355. - No 1-2. - p. 56 - 61.
30. Y. J. Lin, S. H. Tu. Joining of mullite ceramics with yttrium aluminosilicate glass interlayers // *Ceramics International.* - 2009. - vol. 35. - p. 1311 - 1315.
31. G. Lian, H. Jin - Sheng, M. Hiroki, D. Sebastian. Superfast densification of oxide ceramics by spark plasma sintering // *J. Inorg. Mat.* - 1998. - vol. 13. - No 1. - p. 18 - 22.
32. S. Yugeswaran, K. Suresh, V. Selvarajan, L. Lusvarghi. Synthesis of mullite by means of transferred and nontransferred arc plasma pulsing // *Mat. Manuf. Proc.* - 2010. - vol. 25. - No 9. - p. 909 - 914.
33. K. A. Khor, L. G. Yu, Y. Li, Z. L. Dong, Z. A. Munir. Spark plasma reaction sintering of mullite - ZrO_2 composites from plasma spheroidized zircon/alumina powders // *Mat. Sci. Eng.* - 2003. - vol. 339. - p. 286 - 296.
34. S. Yugeswaran, V. Selvarajan, P. Dhanasekaran, L. Lusvarghi. Transferred arc plasma processing of mullite - zirconia composite from natural bauxite and zircon sand // *Vacuum.* - 2009. - vol. 83. - No 2. - p. 353 - 359.
35. Z. Chen, L. Zhang, L. Cheng. Novel method of adding seeds for preparation of mullite // *J. Mat. Proc. Techn.* - 2005. - vol. 166. - p. 183 - 187.
36. L. Taheradati, J. E. Trujilo, T. Chen, J. R. Porter, M. L. Mecartney. Observation of dislocation assisted high temperature deformation in mullite and mullite composites // *J. Eur. Ceram. Soc.* - 2008. - vol. 28. - p. 371 - 376.
37. Y. Lin, Y. Chen. Fabrication of mullite composites by cyclic infiltration and reaction sintering // *Mat. Sci. Eng. A.* - 2001. - vol. 298. - p. 179 - 186.
38. N. Louet, H. Reveron, G. Fantozzi. Sintering behaviour and microstructural evolution of ultrafine α - alumina containing low amounts of SiO_2 // *J. Eur. Ceram. Soc.* - 2008. - vol. 28. - p. 205 - 215.
39. C. Aksel. The effect of mullite on the mechanical properties and thermal shock behaviour of alumina - mullite refractory materials // *Ceramics International.* - 2003. - vol. 29. - p. 183 - 188.

40. M. Hamsdou Che, N. Bokaokadja, G. Fantozzi. Thermal shock behaviour of mullite ceramics // *Ceramics International*. - 2003. - vol. 32. - p. 599 - 609.
41. H. C. Park, T. Y. Yang, S.Y. Yoon. Preparation of zirconia - mullite composites by an infiltration route. *Mat. Sci. Eng. A*. - 2005. - vol. 405. - p. 2333 - 2338.
42. E. Medvedovski. Alumina - mullite ceramics for structural applications // *Ceramic International*. - 2006. - vol. 32. - p. 369 - 375.
43. C. Aksel. Mechanical properties and thermal shock behaviour of alumina - mullite - zirconia and alumina - mullite refractory materials // *Ceramics International*. - 2003. - vol. 29. - p. 311 - 316.
44. N. M. Rendtorff, L. B. Garrido, E. F. Aglietti. Thermal shock behaviour of dense mullite - zirconia composites obtained by two processing routes // *Ceramics International*. - 2008. - vol. 34. - p. 2017 - 2024.
45. S. Hartmut, S. Komarneni. Mullite // *Technology and Engineering*. - 2006, p. 509.
46. N.C. Bijwas, S. P. Chaudhuri. Comparative study of zirconia - mullite and alumina - zirconia composites // *Chem. Mat. Sci.* - 2003. - vol. 22. - No 1. - p. 37 - 41.
47. C. Kaya, X. Gu, E. G. Butler. Nanostructured ceramic powder by hydrothermal synthesis and their application // *Microporous and mesoporous materials*. - 2002. - vol. 54. - No 1-2. - p. 37 - 49.
48. J. D. Dana. *Manual of Mineralogy - the 21st edition* // *Materials Information Society*. - 1993, p. 512 - 514.
49. A. Paydayesh, M. Kokabi, A. R. Bahramian. Intercalation of DMSO into kaolinite: comparison of slow and fast methods // *XIV International Clay Conference (book of abstract's - II)*. - 2009, p. 125.
50. J. Pascual-Cosp, A. J. Zapatero. Manufacturing and characterization of poveda kaolinite - pyrrole nanocomposites // *International Conference „Clays, clay minerals and layered materials” (book of abstract's - II)*. - 2009, p. 104.
51. I. Sperberga, G. Sedmale, A. Hmelov, A. Pludons, I. Steins. Contribution of spark plasma sintering to the development of mullite - ZrO₂ ceramics // *Chemine Technologija*. - 2009. - vol. 50. - No 1. - p. - 61 - 65;
52. E. I. Evtushenko, O. K. Sysa, I. Yu. Moreva, V. I. Bedina, A. I. Bredikhina, A. A. Skiba. Improvement of raw materials preparation by means of activation processes in ceramics technology // *Glass and Ceramics*. - 2009. - vol. 66. - No 1-2. - p. 14 - 16.

