

**RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE**

**Aleksejs HMEĻOVŠ**

**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 darba kopsavilkums**

**Rīga 2011**

**RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE**  
**MATERIĀLZINĀTNES UN LIETIŠĶĀS ĶĪMIJAS FAKULTĀTE**  
**SILIKĀTU MATERIĀLU INŠTITŪTS**

**Aleksejs HMEĻOVS**

Doktora studiju programmas „Ķīmijas tehnoloģija” doktorants

**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 darba kopsavilkums**

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

**Rīga 2011**

UDK 546.057 + 666.3 - 492.2](043.2)  
Hm 230 p

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 darba kopsavilkums. - R.: RTU, 2011., 32. lpp

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

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



ISBN

## PROMOCIJAS DARBS IZVIRZĪTS RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTĒ INŽENIERZINĀTŅU DOKTORA GRĀDA IEGŪŠANAI

Promocijas darbs inženierzinātņu doktora grāda iegūšanai tiks publiski aizstāvēts 2011. g....., plkst.....Rīgas Tehniskās universitātes Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātē, 272. auditorijā, Āzenes ielā 14/24, Rīgā.

Ar promocijas darbu var iepazīties RTU Zinātniskajā bibliotēkā, Ķīpsalas ielā 10, Rīgā, LV - 1048 un Valsts Nacionālajā bibliotēkā, Anglikāņu ielā 5, Rīgā, LV - 1050.

### OFICIĀLIE OPONENTI

Dr. chem. T. Millers  
LZA īstenais loceklis

Profesors, Dr. habil. sc. ing. G. Mežinskis  
RTU, Silikātu Materiālu institūts

Vadošais pētnieks, Dr. sc. ing. I. Zālīte  
RTU, Neorganiskās ķīmijas institūts

### APSTIPRINĀJUMS

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

Aleksejs Hmeļovs.....

Datums.....

Promocijas darbs ir uzrakstīts latviešu valodā, satur ievadu, literatūras apskatu (8 nodaļas), literatūras daļas secinājumus, metodisko daļu (8 nodaļas), eksperimentālo daļu (9 nodaļas), secinājumus un literatūras sarakstu, kurš ietver 76 literatūras avotus. Promocijas darbs ir uzrakstīts uz 89 lappusēm, ietver 47 attēlus, 6 shēmas, 8 tabulas

**Tēmas aktualitāte.** 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 saķepšanu 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 utt., 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.

Jāatzīmē, ka 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 arī šajā darbā.

## **Darba mērķis**

Mullīta -  $ZrO_2$  keramikas materiālu izstrāde un izpēte atkarībā no izejvielu pulveru, t. sk. ar illīta mālu piedevu, sagatavošanas paņēmienu 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.

### **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 dažādu laiku malto pulveru un illīta mālu piedevas 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 -  $ZrO_2$  keramikas 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.

### **Darba aprobācija**

Promocijas darba zinātniskie sasniegumi un galvenie rezultāti prezentēti: 13 starptautiskās, t.sk. 5. vietējās zinātniskās konferencēs; 13 zinātniskās publikācijās, t.sk. 9 referējamās žurnālos un 4 konferenču tēzēs, kā arī promocijas darba rezultāti ir patentēti un piedāvāti praktiskai pielietošanai:

- Latvijas patents, Nr. 14238B, C04 B33/26; C04 B35/185; C04 B35/106; C04 B35/119; C04 B38/00. G. Sedmale, A. Hmeļovs, I. Šperberga. Termiski un mehāniski izturīga keramika. (02.09.2010.);
- G. Sedmale, A. Hmeļovs. High - temperature Ceramic Materials, High Tech in Latvia; 2008, p. 18 - 18;
- Publikācijas: G. Sedmale, I. Sperberga, J. Grabis, A. Hmelov. „Phase development and mechanical properties of high - temperature ceramic in the system mullite -  $ZrO_2$ ” rezultāti ir ievietoti „Industrial Gateway” datu bāzē 2011. gada septembrī.

## LITERATŪRAS APSKATS

Literatūras apskata daļā analizēti jautājumi par mullīta un  $ZrO_2$  fāžu veidošanos div- un trīskomponentu  $Al_2O_3 - SiO_2$ ,  $Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2$  fāžu līdzsvara stāvokļa diagrammās. Apskatītas fāžu pārejas vien- un divkomponentu sistēmās, attiecīgi,  $ZrO_2$  un  $ZrO_2 - Y_2O_3$  atkarībā no temperatūras un ārējā spiediena.

Fāžu veidošanās divkomponentu sistēmā  $Al_2O_3 - SiO_2$  ir pētīta vairāku autoru darbos [citēts no 1 - 3]. Galvenā konstatācija, kas secināta šajos pētījumos ir tā, ka mullīts veidojas temperatūru no 1850 °C līdz 1910 °C diapazonā.

Rezultāti par pētījumiem trīskomponentu sistēmas  $Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2$  fāžu līdzsvara stāvokļa diagrammā [citēts no 4,5] parāda vienu trīskāršu eitektiku pie ~ 1800 °C (ar sastāvu (mas. %)):  $Al_2O_3 - 53$ ;  $SiO_2 - 17$ ;  $ZrO_2 - 30$ . Diagrammā līdz ~ 1800 °C eksistē divas kristāliskās fāzes: cirkons ( $ZrSiO_4$ ) un korunds ( $\alpha - Al_2O_3$ ). Mullīta fāzes veidošanās ar stehiometriju 2:1 norisinās cietā fāzē tuvu ~ 1800 °C temperatūrai pie  $Al_2O_3$  un  $SiO_2$  satura, attiecīgi, 68 un 42 mas %. Tuvāk eitektikai pie 1900 °C kristalizējas mullīts ar stehiometriju (3:2), korunds, tetragonālā un monoklīnā  $ZrO_2$  fāzes.

Divkomponentu sistēmas  $ZrO_2 - Y_2O_3$  līdzsvara stāvokļa diagrammas ir pētījuši Djuvetc, Brauns un Odells un Fan Fu-Kanu un Kelers [citēts no 6].

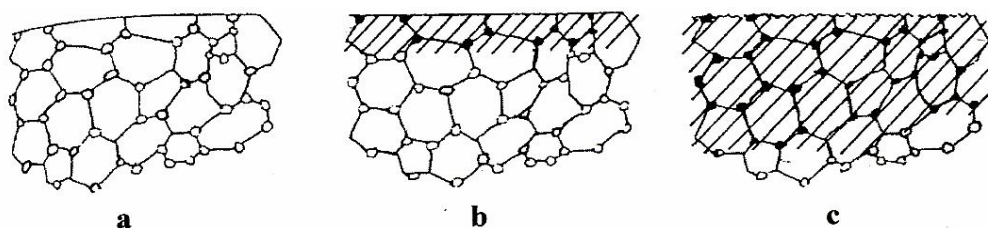
Tajā ir konstatēta sekojošu cieto šķīdumu apgabalu veidošanās:

- 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 pāreja no monoklīnās uz tetragonālo  $ZrO_2$  modifikāciju, saturoša 1 mol %  $Y_2O_3$  notiek pie 960 °C. Palielinot  $Y_2O_3$  saturu līdz 4 mol %  $ZrO_2$  pārejas temperatūra pazeminās līdz 550 °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 °C diapazonā tas paplašinās. Pēc Fan Fu-Kanu un Kelera uzskatiem  $Y_2Zr_2O_7$  savienojums kūst bez sadalīšanās pie  $2530 \pm 30$  °C.

$ZrO_2$  fāžu pāreju ietekme uz spiedes spriegumu veidošanos un keramiskā materiāla noturību pret plaisām ir parādīta 1. attēlā.



○ tetragonālā  $ZrO_2$  fāze   ● monoklīnā  $ZrO_2$  fāze   spiedes spriegumam pakļauts slānis

**1. att.** Parauga šķērsriezuma diagramma [7], 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 [7] 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.

Mullīta -  $ZrO_2$  augsttemperatūras keramikas materiāliem [8] piemīt augsta mehāniskā stiprība, laba ķīmiskā un korozijas izturība, tai skaitā arī paaugstinātās temperatūrās.

Šīs īpašības lielā mērā ir atkarīgas no diviem galveniem faktoriem:

- izejas pulvera dispersitātes [9 - 11]
- saķepināšanas veida un temperatūras [12,13].

Izejas pulvera malšanas laika [9 - 11] pieaugums (5 - 20 stundas) sekmē sīkdisperso un smalkdisperso daļiņu veidošanos pulverī un pazemina mullīta veidošanās temperatūru līdz  $1200^{\circ}C$ .

Tradicionāli saķepinātā mullīta -  $ZrO_2$  keramika no smalkdispersa  $Al_2O_3$  un  $SiO_2$ ,  $ZrO_2$  pulveru maisījuma ar 3 mol %  $Y_2O_3$  piedevu parāda mullīta fāzes veidošanās aktivizēšanos un  $ZrO_2$  modifikāciju pāreju no monoklīnās uz tetragonālo temperatūru  $1300 - 1400^{\circ}C$  diapazonā [12]. Mullīta -  $ZrO_2/Y_2O_3$  keramika, kas saķepināta  $1500^{\circ}C$  temperatūrā parāda mehānisko īpašību pieaugumu atkarībā no saķepināšanas laikā izveidojušām  $ZrO_2$  fāzēm (monoklīnās vai tetragonālās).

Saistībā ar hidrotermālo mullīta -  $ZrO_2$  pulveru sintēzi [14,15] veidojas silimanīta tipa alumosilikāti, korunda piemaisījumi. Mullīta kristalizācija un pāreja no monoklīnās uz tetragonālo  $ZrO_2$  fāzi norisinās saķepšanas laikā  $1100 - 1300^{\circ}C$  intervālā.

Mullīta -  $ZrO_2$  keramika [16], kas ir sablīvēta ar dzirksteļzilādes plazmas saķepināšanu no korunda ( $\alpha - Al_2O_3$ ) un cirkona ( $ZrSiO_4$ ) maisījuma parāda mullitizācijas aktivizēšanos pie  $1200^{\circ}C$ , sadaloties cirkonam pie  $1100^{\circ}C$ . Mullīta -  $ZrO_2$  keramika, kas ir sablīvēta ar dzirksteļzilādes plazmas saķepināšanu līdz  $1500^{\circ}C$  parāda spiedes izturību 235 MPa un šķietamo blīvumu -  $3,10 g/cm^3$ .

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 saķepināti ar dzirksteļzilādes plazmas saķepināšanu;
- mullīta -  $ZrO_2$  keramikas pulveru kristālisko fāžu, mikrostruktūru veidošanos hidrotermālās sintēzes laikā un to ietekmi uz keramikas īpašībām, arī illīta mālu piedevas klātbūtnē.

## PARAUGU SAGATAVOŠANA UN PĒTĪŠANAS METODES

**Pētītie sastāvi un pielietoto izejvielu raksturojums.** Darbā pētītas 3 sastāvu grupas, kurās komponentu attiecības izveidotās tā, lai keramikas saķepināšanas procesā tās nodrošinātu mullīta  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  stehiometriju.  $\text{ZrO}_2$  piedeva pielietota, lai paaugstinātu mullīta keramikas mehāniskās un termiskās īpašības; savukārt,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , lai nodrošinātu pāreju no monoklīnās uz tetragonālo  $\text{ZrO}_2$  un veicinātu mullīta fāzes veidošanos (**1. - 3. tabulas**).

### Pirmā sastāvu grupa

1. tabula

Komponentu sastāvs (masas %) tradicionālai pulveru maisījumam ieguvei					
Sastāvu apzīmējums	$\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{SiO}_2 - 85\%$ )	$\text{ZrO}_{2(\text{mon.})}$	$\text{Y}_2\text{O}_3$	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. tabula

Komponentu sastāvs (masas %) tradicionālai pulveru maisījumam ieguvei					
Sastāvu apzīmējums	$\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{SiO}_2 - 85\%$ )	$\text{ZrO}_{2(\text{mon.})}$	$\text{Y}_2\text{O}_3$	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

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

Kā illīta mālu piedeva ir izmantots nefrakcionēts Liepas atradnes (Latvija) zaļganpelēkais māls ar vidējo ķīmisko, mineraloģisko sastāvu, kā arī daļiņu sadalījumu, kas parādīti **4. tabulā**.  $\text{SiO}_2$  ir ievadīts, pielietojot pie  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  izkarsētu silikagēlu, bet  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$  ir iegūts, izkarsējot  $\text{Al}(\text{OH})_3$   $550\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūrā 1 stundu laikā.

