

RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE
Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte
Vispārīgās ķīmijas tehnoloģijas institūts

Agnese PŪRA

Doktora studiju programmas „Materiālzinātne” doktorante

**AR ESKTRŪZIJAS METODI
FORMĒTAS TITĀNA OKSĪDU
KERAMIKAS IEGŪŠANA,
STRUKTŪRAS UN ĪPAŠĪBU PĒTĪJUMI**

Promocijas darbs

Zinātniskā vadītāja
Profesore, *Dr.sc.ing.*
L.BĒRZIŅA-CIMDIŅA

Rīga 2013

Šis darbs izstrādāts ar Eiropas Sociālā fonda atbalstu projektā „Atbalsts RTU doktora studiju īstenošanai”.

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

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



IEGULDĪJUMS TAVĀ NĀKOTNĒ

PATEICĪBA

Vēlos pateikties promocijas darba vadītājai profesorei Līgai Bērziņa-Cimdiņai par pieņemšanu Rūdolfā Cimdiņa Rīgas Biomateriālu inovāciju un attīstības centra jaukajā kolektīvā, par atbalstu promocijas darba izstrādē, kā arī doto iespēju gūt jaunu pieredzi un kontaktus starptautiskajās konferencēs.

Neizmērojami liels paldies Jānim Ločam par motivēšanu, idejām, padomiem un diskusijām eksperimentālo darbu veikšanā un rezultātu apstrādē. Paldies „titāniešu komandai” – Indulim Freimanim, Jānim Gintautam, Jānim Barloti, Valdim Teterim un Jurim Šicam par dalību TiO₂ keramikas paraugu izstrādē un to pētīšanā. Paldies Kristapam Rubenim par veselīgu kritiku, padomiem un diskusijām!

Tāpat vēlos pateikties Mārai Lērumai par veltīto laiku patenta gatavošanā un konsultēšanu, izvērtējot promocijas darba eksperimentālos rezultātus.

Protams, paldies VĶTI kolektīvam par pozitīvām emocijām un palīdzību šo gadu laikā.

Vissirsnīgākais paldies manai ģimenei un draugiem par pacietību, līdzās būšanu un ticību.

SATURS

ANOTĀCIJA	8
ANNOTATION	9
IEVADS	10
DARBA MĒRĶIS UN UZDEVUMI	10
DARBA ZINĀTNISKĀ NOZĪME UN NOVITĀTE	11
DARBA PRAKTISKĀ NOZĪME.....	11
AIZSTĀVAMĀS TĒZES.....	11
LITERATŪRAS APSKATS	13
1.TiO ₂ RAKSTUROJUMS	13
1.1. TiO ₂ struktūras un īpašības	13
1.2. TiO ₂ fāžu pāreju ietekmējošie faktori	15
1.3. Temperatūras ietekme uz TiO ₂ mikrostruktūru un saķepšanu	16
1.4. TiO ₂ nestehiometrija	19
1.4.1. Nestehiometrisku oksīdu veidošanās	19
1.4.2. TiO ₂ fāžu nestehiometrijas veidošanās	20
1.4.3. Bīdes plaknes. Magnelli fāzes.....	22
1.4.4. Punktveida defekti.....	25
1.5. Titāna oksīdu saturošas keramikas izmantošana.....	26
2. TiO ₂ KERAMIKAS ELEKTRISKĀS UN TERMOELEKTRISKĀS ĪPAŠĪBAS.....	27
2.1. Elektrovadītspējas mehānisms pusvadītājos.....	27
2.2. Dažādu faktoru ietekme uz TiO ₂ keramikas elektrovadītspēju	28
2.3. Termoelektriskais efekts reducētai TiO ₂ keramikai	32
3. KERAMIKAS IZSTRĀDĀJUMU SAGATAVOŠANAS PAMATPROCESI	35
3.1. Keramikas izstrādājumu sagatavošanas tehnoloģiskā shēma	35
3.2. Izejvielu apstrāde	36
3.3. Masas mīcīšana un maisīšana	37
3.4. Ūdens un piedevu nozīme keramikas masas sagatavošanā.....	37
3.4.1. Ūdens	37
3.4.2. Piedevu klasifikācija un to raksturojums	39
3.5. Masas plastiskums un tā noteikšanas metodes.....	40
3.5.1. Plastiskumu ietekmējošie faktori.....	41