53. J. H. Park, S. W. Kim, S. H. Len, H. S. Kim, S. S. Park, H. C. Park. Synthesis of alumina powders from kaolin with and without ultrasounds // *J. Mat. Synt. Proces.* – 2003. - vol. 10. - No 5. - p. 289 - 293.
54. A. Esharghawi, C. Penot, F. Nardou. Contribution to porous mullite synthesis from clays by adding Al and Mg powders // *J. Eur. Ceram. Soc.* - 2009. - vol. 29. - p. 31 - 38.
55. A. Esharghawi, C. Penot, F. Nardou. Elaboration of porous mullite - based materials via SHS reaction // *Ceramics International.* - 2010. - vol. 36. - No 1. - p. 231 - 239.
56. W. Deqing. Effects of additives on combustion synthesis of Al₂O₃ - TiB₂ ceramic composite // *J. Eur. Ceram. Soc.* - 2009. - vol. 29. - p. 1485 - 1492.
57. Y. - F. Chen, M. - C. Wang, M. - H. Hon. Transformation kinetics for mullite in kaolin - Al₂O₃ ceramics // *J. Mat. Res.* - 2003. - vol. 18. - No 6. - p. 1355 - 1362.
58. V. Viswabaskaran, F. D. Gnanam, M. Balasubramanian. Effect of MgO, Y₂O₃ and boehmite additives on the sintering behaviour of mullite formed from kaolinite - reactive alumina // *J. Mat. Proc. Tech.* - 2003. - vol. 142. - p. 275 - 281.
59. V. Viswabaskaran F. D. Gnanam, M. Balasubramanian. Mullite from clay - reactive alumina for insulating substrate application // *Appl. Clay Sci.* - 2004. - vol. 25. - p. 29 - 35.
60. F. Sahnoune, M. Chegaar, N. Saab, P. Gocuriat. Algerian kaolinite used for mullite formation // *Appl. Clay. Sci.* - 2008. - vol. 38. - p. 304 - 310.
61. Геодакян Д. А., Хакамирова А. А., Степанян С. В., Геодакян К. Д. Термостойкие керамические композиции - часть II // *Огнеупоры и Техническая керамика.* - 2008. - vol. 5. - с. 7 - 13.
62. F. Sahnoune, N. Saheb. Properties of mullite - zirconia composites prepared through reaction sintering of kaolin, α - Al₂O₃ and ZrO₂ // *Advanced Materials Research.* - 2011. - vol. 160-162. - p. 1772 - 1778.
63. Yu. E. Pivinskii, A. V. Cherevatova. Materials based on highly concentrated ceramic binding suspensions (HCBS). Part 3. Properties of mixed binders in the system of quartz sand, HCBS and refractory clay // *Refractories and Industrial Ceramics.* - 1997. - vol. 38. - No 7-8. - p. 315 - 319.
64. V. Viswabaskaran F. D. Gnanam, M. Balasubramanian. Mullitisation behaviour of calcined clay - alumina mixtures // *Ceramics International.* - 2003. - vol. 29. - p. 561 - 571.