Illīta mālu vidējais ķīmiskais un mineraloģiskais sastāvs

4. tabula

Ķīmiskais sastāvs, masas %	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O/Na <sub>2</sub> O
	50,5	20,8	7,5	1,2	1,9	3,6	6,0/0,1
Mineraloģiskais sastāvs, mas %	Illīts - K <sub>0,5</sub> (H <sub>3</sub> O) <sub>0,5</sub> Al <sub>2</sub> [(OH) <sub>2</sub> /AlSi <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>10</sub>		Kvarcs SiO <sub>2</sub>	Kalcīts CaCO <sub>3</sub>	Getīts α - FeOOH		Kaolinīts Al <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub> [Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ]
	65 - 70		18 - 20	5 - 6	7 - 8		5 - 7
Vidējais daļiņu izmērs, %	20 - 63 μm		20 - 6,3 μm		2,0 - 6,3 μm		< 2,0 μm
	20,5		21,5		28,5		29,5

Hidrotermālai sintēzei pielietoto reaģentu raksturojums dots 5. tabulā.

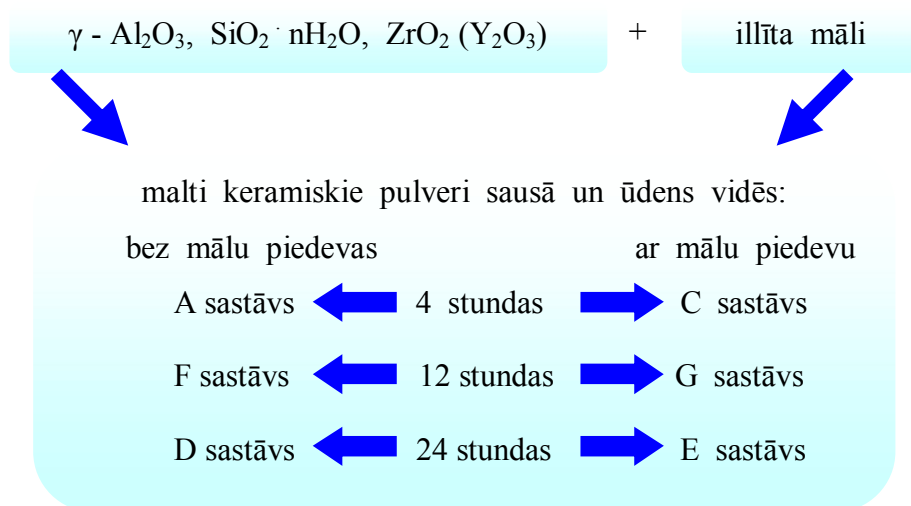
Hidrotermālai sintēzei pielietoto ķīmisko reaģentu raksturojums

5. tabula

Izejviela	Ražotājs, marka	Tīrības pakāpe, %
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O	Lach: ner	98
ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	ACROS Organics	99,9
Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O	ACROS Organics	99,50
SiO <sub>2</sub> - aerosils	Merck KGaA	99,0

**Keramikas izejas pulveru iegūšana**

Keramikas izejas pulveru iegūšanai ir pielietotas divas metodes - tradicionālā malšana un hidrotermālā sintēze. Tradicionāli ir pielietots malšanas laiks - 4,12 un 24 stundas 2. sastāvu grupai sausā un ūdens vidēs planetārās ložu dzirnavās (RETSCH PM 400) ar iesvaru - 60 g, iegūstot maltus pulverus bez illīta mālu (**A**, **F** un **D** sastāvi) un ar illīta mālu piedevu (**C**, **G** un **E** sastāvi), **1.** shēma.



1. shēma. Dažādu laiku tradicionāli maltu pulveru apzīmējumi

Hidrotermāli sintezētu pulveru iegūšanai ir pielietota suspensija, kas sagatavota pēc sekojošās metodikas:

- metālsaturošo sāļu (5. tab.) izšķīdināšana/1 stundas maisīšana;
- $\text{SiO}_2$  - aerosila nanopulvera pievienošana;
- illīta mālu piedevas pievienošana vienai porcijas daļai;
- maisīšana ~ 20 minūtes, pievienojot amonija hidroksīdu ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), lai iegūtu vides pH ~ 7;
- suspensijas iegūšana.

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

Pēc hidrotermālās sintēzes suspensija ir termiski apstrādāta trīs temperatūras etapos:

- žāvēšana pie temperatūras  $100 - 120 \text{ }^\circ\text{C}$ , 20 - 24 stundas;
- pirmā izkarsēšana pie temperatūras  $600 - 650 \text{ }^\circ\text{C}$ , 30 minūtes;
- otrā izkarsēšana pie temperatūras  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , 30 minūtes.

**Paraugu sagatavošana saķepināšanai.** Paraugi iegūti, pielietojot pulveru presēšanu ar hidraulisko presi „Sprut”, izmantojot sausu pulveri + ~ 3 % polivinilspirta. Maksimālais presēšanas spiediens - 150 MPa, iegūstot diskus ar diametru 30 mm, biezumu 3 mm; cilindrišus ar diametru - 38 mm, augstumu - 44 mm; stienīšus ar garumu - 52 mm, biezumu 3 mm.

#### **Keramisko paraugu saķepināšanas metodes**

**Tradicionālā saķepināšana.** Tradicionālās saķepināšanas režīmā keramikas paraugus apdedzināja (Nabertherm GmbH HTO/08/14 un Nabertherm HT 16/17 tipa krāsnis) gaisa atmosfērā pie maksimālās temperatūras ( $1100$ ) $1200 - 1400$ ( $1500$ )  $^\circ\text{C}$ , izotermiski izturot 45 minūtes, temperatūras celšanas ātrums  $5 - 6 \text{ }^\circ\text{C}$  minūtē. Paraugus atdzesēja kopā ar krāsni.

**Dzirksteļizlādes plazmas saķepināšana (SPS).** Keramikas paraugi, kas iegūti no maltiem un hidrotermāli sintezētiem keramikas pulveriem ar iesvaru (~ 50 gram) kompaktēti ar dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanas iekārtu (SPS, Summimoto,

Model SPS - 825. CE, Dr. Sinter, Japan) vakuuma atmosfērā 6 Pa ar paraugu presēšanas spiedienu 30 MPa, maksimālo temperatūru 1150 - 1400 °C intervālā, izotermiski izturot pie maksimālās temperatūras - 2 minūtes, temperatūras celšanas ātrums 100 °C minūtē. Paraugu diametrs ir 30 mm. Paraugus atdzesēja kopā ar krāsni.

#### **Iegūto keramikas pulveru un paraugu pētīšanas metodes**

*Daļiņu morfoloģija un izmēri* ir noteikti ar skenējošo elektronu mikroskopu (SEM - analysis model JSM - T200) un keramisko pulveru *virsmas struktūras* pētījumiem ir pielietota atomu spēka mikroskopija (VEECO CP II - USA).

Keramikas *daļiņu vidējo izmēru sadalījums* ir noteikts ar fotona korelācijas spektrometru, kurā par vidi ir izmantota stipri atšķaidīta 10<sup>-2</sup> N KCl suspensija.

Pulverī izejošo *kristalītu izmēru* noteikšana ir veikta ar rentgenstaru difrakcijas metodi modelis (Rigaku Ultimat, Japan, ar CuK<sub>α</sub> starojumu, skenēšanas intervāls 2θ =10 - 60°, goniometra griešanās ātrums - 2 °C/minūtē).

Keramikas pulveros *fāžu pārvērtības* ir noteiktas temperatūru 20 - 1400 °C intervālā ar diferenciāli termisko analīzi (DTA) un termogravimetriju (TG), pielietojot SETARAM SETSYS - Evolution 1750 derivatogrāfu.

Keramikas paraugu *fāžu sastāvs* ir noteikts ar Rentgena fāžu analīzi, modelis (Rigaku Ultimat, Japan, ar CuK<sub>α</sub> starojumu, skenēšanas intervāls 2θ =10 - 60°, goniometra griešanās ātrums - 2 °C/minūtē).

Keramikas paraugu *mikrostruktūra* analizēta ar skenējošo elektronu mikroskopu (SEM - analysis model JSM - T200).

Keramikas *sarukums, šķietamais blīvums* ir noteikti pēc standarta EN LVS 63 - 01: 2001. Paraugu sarukums ir noteikts pēc lineāro izmēru izmaiņām pirms un pēc paraugu apdedzināšanas. Šķietamais blīvums ir noteikts ar hidrostatisko svēršanas metodi (Arhimeda metodi), vaļējā porainība - noteikta pēc parauga svēršanas metodes, kurš piesūcināts ar ūdeni, *sablīvēšanās pakāpe* - matemātiski pēc parauga šķietamā blīvuma un īstenā blīvuma ( $\rho_{rs} = 3,56 \text{ g/cm}^3$ ) attiecības.

Paraugu *termiskās trieciena izturības* noteikšana ir veikta pēc standarta LVS EN 993 - 11:2008. Termiskā trieciena izturība ir noteikta temperatūru 500/20 - 1000/20 °C intervālā ik pa 100 °C.

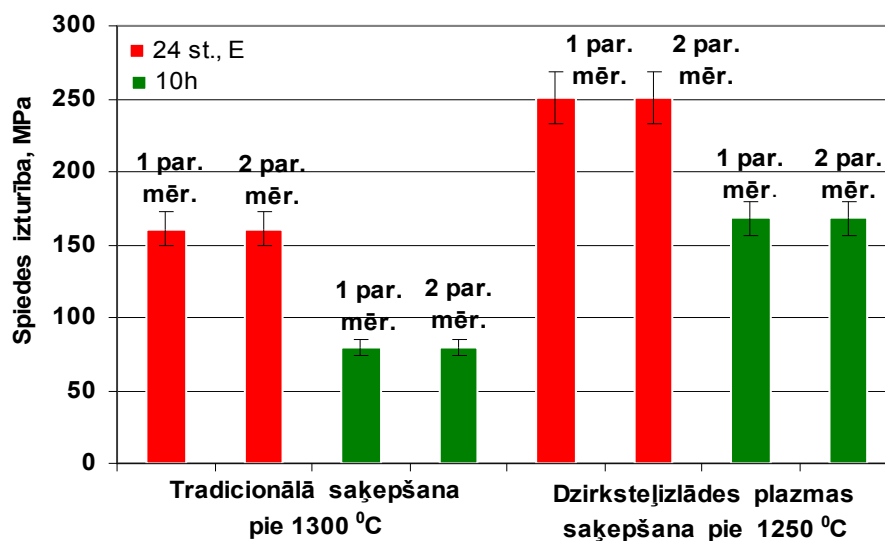
*Lieces izturība* ir noteikta saskaņā ar standartu LVS EN 843 - 1:2006. Lieces izturība ir noteikta pie 1300 °C saķepinātiem paraugiem un paraugiem, kas ir pakļauti termiskai trieciena izturībai. To noteica pēc trīspunktu metodes, pielietojot ZWICK/ROEL BDO - FB020TN iekārtu.

*Elastības moduļa* noteikšana ir veikta pēc standarta ASTM EN 1876 - 01. norādēm, izmantojot Buzz - o - Sonic (BuzzMac International, LLC, USA) iekārtu. Elastības modulis ir noteikts paraugiem, kas ir pakļauti termiskai trieciena izturībai.