3.5.2. Plastiskuma noteikšanas metodes	41
3.6. Keramikas izstrādājumu formēšana ar ekstrūzijas metodi	42
3.7. Žāvēšana	44
3.8. Termiskā apstrāde	44
EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA	47
4. IZMANTOTIE MATERIĀLI UN APRĪKOJUMS	47
4.1. Materiāli	47
4.2. Izmantotais aprīkojums	47
5. TiO₂ KERAMIKAS PARAUGU IZGATAVOŠANA	49
5.1. Paraugu iegūšanas tehnoloģiskā shēma.....	49
5.1.1. Izejvielu raksturojums	50
5.1.2. Izejvielu dozēšana.....	51
5.1.3. Šlikera pagatavošana.....	51
5.1.4. Masas sagatavošana	53
5.1.5. Masas nogatavināšana un plastiskuma noteikšana	54
5.1.6. Ekstrūzija	55
5.1.7. Žāvēšana	57
5.1.8. Termiskā apstrāde gaisa vidē.....	58
5.1.9. Termiskā apstrāde vakuuma apstākļos	60
5.1.10. Nekvalitatīvo paraugu malšana skrejdzirnavās	61
5.1.11. Maluma sijāšana.....	61
5.1.12. Izsijātā pulvera malšana planetārajās bumbu dzirnavās	61
5.2. Ekstrūzijas masas sastāvu izvēles principi	61
6. PARAUGU BLĪVUMU, SARUKUMA UN PORAINĪBAS NOTEIKŠANA.....	62
7. TiO₂ KERAMIKAS PARAUGU MEHĀNISKĀS ĪPAŠĪBAS	64
8. ANALĪZES METODES.....	64
8.1. Diferenciāli termiskā analīze (DTA).....	64
8.2. Augsttemperatūras mikroskopija (ATM)	64
8.3. Rentgenstaru difrakcijas metode (XRD).....	65
8.4. Furjē transformāciju infrasarkanā spektroskopija (FT-IR).....	65
8.5. Raman spektroskopija	66
8.6. Lauku emisijas skenējošā elektronu mikroskopija (SEM)	66

9. TiO₂ KERAMIKAS PARAUGU SAGATAVOŠANA, ELEKTRISKĀS PRETESTĪBAS UN TERMOELEKTRISKO ĪPAŠĪBU NOTEIKŠANA.....	67
9.1. TiO _{2-x} keramikas paraugu sagatavošana	67
9.2. Elektrisko un termoelektrisko īpašību noteikšana un aprēķināšana	68
9.2.1. TiO ₂ keramikas paraugu elektriskās pretestības un termo EDS noteikšana	68
9.2.2. Vadāmības tipa noteikšana	70
9.2.3. Aktivācijas enerģijas aprēķināšana pusvadītāju materiāliem	70
10. EKSPERIMENTĀLAIS PLĀNS.....	72
REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS.....	74
11. EKSTRŪZIJAS MASAS UN EKSTRUDETO PARAUGU RAKSTUROJUMS.....	74
11.1. Eksperimentālie masu sastāvi un to ietekme uz plastiskumu, ekstrūzijas procesa parametriem un paraugu blīvumu	74
11.2. Ekstrudēto paraugu žūšanas dinamika	81
11.3. Ekstrudēto paraugu kvalitātes vērtējumu tabula pēc ekstrūzijas un žūšanas.....	83
12. EKSTRUDETO TiO₂ PARAUGU TERMISKĀ APSTRĀDE	84
12.1. Ekstrudēto TiO ₂ paraugu termiskās apstrādes režīmu izstrādāšana.....	84
12.1.1. Diferenciāli termiskā analīze (DTA).....	84
12.1.2. Augsttemperatūras mikroskopija (ATM)	85
12.1.3. Rentgenstaru difrakcijas metode (XRD)	86
12.1.4. Termiskās apstrādes režīmi	87
12.2. TiO ₂ un TiO _{2-x} keramikas paraugu krāsas un virsmas raksturojums atkarībā no termiskās apstrādes parametriem	88
12.3. Termiskās apstrādes ietekme uz TiO ₂ keramikas mikrostrukturā morfoloģiju ...	89
12.3.1. Vienpakāpes termiskā apstrāde gaisā.....	89
12.3.2. Divpakāpju termiskā apstrāde gaisā	91
12.3.3. Atkārtota termiskā apstrāde gaisā	92
12.3.4. Termiskā apstrāde vakuuma apstākļos	94
12.3.5. Keramikas paraugu mikrostrukturā nehomogenitāte šķērsgriezumā atkarībā no temperatūras	95
12.3.6. Keramikas paraugu mikrostrukturā nehomogenitāte garenvirzienā pēc termiskās apstrādes.....	97
12.4. Termiskās apstrādes ietekme uz TiO ₂ keramikas paraugu relatīvo blīvumu un porainību	98