65. G. Sedmale, I. Šperberga, U. Sedmalis. Phase composition and properties of mullite ceramic in high - temperature testing // *Modern Build. Mat., Struc. Techn.* - 2007. - vol. 30. - p. 144 - 149.
66. R. Sivakumar, D. D. Jayaseelan, T. Nishikawa, S. Honda, H. Awaji. Influence of MgO on microstructure and properties of mullite - Mo composites fabricated by pulse electric current sintering // *Ceramics International.* - 2001. - vol. 27. - p. 537 - 541.
67. D. D. Jayaseelan, D. A. Rani, T. Nishikawa, H. Awaji, T. Ohji. Sintering and microstructure of mullite - Mo composites // *J. Eur. Ceram. Soc.* - 2002. - vol. 22. - p. 1113 - 1117.
68. G. Jin, M. Takeuchi, S. Honda, T. Nishikawa, H. Awaji. Properties of multilayered mullite/Mo functionally graded materials by powder metallurgy processing // *Mat. Chem. Phys.* - 2005. - vol. 89. - p. 238 - 243.
69. E. Rocha - Rongel, H. Miyamoto. Zirconia - mullite composites consolidated by spark plasma reaction sintering from zircon and alumina // *J. Am. Ceram. Soc.* - 2005. - vol. - 88. - No 5. - p. 1150 - 1157.
70. S. Yugeswaran, V. Selvarajan, L. Lusvardi, A. Y. Tok. Characterization of mullite - ZrO₂ composite processed by non - transferred and transferred arc plasma // *Plasma Science and Technology.* - 2009. - vol. 11. - No 2. - p. 200 - 205.
71. S. Yugeswaran, V. Selvarajan, A. Y. Tok. Twin step synthesis of mullite and mullite - zirconia composite in low power transferred arc plasma (TAP) torch // *Materials Characterization.* - 2011. - vol. 62. - No 4. - p. 419 - 424.
72. S. Junaid, S. Quazi, R. Andrian. Use of wide - angle X - ray diffraction to measure shape and size of dispersed colloidal particles // *J. Colloid. and Interface Sci.* - 2009. - vol. 338. - No 1. - p. 105 - 110.
73. T. Murakami, J. H. Ouyang, S. Sasaki, K. Umeda, Y. Yaneyama. High - temperature tribological properties of spark - plasma - sintered Al₂O₃ composites containing barite - type structure sulfates // *Tribology International.* - 2007. - vol. 40. - No 2. - p. 246 - 253.
74. Полубояринов Д. Н., Попильский Р. Я. Практикум по технологии керамики и огнеупоров // *Литература по строительству.* - 1972, с. 98 - 102, 198 - 200.
75. Абрамс И. А. Математическая обработка результатов измерений - лабораторный практикум // *РТУ.* - 1980, с. 41.
76. M. Jansone, I. Klincāre, A. Ķiploka, M. Knite, V. Novikovs. Fizikas praktikums studentiem // *RTU.* - 2003, lpp. 6 - 8, 12 - 14.

PATEICĪBAS

Izsaku dziļāko pateicību promocijas darba zinātniskai vadītājai asociētai profesorei G. Sedmalei, t.sk. arī I. Šperbergai par daudzām konsultācijām, vērtīgiem padomiem un gatavību dalīties savā pieredzē dažādu jautājumu risināšanā promocijas darba izstrādāšanas un noformēšanas laikā, kā arī zinātniskajam līdzvadītājam akadēmiķim J. Grabim un RTU Neorganiskās ķīmijas institūta darbiniekam I. Šteinam par labu darba apstākļu nodrošināšanu promocijas darba eksperimentālās daļas izstrādei.

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