*Spiedes izturība* noteikta saskaņā ar standartu LVS EN 14617:2007. Spiedes izturība ir noteikta cilindrvēdīgiem keramikas paraugiem, kas saķepināti 1200 - 1500 °C maksimālās temperatūras intervālā. Lai nodrošinātu plakņu paralelītāti, paraugiem virsmas pirms pārbaudes ir noslīpētas. Spiedes izturības noteikšana ir veikta ar TONI Technik iekārtu.

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 no hidrotermāli sintezētiem pulveriem tradicionāli un ar dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanu un rezultātu matemātiskā apstrāde ir veikta saskaņā ar darbiem [17,18].

Spiedes izturības rezultāti un to izkliede ap aritmētiski vidējo ir parādīti 2. attēlā. Rezultātu standarta novirze ir no  $\pm 0,30$  līdz  $\pm 0,93$  MPa.

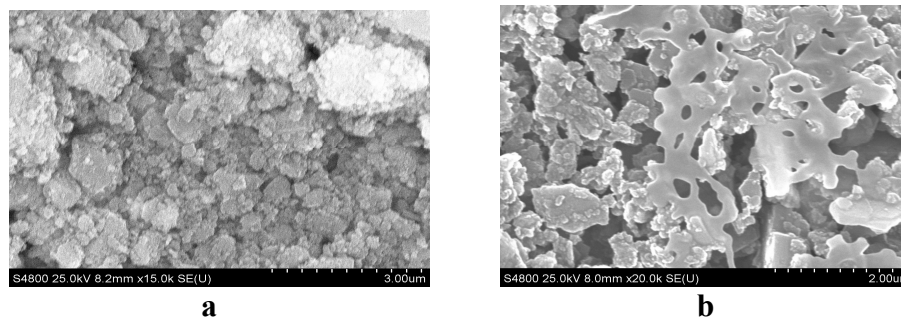


2. att. Paraugu (E un 10h sastāvi) spiedes izturības rezultāti un to izkliede ap aritmētiski vidējo

## REZULTĀTI UN TO NOVĒRTĒJUMS

### 1. Daļiņu izmēru un morfoloģijas pētījumi

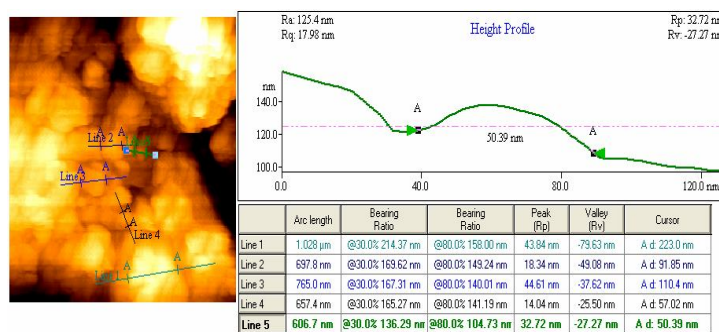
Keramikas pulveru SEM mikrofotogrāfijas, kas malti 4 un 24 stundas bez un ar mālu piedevu ir parādītas **3.** attēlā.



**3. att.** Pulveru (A un E sastāvi) SEM mikrofotogrāfijas:  
**(a)** A sastāvs (4 stundas malts pulveris) bez mālu piedevas;  
**(b)** E sastāvs (24 stundas malts pulveris) ar mālu piedevu

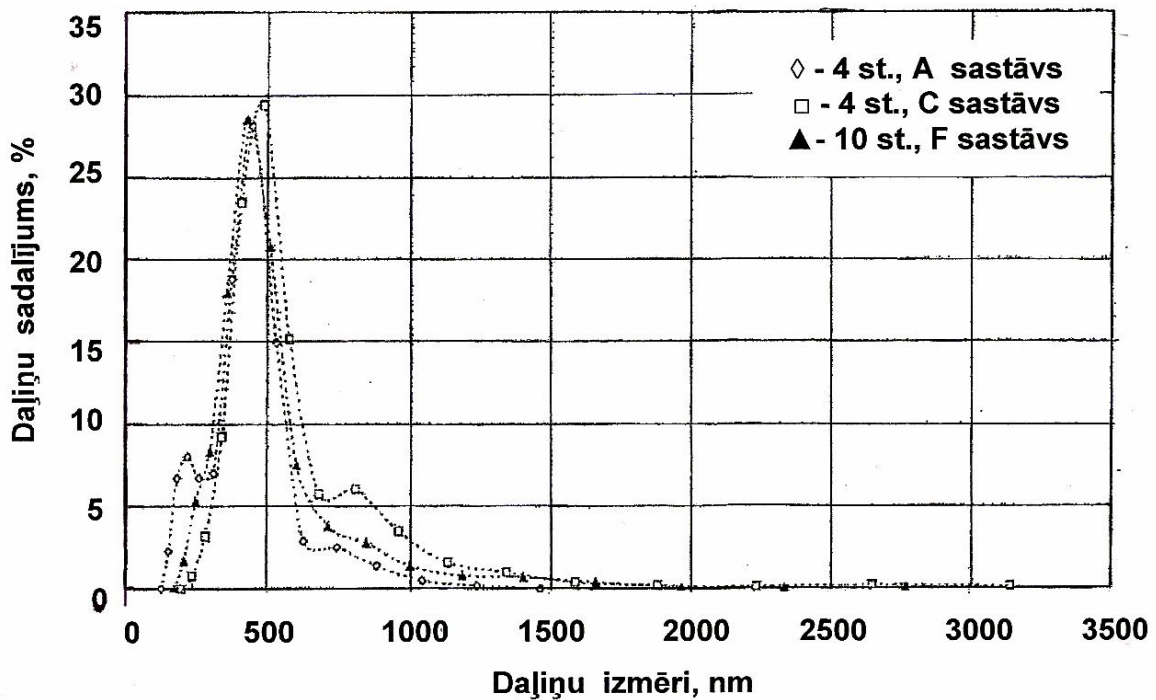
Pulvera SEM mikrofotogrāfija (**3a.** att.), kas ir malts 4 stundas parāda blīvi sakopotas pārsvarā ar sfērisku un kristālisku formu daļiņas, kuru izmēri ir  $\sim 3 - 10 \mu\text{m}$  diapazonā. Ir saskatāmas atsevišķas daļiņas un arī aglomerāti. Pēc 24 stundu malšanas sastāvos ar mālu piedevu (**3b.** att.) veidojas „amorfī” daļiņu aglomerāti ar izmēriem  $5 - 10 \mu\text{m}$ .

Hidrotermāli sintezēta pulvera (**10h** sastāvs) AFM mikroskopija (**4.** att.) norāda uz sīku daļiņu ar izmēriem  $\sim 50 - 60 \text{ nm}$  veidošanos, kuras ir stipri sablīvētas.



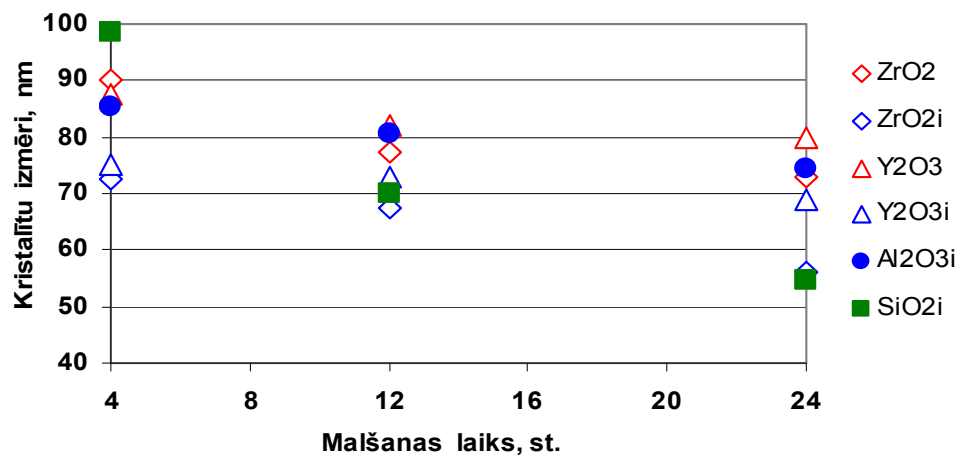
**4. att.** Hidrotermāli sintezēta pulvera (**10h** sastāvs), kas izkarsēts pie  $600^\circ\text{C}$  AFM mikroskopija

Daļiņu izmēru sadalījums (**5.** att.), lietojot fotonu korelācijas spektrometru, parāda, ka pētītos pulveros dominē daļiņas un to aglomerāti ( $\sim 50 - 60 \%$ ) ar izmēriem  $200 - 520 \text{ nm}$  diapazonā. Neliels daļiņu daudzums ( $6 - 8 \%$ ) ar izmēriem  $500 - 700 \text{ nm}$  diapazonā.



5. 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  un  $\text{Y}_2\text{O}_3$  kristalītu izmēri keramikas pulveros, kas malti (4 - 24 stundas) bez un ar mālu piedevu ir parādīti 6. attēlā.

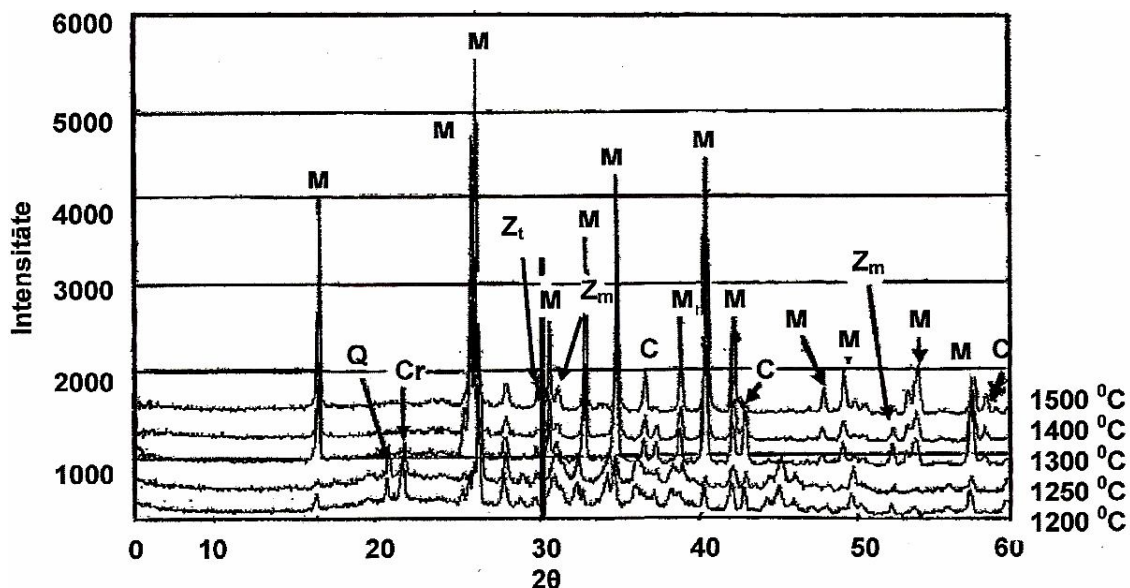


6. att. Kristalītu izmēru izmaiņas maltos keramikas pulveros (4 - 24 stundas) bez un ar mālu piedevu. Apz.: i - illīta mālu piedeva

Kā redzams, mālu piedevas klātie 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.

## 2. Mullīta - ZrO<sub>2</sub> keramikas veidošanās no pirmās grupas sastāvu pulveriem

Pirmās sastāvu grupas (1. tabula) galvenā pazīme ir pieaugošs Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> saturs sastāvos, lai veicinātu pāreju no monoklīnās uz tetragonālo ZrO<sub>2</sub> fāzi un mullīta fāzes veidošanos apdedzināšanas procesā. Kristālisko fāžu veidošanās 6. sastāvam ar 0,60 mas. %Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> temperatūru 1200 - 1500 °C intervālā ir parādītas 7. attēlā.