12.4.1. Vienpakāpes termiskā apstrāde	98
12.4.2. Divpakāpju termiskā apstrāde.....	100
12.4.3. Divkāršā termiskā apstrāde	101
12.4.4. Termiskās apstrāde vakuuma apstākļos	103
12.4.5. Keramikas paraugu malas un vidusdaļas relatīvais blīvums atkarībā no temperatūras	104
12.5. Temperatūras ietekme uz paraugu lineāro sarukumu	105
12.6. Termiskās apstrādes ietekme uz keramikas paraugu mehāniskajām īpašībām ...	107
12.7. Fāžu sastāva un struktūras analīze.....	110
12.7.1. TiO ₂ keramikas paraugu rentgendifrakcijas analīze pēc termiskās apstrādes gaisa vidē	110
12.7.2. TiO _{2-x} keramikas paraugu rentgendifrakcijas analīze pēc papildus termiskās apstrādes vakuuma apstākļos.....	111
12.7.3. TiO ₂ un TiO _{2-x} keramikas paraugu FT-IR spektroskopijas analīze pēc termiskās apstrādes gaisa vidē un vakuumā.....	113
12.7.4. TiO _{2-x} keramikas paraugu Raman spektroskopijas analīze pēc termiskās apstrādes gaisa vidē un papildus vakuumā.....	114
13. GAISA VIDĒ UN VAKUUMAPSTĀKĻOS APSTRĀDĀTA TiO₂ KERAMIKAS ELEKSTRISKĀS UN TERMOELEKTRISKĀS ĪPAŠĪBAS	116
13.1. TiO ₂ keramikas elektriskā vadītspēja pēc termiskās apstrādes gaisa vidē	116
13.2. TiO _{2-x} keramikas elektrovadāmība, Zēbeka koeficients un jaudas faktors pēc papildus termiskās apstrādes vakuuma apstākļos.....	116
SECINĀJUMI	126
PUBLIKĀCIJU SARAKSTS.....	127
Publikācijas zinātniskajos žurnālos	127
Raksti pilna teksta konferenču rakstu krājumos.....	127
Patents	128
Tēzes konferencēs.....	128
IZMANTOTĀ LITERATŪRA.....	130
Pielikums	140

ANOTĀCIJA

TITĀNA DIOKSĪDS, PIEDEVAS, EKSTRŪZIJA, TERMISKĀ ASPTRĀDE, ELEKTRISKĀS UN TEMROELEKTRISKĀS ĪPAŠĪBAS

Promocijas darbs veltīts elektrovadošas TiO_{2-x} keramikas iegūšanai un tās īpašību pētīšanai atkarībā no tehnoloģiskajiem procesiem.

Literatūras apskatā raksturotas TiO_2 īpašības atkarībā no dažādiem parametriem, detalizēti pētīt nestehiometrijas veidošanos un tās ietekmi uz elektriskajām īpašībām. Kā arī vienā no nodaļām aplūkots ekstrūzijas process un to ietekmējošie tehnoloģiskie faktori.

Eksperimentālā darba pirmajā daļā aprakstīta optimāla ekstrūzijas masu sastāvu izveide, izmantojot TiO_2 anatāza pulveri, piedevas (saistvielu, eļļu) un ūdeni. Kā arī veikta nekvalitatīvu produktu reciklēšana – tādā veidā izstrādājot bezatlikumu tehnoloģiju TiO_2 keramikas izgatavošanā. Otrajā daļā izstrādāti termiskās apstrādes režīmi, ņemot vērā piedevu sadalīšanās temperatūras diapazonu, kristālisko struktūru maiņu no anatāza uz rutilu, kā arī keramikas saķepināšanas intervālu. Mainot termiskās apstrādes režīmus, iespējams iegūt mikrostruktūru ar dažādu graudu izmēriem un relatīvo blīvumu. Trešajā daļā pētītas elektriskās un termoelektriskās īpašības pēc TiO_2 keramikas papildus apstrādes vakuuma apstākļos. Eksperimentālie rezultāti pierāda, ka mainot termiskās apstrādes parametrus, iespējams prognozēt potenciālo materiāla pielietojumu – kā elektrodu vai termoelektrisku materiālu.

ANNOTATION

TITANIUM DIOXIDE, ADDITIVES, EXTRUSION, THERMAL TREATMENT, ELECTRIC PROPERTIES, THERMOELECTRIC PROPERTIES

In this work obtaining of electroconductive TiO_{2-x} ceramics and the dependence of properties of these ceramics on technological processes is researched.