7. att. Kristālisko fāžu veidošanās temperatūru 1200 - 1500 °C intervālā 6. sastāvam rentgenogrammas. 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 ( $\text{SiO}_2$ ), Cr - kristobalīts ( $\text{SiO}_2$ ), Z<sub>m</sub> - monoklīnais ZrO<sub>2</sub>, Z<sub>t</sub> - tetragonālais ZrO<sub>2</sub>

Kā redzams ar temperatūras pieaugumu no 1200 līdz 1500 °C intensificējas mullīta fāzes kristalizācija.

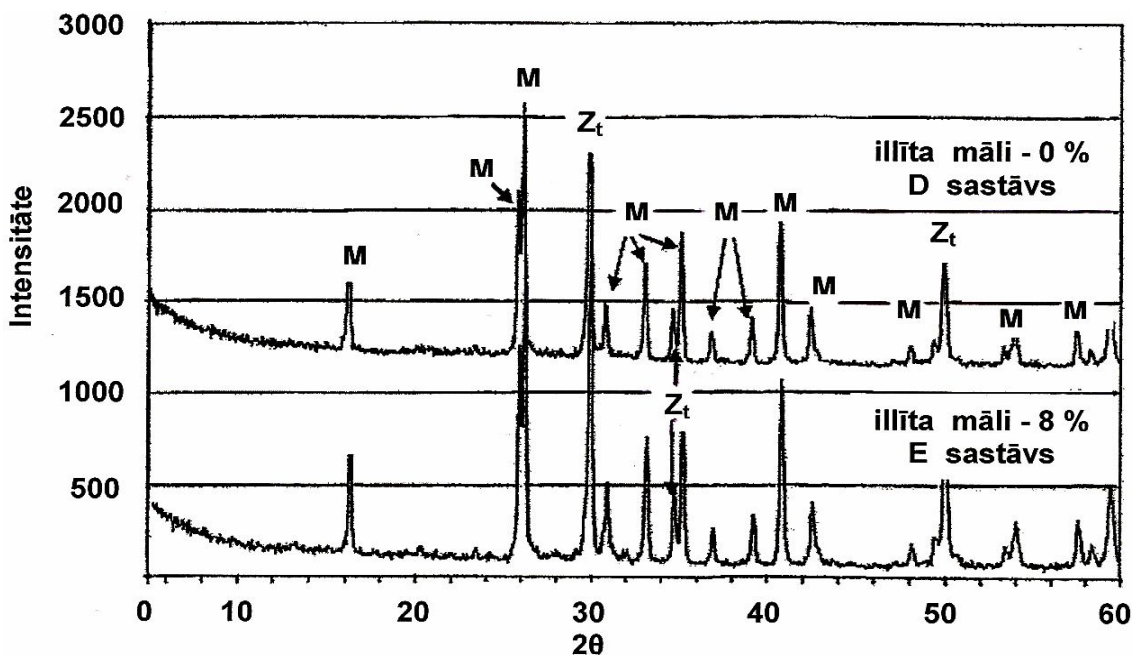
Paraugā ar Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> piedevu (0,60 mas. %) rentgenogrammās ar temperatūras pieaugumu sāk vāji veidoties tetragonālais ZrO<sub>2</sub> un samazinās monoklīnās ZrO<sub>2</sub> fāžu maksimumu intensitātes, kas liecina par daļēju ZrO<sub>2</sub> stabilizāciju, pateicoties Y<sup>3+</sup> jonu difūzijai ZrO<sub>2</sub> kristāliskajā režģī parauga apdedzināšanas laikā. Lai veicinātu pilnīgāku ZrO<sub>2</sub> pāreju no monoklīnās uz tetragonālo ZrO<sub>2</sub>, kā arī mullīta veidošanos, turpmāk stabilizējošās Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> piedevas daudzums ir palielināts (sk. 2. tabula).

## 3. Pulveru ieguves veida ietekme uz mullīta - ZrO<sub>2</sub> keramikas fāžu sastāvu un mikrostrukturāras veidošanos

### 3.1. Pulveru malšanas laika un illīta mālu piedevas ietekme

Pētījumi par malšanas laika un illīta mālu ietekmi uz mullīta - ZrO<sub>2</sub> keramikas fāžu sastāvu veidošanos parāda, ka gan malšanas laika pieaugums, gan mālu piedeva lielākā mērā ietekmē mullīta kristalizāciju un, spriežot pēc difrakcijas maksimumu intensitātes, ievērojami mazāk tetragonālā ZrO<sub>2</sub> veidošanos.

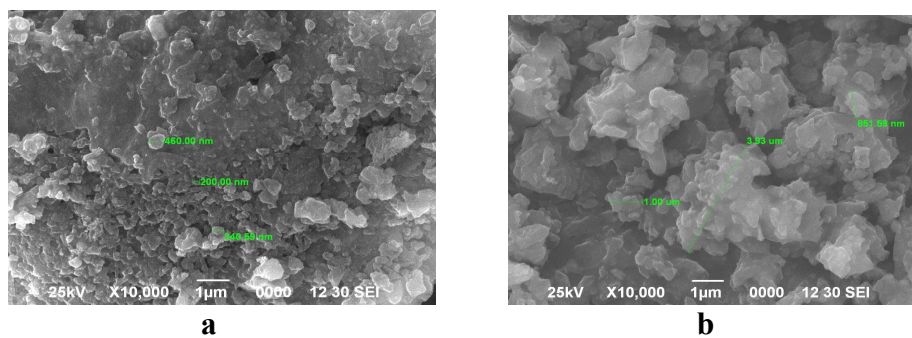
Piemēram, 8. attēlā parādītās rentgenogrammās redzamā difrakcijas maksimumu atšķirība keramikai no vienāda laika maltiem pulveriem ar (E) un bez (D) mālu piedevas ir neliela.



8. att. Kristālisko fāžu veidošanās 1300<sup>0</sup> C saķepinātā keramikā atkarībā no mālu piedevas: **D** un **E** sastāvi. Apz.: M - mullīts ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ),  $Z_t$  - tetragonālais  $\text{ZrO}_2$

Savukārt, mālu piedevas ietekme uz rentgenogrammu difrakcijas maksimumiem mullīta un, it sevišķi tetragonālo  $\text{ZrO}_2$  modifikācijas kristalizācijas intensitāti paraugos, kas saķepināti pie 1300<sup>0</sup>C pieaug, palielinoties malšanas laikam.

Mullīta -  $\text{ZrO}_2$  keramikas paraugu, kas saķepināti pie 1300<sup>0</sup>C no dažādu laiku maltiem pulveriem SEM mikrostruktūras ir parādītas 9. attēlā.



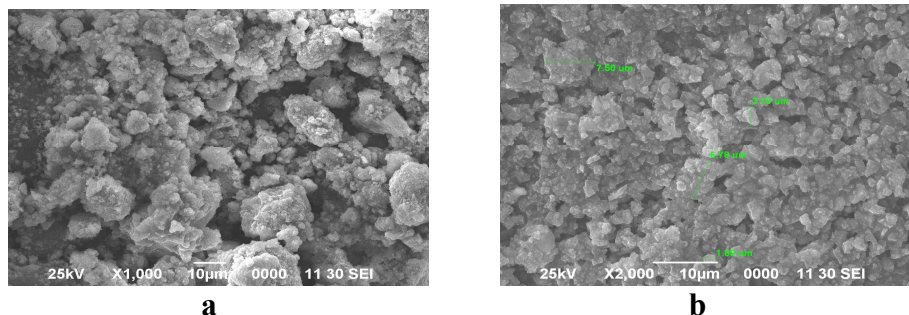
9. att. Keramikas paraugu, kas saķepināti pie 1300<sup>0</sup>C SEM attēli:  
**(a)** A sastāvs (4 stundas malts pulveris) bez mālu piedevas;  
**(b)** D sastāvs (24 stundas malts pulveris) bez mālu piedevas

Keramikas parauga mikrostruktūra (**9a.** att.), kas saķepināts no 4 stundu malta pulvera pie 1300<sup>0</sup>C parāda kristālisko struktūru ar nevienmērīgu daļiņu izvietojumu. Daļiņu izmēri ir ~ 200 - 460 nm robežās.

Parauga, kas saķepināts no 24 stundu malta pulvera mikrostruktūra (**9b.** att.), parāda izteiktus mullīta prizmatisko un pseidoprizmatisko kristālu vienmērīgus sakopojumus. Atsevišķu kristālu izmēri ir 850 nm diapazonā, bet graudu sakopojumu izmēri - 1 līdz 7 µm.

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

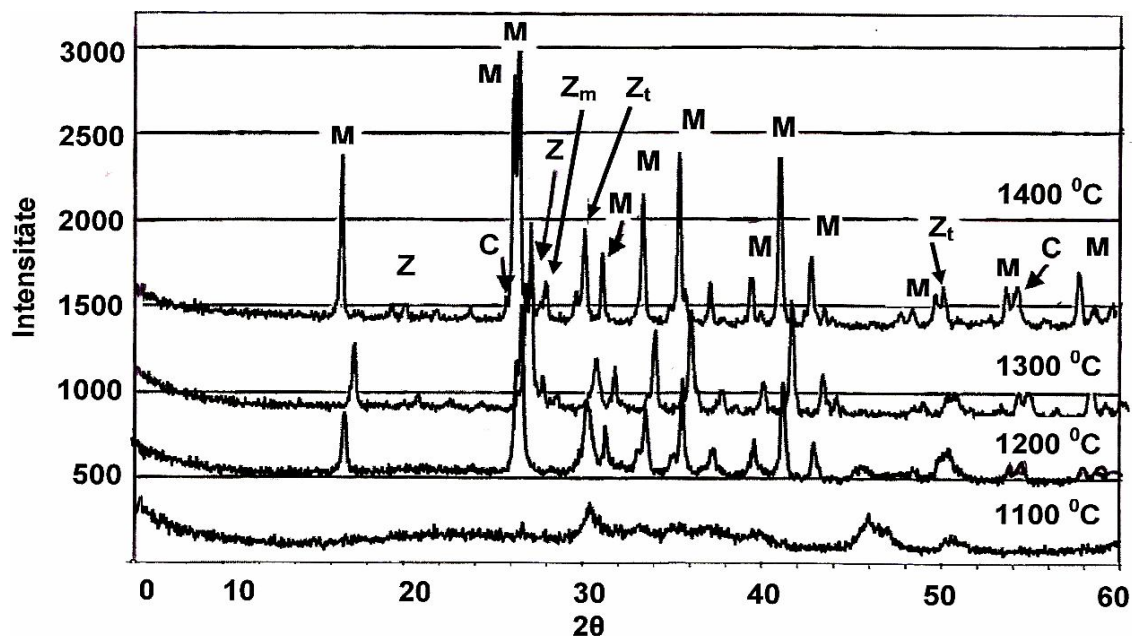
Savukārt, keramikas parauga mikrostruktūra (**10b.** att.), kas saķepināts no 24 stundu malta pulvera ar mālu piedevu ir veidota no blīvi, vienmērīgi sakopotiem kristāliskiem veidojumiem, pamatā, no mullīta kristāliem ar prizmatisko un pseidoprizmatisko habitusu. Var domāt, ka it sevišķi pulveros ar mālu piedevu malšanas laika pieaugums veicina mullīta kristālu augšanu, kas saistāms ar šķidrās fāzes veidošanos saķepināšanas procesā, veicinot viendabīgas, sīkkristāliskas mullīta - ZrO<sub>2</sub> struktūras izveidi.



**10. att.** Keramikas paraugu, kas saķepināti pie 1300 °C SEM attēli:  
 (a) C sastāvs (4 stundas malts pulveris) ar mālu piedevu;  
 (b) E sastāvs (24 stundas malts pulveris) ar mālu piedevu

### 3.2. Hidrotermāli sintezēta pulvera ietekme

Keramikas paraugos, kas saķepināti no hidrotermāli sintezētiem pulveriem kristālisko fāžu veidošanās atkarībā no maksimālās saķepināšanas temperatūras ir parādīta **11.** attēlā.



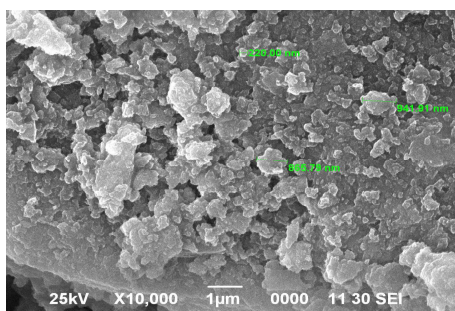
**11. att.** Keramikas paraugu, kas saķepināti no hidrotermāli sintezētiem pulveriem rentgenogrammas atkarībā no saķepināšanas temperatūras (1100 - 1400 °C).  
 Apz.: M - mullīts ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), C - korunds ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), Z<sub>m</sub> - monoklīnais ZrO<sub>2</sub>, Z<sub>t</sub> - tetragonālais ZrO<sub>2</sub>, Z - ZrSiO<sub>4</sub> (cirkons)

Rentgenfāzes analīzes rezultāti norāda uz mullīta un tetragonālā  $ZrO_2$  fāžu kristalizāciju, kura realizējas jau pie temperatūras, sākot no  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . 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  $Al_2O_3$  veido korunda ( $\alpha$  -  $Al_2O_3$ ) fāzi.

Savukārt, cirkona ( $ZrSiO_4$ ) fāze (difrakcijas maksimumi pie  $2\theta$  - 20 un  $28,6\text{ }^{\circ}$ ), kas kristalizējas temperatūru  $1300 - 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$  diapazonā veidojas vāji saistīto alumosilikātu (silimanīta) „sadalīšanās” rezultātā, nesaistītam  $SiO_2$  reaģējot ar  $ZrO_2$ . Augstākas saķepināšanas temperatūras ( $1300 - 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) veicina mullīta fāzes turpmāku attīstīšanos un cirkona fāzes ( $ZrSiO_4$ ) veidošanos.

Var izteikt pieņēmumu, ka tetragonālās  $ZrO_2$  formas veidošanos keramikā sekmē  $Y^{3+}$  jonu difūzija  $ZrO_2$  kristāliskajā režģī jau hidrotermālās sintēzes laikā ar sekojošu šīs fāzes stabilizāciju paraugu apdedzināšanas laikā.

Mullīta -  $ZrO_2$  keramikas parauga SEM mikrostrukturā, kas saķepināts no hidrotermāli sintezēta pulvera  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  ir parādīta **12.** attēlā.



**12. att.** Keramikas parauga SEM mikrostrukturā, kas saķepināts no **10h** sastāva pie  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$

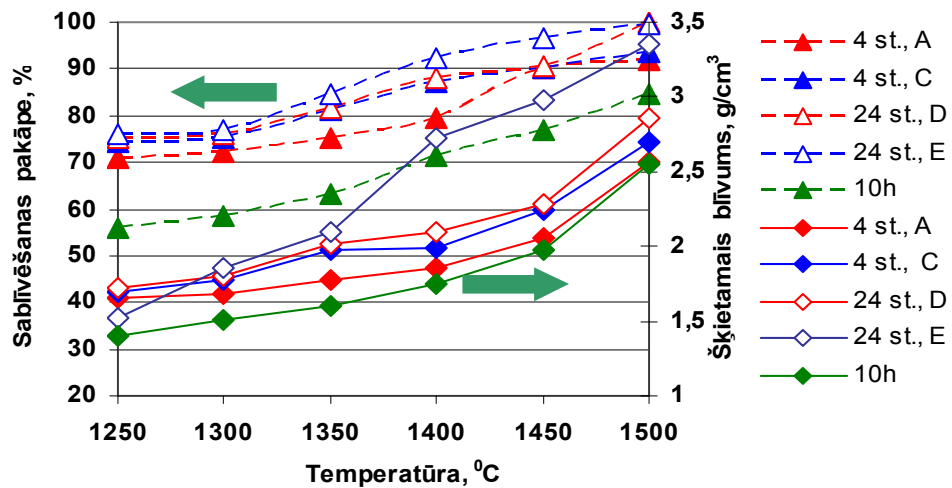
Mikrostrukturā nav viendabīga un sastāv no ksenomorfiem mullīta kristāliskiem veidojumiem ar izmēriem ( $100 - 200\text{ nm}$ ) un blīvi sakopotiem kristāliskiem aglomerātiem, kuru izmēri ir  $800 - 900\text{ nm}$ , kā arī porām.

### 3.3. Šķietamais blīvums - sablīvēšanas pakāpe

Šķietamais blīvums - sablīvēšanas pakāpes izmaiņas keramikas paraugiem, kas saķepināti no maltiem un hidrotermāli sintezētiem pulveriem temperatūru  $1250 - 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$  diapazonā ir parādītas **13.** attēlā.

Šķietamais blīvums un sablīvēšanas pakāpe (**13.** att.) paraugiem bez un ar mālu piedevu ir stipri atšķirīgi. Mālu piedeva veicina šķietamā blīvuma palielināšanos. Piemēram, paraugiem, kas saķepināti no malta pulvera (24 stundas) pie  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$  bez māliem šķietamais blīvums ir  $2,86\text{ g/cm}^3$ , ar mālu piedevu -  $3,35\text{ g/cm}^3$ . Tas skaidrojams ar daļiņu sablīvējumu šķidrās fāzes klātbūtnē (galvenokārt, 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. Tas saistāms ar to, ka saķepināšanas process norisinās bez vai ar niecīgas šķidrās fāzes klātni; līdz ar to difūzijas procesi notiek lēnāk.



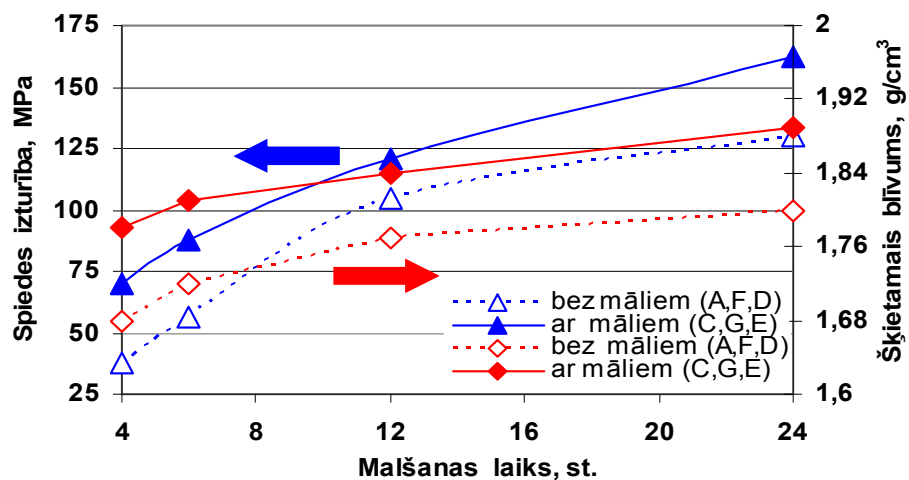
13. att. Keramikas paraugu no dažādi iegūtiem izejas pulveriem šķietamā blīvuma (—) un sablīvēšanas pakāpes (---) izmaiņas atkarībā no maksimālās saķepināšanas temperatūras (1250 - 1500 °C)

Kā redzams, keramikas paraugs, kas saķepināts no hidrotermāli sintezēta pulvera pie 1500 °C parāda zemāko šķietamo blīvumu - 2,55 g/cm<sup>3</sup> un sablīvēšanās pakāpi (84,7 %). Neskatoties uz to, ka hidrotermāli sintezētais pulveris ir nanodaļiņu diapazonā, difūzijas aktivitāte starp šīm daļiņām ir zemāka nekā malto pulveru daļiņām.

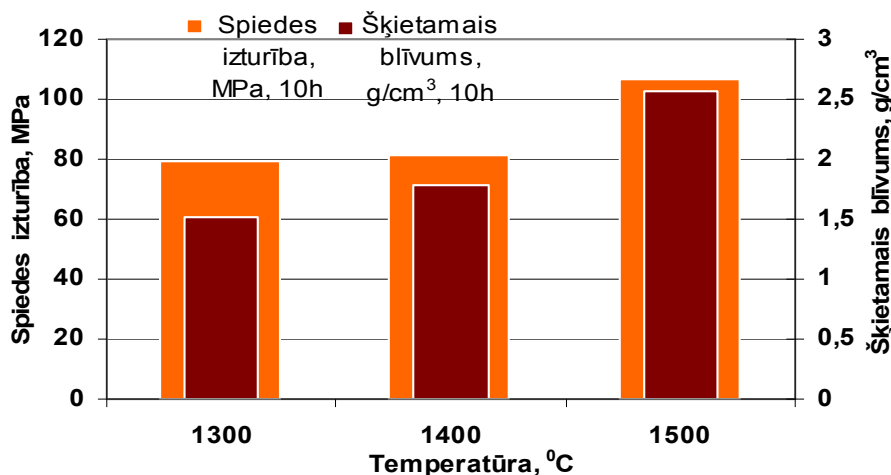
### 3.4. Mullīta - ZrO<sub>2</sub> keramikas paraugu mehāniskās un termiskās īpašības

Keramikas paraugu, kas saķepināti no maltiem un hidrotermāli sintezētiem pulveriem spiedes izturības un šķietamā blīvuma salīdzinoši rezultāti ir uzrādīti 14. attēlā.

Tradicionāli saķepināto keramikas paraugu spiedes izturība un šķietamais blīvums (14a. 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.



a



**b**

**14. 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

Ja paraugiem bez mālu piedevas maksimālā spiedes izturība ir 130,3 MPa, tad paraugiem ar mālu piedevu maksimālā spiedes izturība ir 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 varētu izvēlēties, ņemot vērā ne vien keramikas īpašības, bet arī procesa izmaksas.

Paraugiem (**14b.** att.), kas saķepināti no hidrotermāli sintezētiem pulveriem temperatūru 1300 - 1500 °C intervālā pieaug spiedes izturība. Tajā pašā laikā, spiedes izturības vērtības ir zemākas par tradicionāli saķepinātiem no maltiem pulveriem, piemēram, pie 1300 °C temperatūras paraugiem. Tas skaidrojams ar poru klāteni saķepinātā keramikā no hidrotermāli sintezētiem pulveriem. Par to liecina arī zemāks salīdzinājumā ar tradicionāli saķepināto pie 1300 °C paraugu šķietamais blīvums - 1,51 g/cm<sup>3</sup>.

Keramikas paraugu termiskā trieciena izturība, kas ir kontrolēta ar lieces pretestību un elastības moduli pēc paraugu termiskā trieciena izturības pārbaudes temperatūru 500/20 - 1000/20 °C diapazonā ir diskutēta kontekstā ar zemāk dotiem **15.** attēliem.