The dependence of properties of TiO_2 on various parameters, particularly the formation of non-stoichiometry TiO_2 and its impact on electric properties of the ceramic, is discussed in literature review. One chapter of review of literature is dedicated to technology of extrusion process.

In the first section of experimental part the development of optimal extrusion mass compositions is described. The extrusion mass contains TiO_2 (anatase) powder, additives (binder, oil) and water. Low-quality products are recycled – waste-free manufacture of TiO_2 ceramics has been developed. In the second section of experimental part thermal treatment conditions are researched, taking into account the temperatures at which additives are degraded, the temperature at which anatase phase converts to rutile phase and the sintering temperature interval. By changing the thermal treatment conditions it is possible to obtain ceramics with various grain sizes and relative density. In the third section of experimental part research the electric and thermoelectric properties of TiO_2 ceramics after additional thermal treatment in vacuum conditions are presented. It was ascertained, that by changing the thermal treatment parameters it is possible to predict the application of obtained materials as materials for electrodes or thermoelectric materials.

IEVADS

TiO₂ keramika ir viena no visvairāk pētītajiem metāla oksīdu materiāliem, jo tai piemīt virkne priekšrocību – tās fizikālās un ķīmiskās īpašības mainās atkarībā no izgatavošanas un apstrādes tehnoloģijām, līdz ar to – tās pielietojums iespējams dažādās nozarēs. TiO₂ keramiku pārsvarā izmanto elektronikā, enerģētikā, būvniecībā un medicīnā.

Tehniskās keramikas rūpniecībā ekstrūzija ir plaši pielietota materiālu formēšanas metode, kuras priekšrocības var tikt izmantotas materiālu iegūšanai jauniem pielietojumiem.

Lai iegūtu elektrovadošu TiO₂ keramiku, to reducē termiskās apstrādes laikā ūdeņraža vidē, kas ir dārgs un sarežģīts process, taču elektrovadošai keramikai nepieciešamās īpašības iespējams iegūt arī veicot termisko apstrādi vakuuma apstākļos.

Zinātniskajā literatūrā aprakstīta TiO₂ keramika, kas iegūta ar presēšanas paņēmieni (tabletes) vai TiO₂ plānās kārtiņas ar sola-gēla vai uzputināšanas metodi. Tā kā nav iegūta informācija par nestehiometriskas TiO₂ keramikas iegūšanu ar ekstrūzijas tehnoloģiju, tad literatūras apskatā pētīta ekstrūzijas masas sagatavošanas principi un tehnoloģija, ekstrūzijas tehnoloģija un keramisko materiālu termiskā apstrāde.

Apkopojot literatūras datus un veicot eksperimentus, secināts, ka, mainot TiO₂ apstrādes apstākļus, iespējams iegūt keramiku ar prognozējamām īpašībām, kas būtu vajadzīgas konkrētam pielietojumam. Izstrādātās keramikas perspektīvie iespējamie pielietojumi – ķīmiski pasīvie elektrodu materiāli un termoelektriskie materiāli.

DARBA MĒRĶIS UN UZDEVUMI

Promocijas darba mērķis - izstrādāt optimālu ekstrūzijas masas sastāva un termiskās apstrādes tehnoloģisko procesu un parametru kopu elektrovadošas nestehiometriskas TiO_{2-x} tehniskās keramikas iegūšanai.

Atbilstoši darba mērķim izvirzīti sekojoši uzdevumi:

1. Izstrādāt ekstrūzijas masas sastāvu sekmīga ekstrūzijas procesa norisei un bezdefekta ekstrudātu izgatavošanai;
2. Izstrādāt tehnoloģisko procesu ražošanas atlikumu atgriešanai keramikas masas izveidošanā;
3. Noteikt masas plastiskumu atkarībā no tās sastāva;
4. Noskaidrot masas sastāva ietekmi uz ekstrūzijas procesu un ekstrudāta relatīvo blīvumu;

5. Optimizēt termiskās apstrādes režīmus (gaisa vidē un vakuuma apstākļos), novērtēt to ietekmi uz keramikas fāžu sastāvu, mikrostruktūru, porainību, sarukumu un mehāniskajām īpašībām;
6. Pēc termiskās apstrādes vakuuma apstākļos noteikt keramikas paraugu elektrisko pretestību un termoelektriskās īpašības;
7. Izvērtēt iegūto keramisko paraugu pielietojuma iespējas elektrodu un termoelektrisku materiālu izgatavošanai.

DARBA ZINĀTNISKĀ NOZĪME UN NOVITĀTE

Veikti sistemātiski pētījumi ekstrūzijas masas sastāva, ekstrūzijas parametru un ekstrudāta kvalitātes kopsakarību noteikšanai.