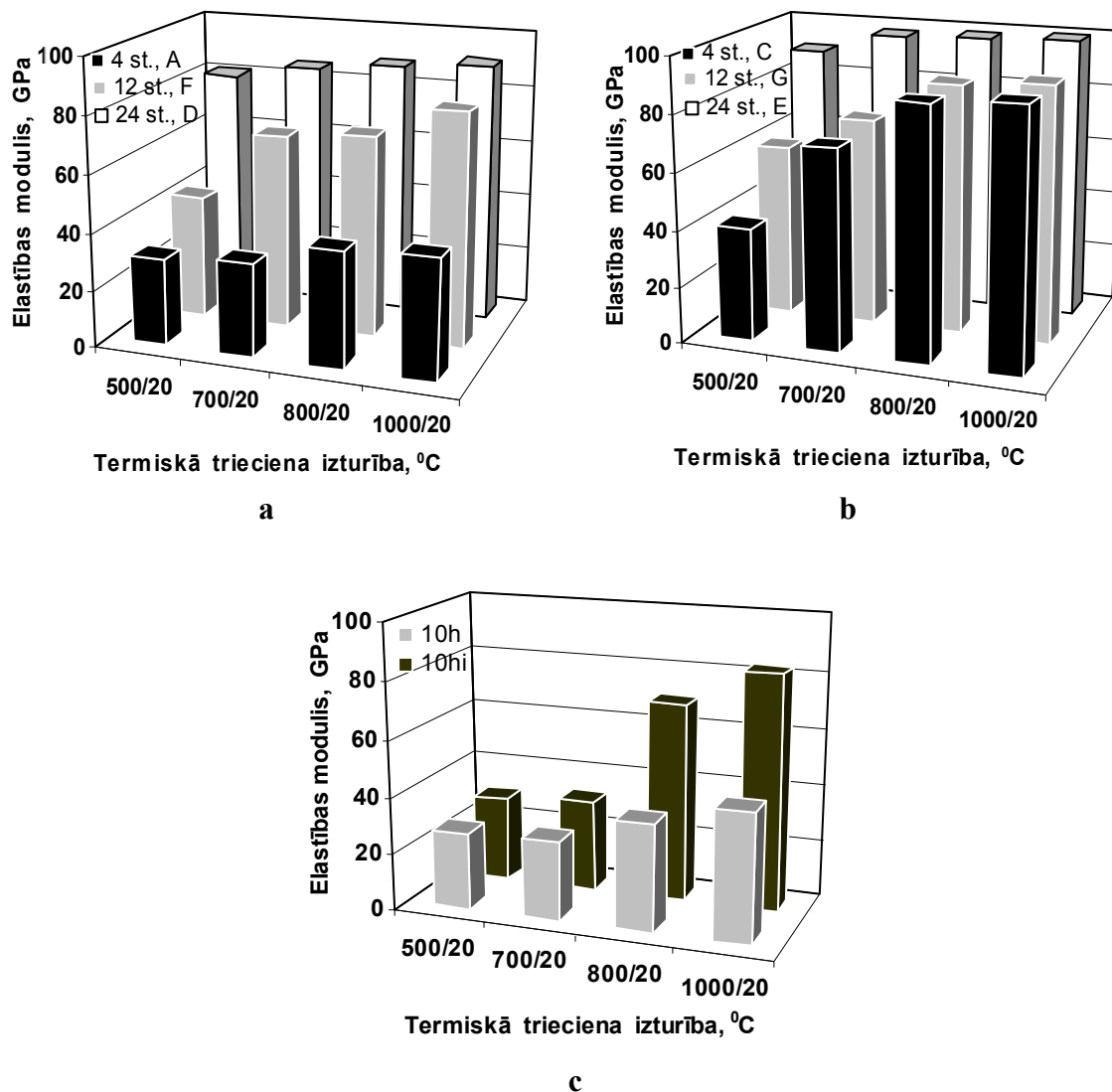
Kopumā, paraugu elastības modulis pieaug atkarībā no termiskās trieciena izturības (500/20 - 1000/20 °C) un pulveru dispersitātes.

Paraugiem bez mālu piedevas (**15a.** att.) elastības modulis pieaug strauji, it sevišķi pie lielākas termiskās trieciena izturības – 800/20 - 1000/20 °C.

Keramikas paraugu elastības moduļa pieaugums (**15b.** att.) ar mālu piedevu termiskās trieciena izturības rezultātā ir vienmērīgs, it sevišķi pie lielākas termiskās trieciena izturības – 800/20 - 1000/20 °C. To vērtības ir 88,3 - 99,5 GPa robežās.

Elastības moduļa palielināšanās, pieaugot termiskai trieciena izturībai, galvenokārt ir saistāms ar ZrO<sub>2</sub> modifikāciju pāreju no monoklīnās uz tetragonālo [19], kā arī ar mullīta kristāliskās formas pilnveidošanos un prizmatisko „adatu” augšanu.

Elastības moduļa pieaugums keramikas paraugiem, kas saņemti no hidrotermāli sintezētiem pulveriem ir parādīts **15c.** attēlā. Kopumā, arī šiem keramikas paraugiem elastības modulis pieaug ar termiskās trieciena izturības palielināšanos 500/20 – 1000/20 °C diapazonā un ar mālu piedevu.



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

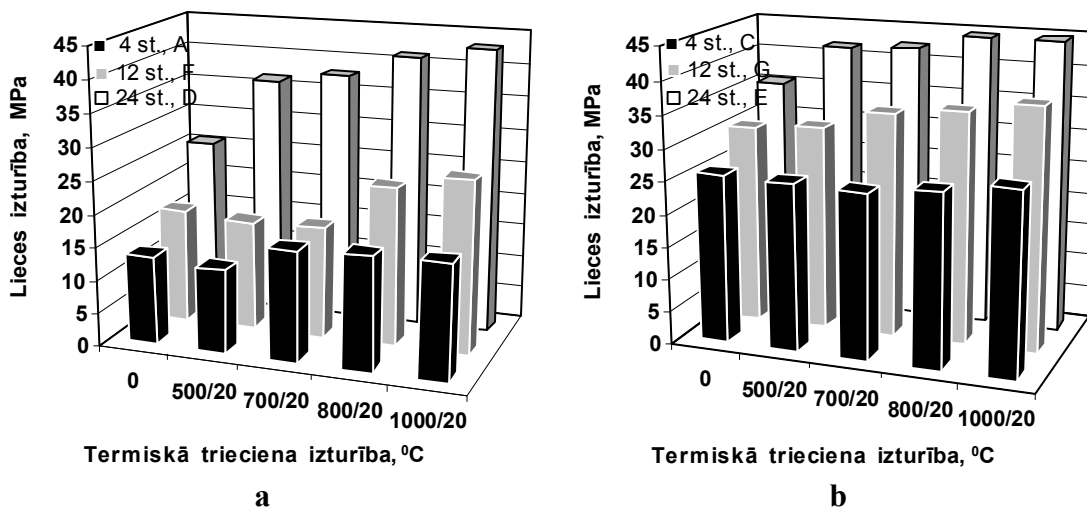
- (a) paraugi, kas saņemti no maltiem pulveriem bez mālu piedevas pie 1300 °C;
- (b) paraugi, kas saņemti no maltiem pulveriem ar mālu piedevu pie 1300 °C;
- (c) paraugi, kas saņemti no hidrotermāli sintezētiem pulveriem pie 1300 °C

Keramikas paraugu izturēšanās pret strauju uzkaršēšanu un atdzesēšanu, t.i. termisko triecienu raksturo ne tikai elastības modulis, bet arī saņemta parauga izturēšanās pret plaisāšanu/sabrukšanu [19]. Mūsu rezultātos paraugi pēc termiskās trieciena izturības pie 1000/20 °C saglabā vienlaidību paraugu tilpumā un uz virsmas. Par to liecina vienmērīga skaņas izplatīšanās caur pētāmo paraugu, nosakot eksperimentāli elastības moduli, pielietojot (Buzz - o - Sonic) iekārtu.

Keramikas paraugu lieces izturības pieaugums parāda līdzīgu 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, kuri ir saņemti no 4 stundu malta pulvera ir 15,9 MPa, kamēr - no 24 stundu malta pulvera lieces pretestība - 42,6 MPa (**16a.** att.). Tas ir saistīts ar ievērojamu vai pat pilnīgu pāreju no monoklīnās uz tetragonālo  $ZrO_2$  modifikāciju pie maksimālās termiskās trieciena izturības - 1000/20 °C.



**16. att.** Keramikas paraugu lieces izturības izmaiņas, kas saņemti pie 1300 °C atkarībā no termiskās trieciena izturības 500/20 - 1000/20 °C diapazonā:

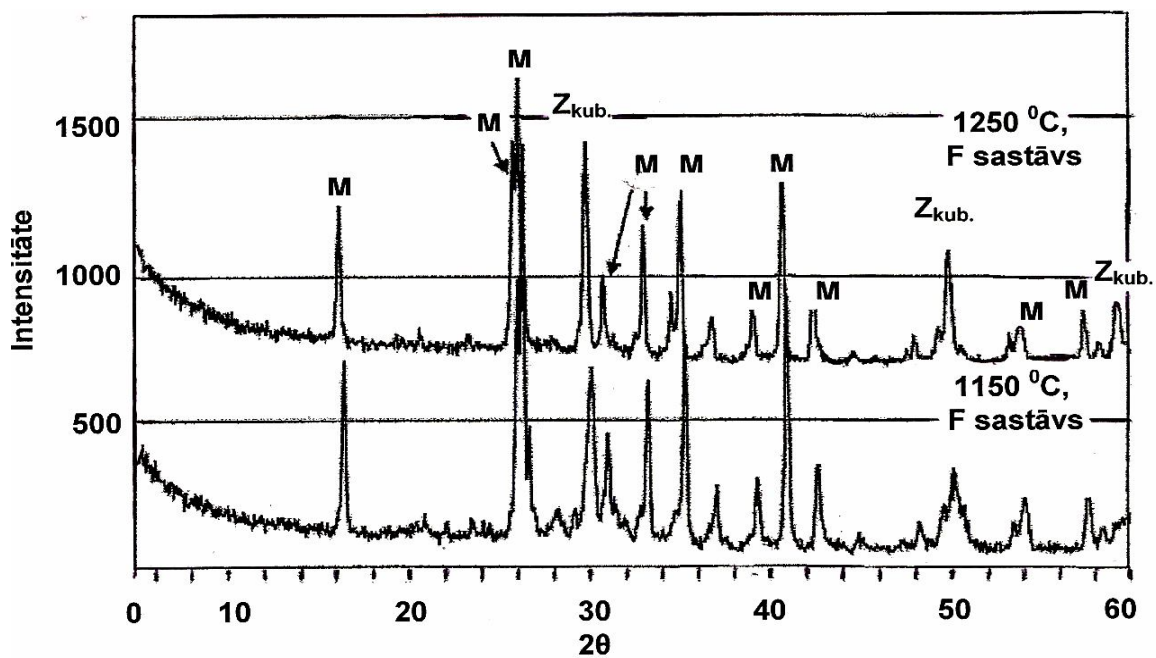
(a) bez mālu piedevas; (b) ar mālu piedevu

Keramikas paraugiem, kas saņemti no maltiem pulveriem (C,G,E sastāvi) ar mālu piedevu (**16b.** 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 saņemti no dispersāka pulvera (malts 24 stundas), salīdzinājumā ar paraugiem, kas saņemti no mazāk dispersāka pulvera (malts 4 stundas) lieces izturība pieaugums, palielinoties termiskai trieciena izturībai, ir pakāpenisks.

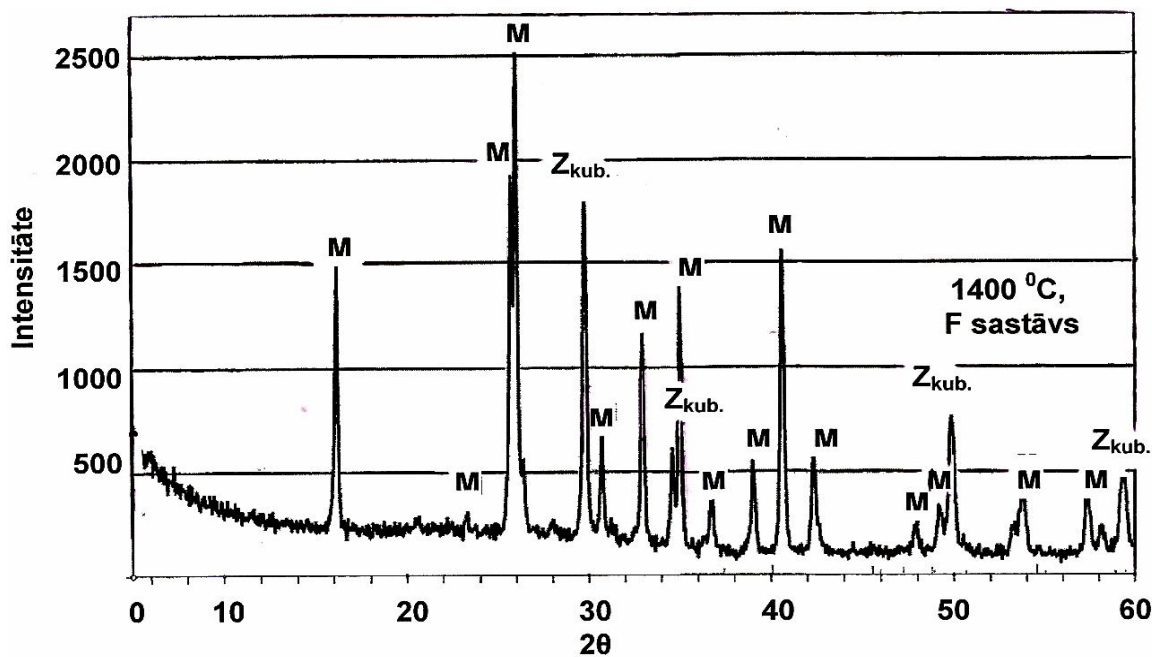
Saņemto keramikas paraugu, (**16.** att.), kas netika pakļauti termiskā trieciena izturības pārbaudēm, lieces izturība ir stipri zemāka. Piemēram, paraugiem bez mālu piedevas lieces izturība, attiecīgi, ir 13,5 - 15,9 MPa diapazonā un paraugiem ar mālu piedevu - 26,0 - 28,1 MPa intervālā, pieaugot izejas 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.

## 5. Dzirkestēžlādes plazmas saņemšanas (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 dzirkestēžlādes plazmas saņemšanu temperatūru 1150 - 1400 °C intervālā ir parādītas **17.** attēlā.



a



b

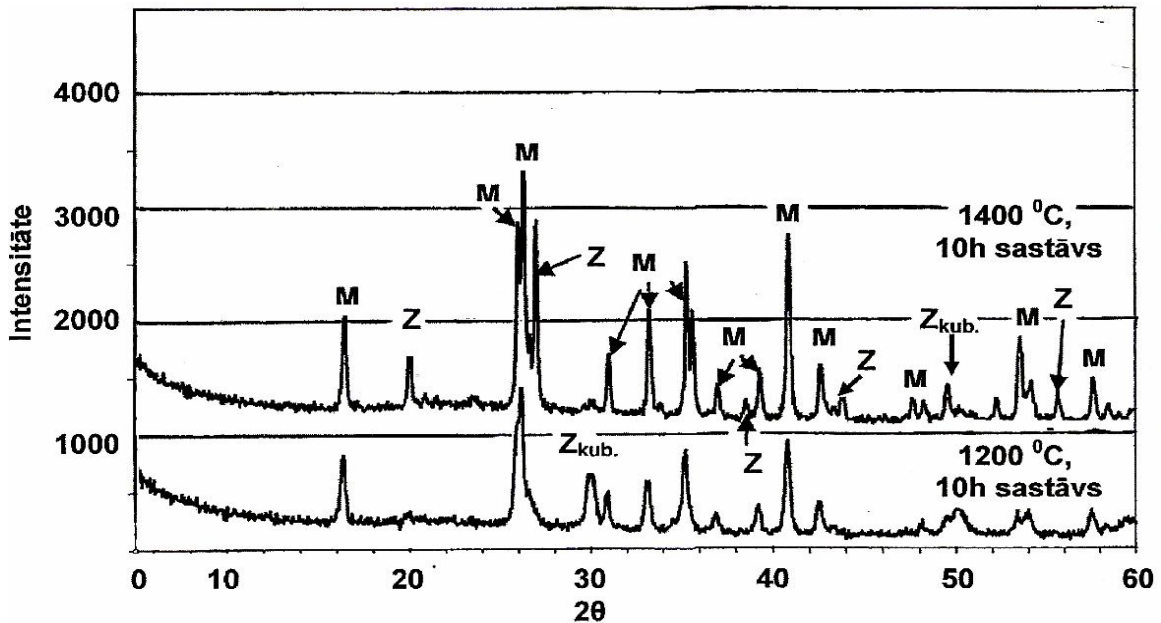
17. att. Ar dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanu sablīvēto keramikas parauga (F sastāvs) rentgenogrammas:  
**(a)** saķepināti 1150 - 1250 °C intervālā; **(b)** saķepināti 1400 °C temperatūrā.  
 Apz.: M - mullīts ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ),  $Z_{\text{kub.}}$  - kubiskā  $\text{ZrO}_2$  cietais šķīdums

Kā redzams no 17. attēlā parādītām rentgenogrammām, mullīta kristāliskās fāzes un kubiskā  $\text{ZrO}_2$  cietā šķīduma veidošanās intensificējas maksimālās temperatūrās 1150 - 1400 °C. Ne vien saķepināšanas tehnoloģijas izmaiņas, bet arī  $\text{Y}_2\text{O}_3$  piedevu klātbūtne dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanas procesā sekmē paraugos gan intensīvu mullīta veidošanos, gan kubiskā  $\text{ZrO}_2$  cieto šķīdumu veidošanos aktīvo daļiņu difūzijas rezultātā.

Kā norādīts darbā [6], pāreja no tetragonālā  $ZrO_2$  uz kubisko  $ZrO_2$  formu pie atmosfēras spiediena un piedevu ( $MgO$ ,  $CaO$ ,  $Y_2O_3$  u.c.) klātienē notiek temperatūrā ap  $2100^\circ C$ . Acīmredzot, 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 (18. att.) kristalizējas arī  $ZrSiO_4$ , kura difrakcijas intensitāte šajās temperatūrās pieaug, it sevišķi  $1400^\circ C$  temperatūrā.

Cirkona fāzes veidošanās saistāma ar nestehiometriskā mullīta sadalīšanos, veidojoties  $SiO_2$ , kas dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanas procesā reaģē ar  $ZrO_2$  [13].

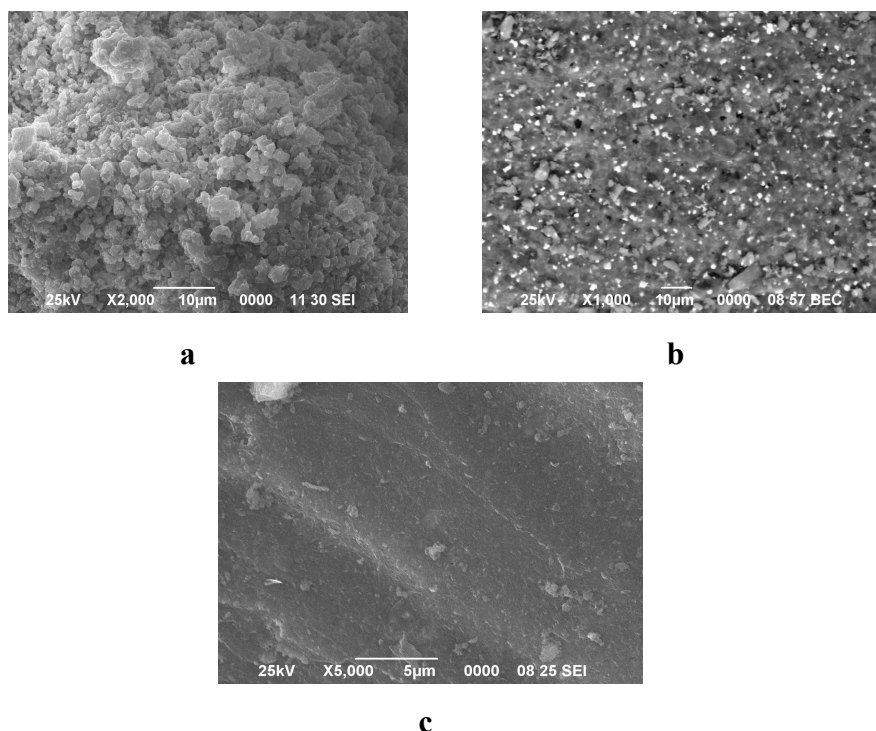


**18. att.** Ar dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanu sablīvēto no hidrotermāli sintezēto pulveru temperatūru  $1200 - 1400^\circ C$  intervālā keramikas paraugu (10h sastāvs) rentgenogrammas. Apz.: M - mullīts ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ),  $Z_{kub.}$  - kubiskā  $ZrO_2$  cietais šķīdums, Z - cirkons ( $ZrSiO_4$ )

19. attēlā ir parādītas salīdzinošas keramikas paraugu, kas saķepināti tradicionāli un ar dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanu, SEM mikrostruktūras.

Ar dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanu sablīvēto keramikas paraugu mikrostruktūra ir sīkgraudaina (19b. att.), vienmērīga, blīva un kristāliska. Tā sastāv no sīkkristāliskiem mullīta kristāliem ar izmēriem  $1 - 2 \mu m$  un vienmērīgi izkliedēto kubiskā  $ZrO_2$  cietā šķīduma fāzi. Tradicionāli saķepinātā keramikas parauga mikrostruktūra (19a. att.) parāda labi izveidotus mullīta kristālus, kuru izmēri ir  $5 - 6 \mu m$  robežās.

Keramikas parauga mikrostruktūra (19c. att.), kas ir sablīvēts no hidrotermāli sintezēta pulvera ir vienmērīga, blīva, līdzīga amorfai, veidota no ksenomorfiem mullīta kristāliem un ar vienmērīgi izkliedētām kubiskā  $ZrO_2$  cietā šķīduma kristāliskām daļiņām mullīta matricā.

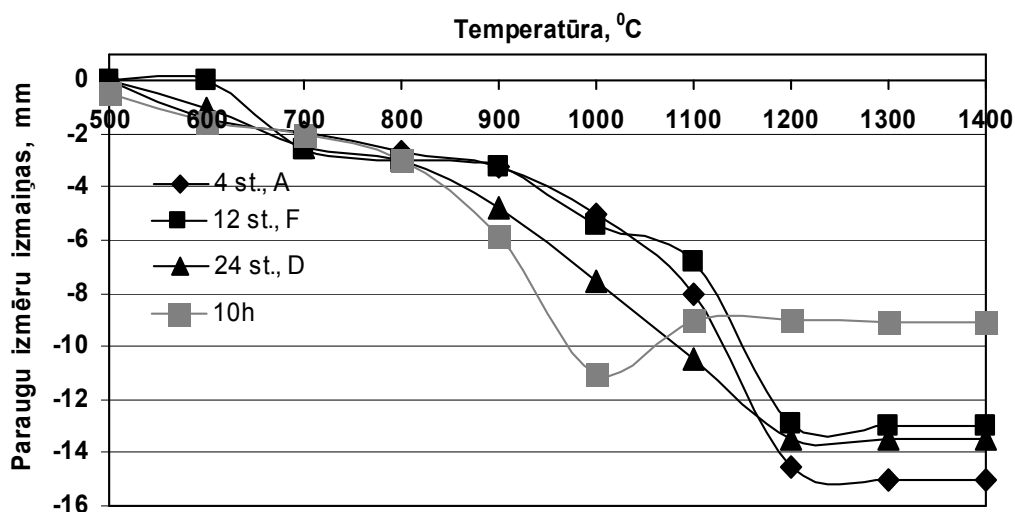


**19. att.** Keramikas paraugu SEM mikrostruktūras:

- (a) saķepināts tradicionāli pie 1300 °C no malta pulvera;
- (b) sablīvēts ar dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanu pie 1250 °C no malta pulvera;
- (c) sablīvēts ar dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanu pie 1250 °C no hidrotermāli sintezēta pulvera (10h). Mullīta kristāli (tumšā fāze), korunda kristāli (pelēka fāze) un kubiskā ZrO<sub>2</sub> fāze (balti graudi)

Paraugu izmēru izmaiņas, kas sablīvēti ar dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanu no maltiem un hidrotermāli sintezētiem pulveriem temperatūru 500 - 1200 °C intervālā ir parādītas 20. attēlā.

Keramikas paraugu izmēru izmaiņas dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanas laikā intensificējas, sākot ar 500 °C, un strauji pieaug temperatūru 900 - 1200 °C intervālā.



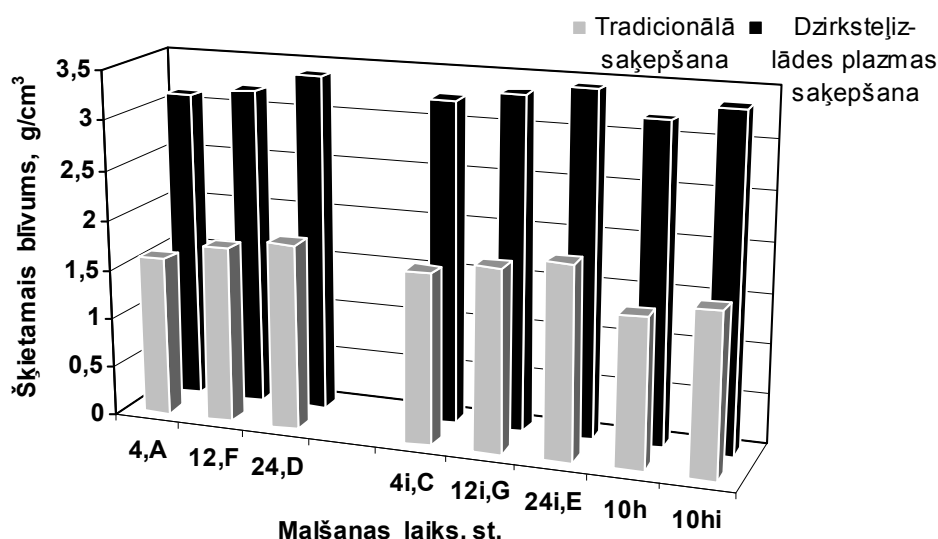
**20. att.** Ar dzirksteļizlādes plazmu sablīvēto no maltiem un hidrotermāli sintezētiem pulveriem temperatūru 500 - 1200 °C intervālā keramikas paraugu izmēru izmaiņas

Keramikas paraugu izmēru izmaiņas, kas sablīvēti no maltiem pulveriem ir līdzīgas, izņemot keramikas paraugu, kas ir sablīvēts no 24 stundu malta pulvera (**D** sastāvs). Tam izmēru izmaiņas sablīvēšanās procesā līdz 1200 °C temperatūrai ir straujākās nekā paraugiem, kas sablīvēti 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. **19b.** att.) veidojas blīva mullīta - ZrO<sub>2</sub> 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 aglomerēšanas process. Augstākās temperatūrās 1100 - 1400 °C paraugu sablīvēšanās vairs nemainās.

Keramikas paraugu salīdzinošas šķietamo blīvumu izmaiņas, kas saķepināti tradicionāli un ar dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanu atkarībā no izejas pulveru malšanas laika un no hidrotermāli sintezētiem pulveriem, ir parādītas **21.** attēlā.

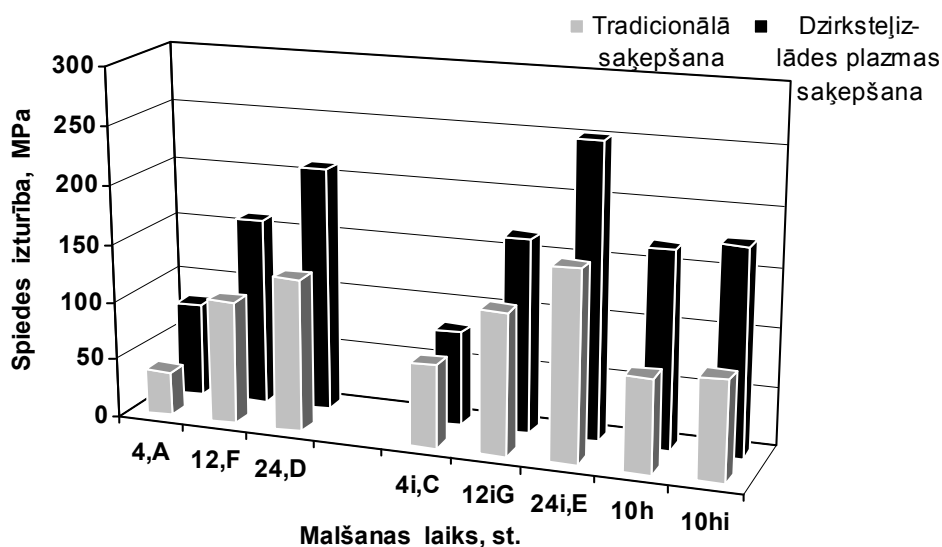


**21. att.** Ar dzirksteļizlādes plazmu pie 1250 °C un tradicionāli saķepināto pie 1300 °C no maltiem un hidrotermāli sintezētiem pulveriem keramikas paraugu šķietamā blīvuma izmaiņas. Apz.: i - illīta mālu piedeva

Šķietamais blīvums dažādi saķepinātiem paraugiem ir stipri atšķirīgs. Ar dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanu sablīvēto keramikas paraugu šķietamais blīvums ir 3,12 - 3,45 g/cm<sup>3</sup> diapazonā. Tradicionāli un ar dzirksteļizlādes plazmu saķepināto 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 saķepinātas keramikas šķietamais blīvums ir mazāks (1,51 g/cm<sup>3</sup>), salīdzinot ar paraugu šķietamo blīvumu, kas sablīvēti no malta pulvera - (**E** sastāvs - 1,87 g/cm<sup>3</sup>) bez mālu piedevas.

Mullīta - ZrO<sub>2</sub> keramikas paraugu spiedes izturības izmaiņas atkarībā no pulveru dispersitātes un saķepināšanas veidiem ir parādītas **22.** attēlā.



**22. 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 (**22.** 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 ZrO<sub>2</sub> cieta šķīduma kristāliski graudi (sk. **19b.** 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.

## SECINĀJUMI

- Darbā ir veikta mullīta-ZrO<sub>2</sub> 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 - ZrO<sub>2</sub> 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;
- 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 ir 500 - 700 nm diapazonā. Kristālitu izmēri pulveru sastāvos bez mālu piedevas ir 73 - 90 nm, bet sastāvos ar māliem - 72,5 - 85,5 nm diapazonā;

- 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;
- mullīta -  $ZrO_2(Y_2O_3)$  keramikas materiālos, kas saņemti tradicionāli no maltiem pulveriem maksimālo temperatūru 1200 - 1500 °C diapazonā veidojas kristāliskās fāzes: mullīts, korunds, tetragonālais  $ZrO_2$ . Keramikas paraugos, kas saņemti no hidrotermāli sintezētiem pulveriem mullīta fāzes veidošanās norisinās, sākot no 1200 °C, bet 1400 °C temperatūrā veidojas cirkons  $ZrSiO_4$ ;
- izejas pulveru malšanas laika pieaugums līdz 24 stundām un mālu piedeva sekmē saņemto pie 1500 °C keramikas paraugu šķietamā blīvumā, sablīvēšanas pakāpes, spiedes izturības pieaugumu līdz, attiecīgi, 3,35 g/cm<sup>3</sup>, 99,7 % un 162,0 MPa. Keramikas paraugi, kas saņemti no hidrotermāli sintezētiem pulveriem pie 1500 °C parāda zemāku šķietamo blīvumu (2,57 g/cm<sup>3</sup>), sablīvēšanas pakāpi (84,7 %) un spiedes izturību (106,5 MPa);
- 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 termiskās trieciena izturības pārbaudes 500/20 - 1000/20 °C diapazonā raksturojami ar mazākām elastības moduļa vērtībām (30 - 82,7 GPa);
- keramikas paraugi, kas saņemti ar dzirksteļizlādes plazmas saņemšanas metodi ar vienmērīgu, blīvu, kristālisku mikrostruktūru, kas sastāv no sīkkristāliska mullīta un tajā vienmērīgi sadalītiem kubiskā  $ZrO_2$  cieto šķīdumu graudiem. Keramikas paraugiem, kas sablīvēti no hidrotermāli sintezētiem pulveriem veidojas amorfai līdzīga mikrostruktūra no ksenomorfiem mullīta kristāliem;
- 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 šķietamā blīvuma un spiedes izturības rādītājiem, attiecīgi, 3,45 g/cm<sup>3</sup> un 252,0 MPa.

## PUBLIKĀCIJU SARAKSTS

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. Хмельёв, А. Патмалниекс. Образование керамики в системе  $Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2$  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 2<sup>nd</sup> International Congress on Ceramics - Global Roadmap for Ceramics (Edited by A. Bellosi & G.N. Babini), Verona, Italiija, 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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub> - ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>. 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 - ZrO<sub>2</sub> ceramics prepared by various methods. Mat. Sci. and Eng., Osaka, Japan, 2011, pp. 1 - 4.

### KONFERENČU SARAKTS

1. G. Sedmale, L. Lindiņa, I. Apsitis, A. Hmelov, I. Sperberga. Influence of mineralizers on high - temperature phases formation. The 3<sup>rd</sup> 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 - ZrO<sub>2</sub> 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 synthesized powders. The 2<sup>nd</sup> 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 - ZrO<sub>2</sub>. 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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub> - ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) powder and their application for high - temperature ceramics. The 4<sup>th</sup> Baltic Conference on Silicate Materials, Kaunas, Lietuva: Kaunas 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 - ZrO<sub>2</sub> ceramics. The 4<sup>th</sup> Baltic Conference on Silicate Materials, Kaunas, Lietuva: Kaunas 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 11<sup>th</sup> International Conference and exhibition of the European Ceramic Society, Krakov, Poland: Auditorium Maximum of Jagiellonian university, 21 - 25 June, 2009;
9. G. Sedmale, A. Hmeļovs, I. Šperberga. Differentēti iegūtu pulveru ietekme uz mullīta - ZrO<sub>2</sub> 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 - ZrO<sub>2</sub>. 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 - ZrO<sub>2</sub> ceramics. The 51<sup>th</sup> International Conference, Riga, Latvia: 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 - ZrO<sub>2</sub> ceramics. The 3<sup>rd</sup> International Congress on Ceramics, Osaka, Japan: Osaka International Convention Centre, 14 - 18 November, 2010;
13. A. Hmelov, G. Sedmale, I. Sperberga, J. Grabis. Mullite - ZrO<sub>2</sub> ceramics prepared by various methods. The 5<sup>th</sup> Baltic Conference on Silicate Materials - BaltSilica, Riga, Latvia: RTU, 23 - 25 May, 2011.

### CITĒTĀS LITERATŪRAS SARAKSTS

1. I. Šperberga, U. Sedmalis, G. Sedmale. Silikātu un grūti kustošo savienojumu nemetālisku materiālu fizikālā ķīmija //RTU. - 2010, lpp. 170.
2. Торопов Н. А., Барзаковский В. П., Лапин В. В. Диаграммы состояния силикатных систем - двойные системы (справочник) // „Наука”. - 1969, т. 1, с. 821.

3. P. Boch, J. - C. Niepce. Ceramic materials: processes, properties and applications // Kluwer Publishers. - 2007, p. 213 - 126.
4. T. Chraska, K. Neufutt, J. P. Ctibor, P. Rohan. Fabrication of bulk nanocrystalline alumina - zirconia materials // Ceramics International. - 2008. - vol. 34. - p. 1229 - 1236.
5. 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.
6. Торопов Н. А., Барзаковский В. П., Лапин Р. В. Диаграммы состояния силикатных систем (справочник) // „Наука”. - 1979, т. 1, с. 437 - 439.
7. J. Shackelford, F. Doremot. Ceramics and glass materials: Structure, properties and processing // Materials Information Society. - 2008, p. 201.
8. F. Aldinger, V. A. Weboruss. Advanced ceramics and future materials: an introduction to structures, properties, technologies, methods // Kluwer Publishers. - 2010, p. 178 - 179.
9. 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.
10. 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.
11. 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.
12. 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.
13. 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.
14. S. Hartmut, S. Komarneni. Mullite // Technology and Engineering. - 2006, p. 509.
15. 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.
16. 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.
17. Абрамс И. А. Математическая обработка результатов измерений - лабораторный практикум // РТУ. - 1980, с. 41.
18. M. Jansone, I. Klincāre, A. Ķiploka, M. Knite, V. Novikovs. Fizikas praktikums studentiem // RTU. - 2003, лр. 6 - 8, 12 - 14.
19. 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.