Noteiktas ekstrudātu termiskās apstrādes parametru un iegūtās keramikas struktūras, morfoloģijas, fizikālo, elektrisko un termoelektrisko īpašību kopsakarības.

Noskaidrots, ka ar ekstrūzijas tehnoloģiju formētiem TiO_2 paraugiem, kuri termiski apstrādāti gaisa vidē (1100 - 1400 °C) un papildus vakuumā (1250 °C), konstatēta $\text{TiO}_{1.95}$ kristāliskās fāzes klātbūtne.

DARBA PRAKTISKĀ NOZĪME

Izstrādāta tehnoloģisko procesu un parametru kopa ekstrūzijas masas sastāva iegūšanai. Atkarība no TiO_2 keramikas pielietojuma, izstrādāti termiskās apstrādes režīmi elektrodmateriāla vai termoelektriska materiāla iegūšanai.

AIZSTĀVAMĀS TĒZES

1. Izstrādājot oriģinālu ekstrūzijas masas sagatavošanas tehnoloģiju un masas sastāvu - TiO_2 anatāza saturs 77.3-79.2 masas %, ūdens 19-20.9 masas % un piedevas 1.8 masas % - ekstrūzijas procesā ekstrudātam ir iespējams iegūt TiO_2 anatāza pulveru daļiņu pakojumu pārsniedzot 50 tilpuma procentus, kas nodrošina ekstrudāta sarukumu žāvēšanas laikā mazāku par 1.5 %. Aizstāvēts ar patentu.

2. TiO_2 ekstrudātu termiskās apstrādes apstākļi (gaisa vidē, ar sekojošu apstrādi vakuumā) nosaka elektrovadošas, nestehiometriskas TiO_2 tehniskās keramikas īpašības, ko izraisa skābekļa vakanču veidošanās TiO_2 kristālrežģī un Ti^{4+} reducēšanās uz Ti^{3+} , nodrošinot n-tipa vadāmību, attiecīgi termoelektrisku vai elektrodu materiālu pielietojumam.

3. Augstākie termoelektriskie jaudas faktori iegūti TiO_2 ekstrudātiem, kuri termiski apstrādāti gaisa vidē 1100-1200 °C un papildus vakuumā 1250 °C, ko nosaka to relatīvi

zemais blīvums, augstais Zēbeka koeficients un elektrovadītspēja. Elektrodu materiālu pielietojumam TiO₂ ekstrudāti termiski apstrādāti gaisa vidē 1300-1400 °C un papildus vakuumā 1250 °C, šādi termiskās apstrādes apstākļi nodrošina zemu īpatnējo pretestību un relatīvi augstu blīvumu eksperimentāli iegūtajai keramikai.

LITERATŪRAS APSKATS

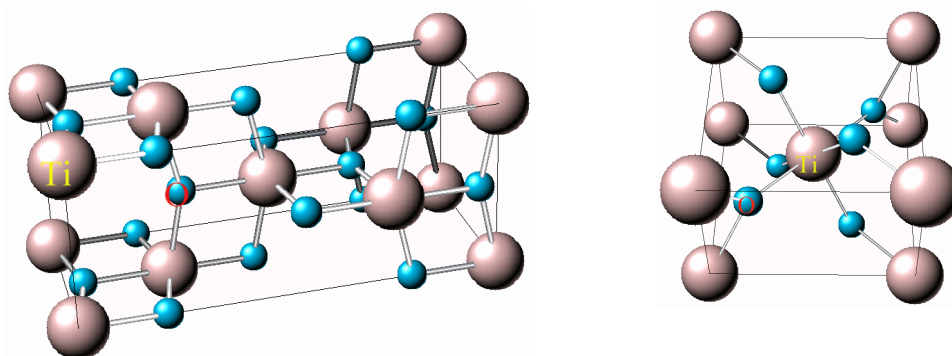
1. TiO₂ RAKSTUROJUMS

1.1. TiO₂ struktūras un īpašības

Dabā titāna dioksīds sastopams trīs polimorfajās modifikācijās: anatāzs, rutilis un brukīts. Anatāzam un rutilam piemīt tetragonāla struktūra, bet brukītam – ortorombiska. Mākslīgi iegūtas arī citas modifikācijas, piemēram, TiO₂ ar kotunnīta struktūru, kurš ir cietākais no visiem līdz šim zināmajiem oksīdu materiāliem [1].

Brokīta iegūšana ir sarežģīta, tāpēc rūpnieciski nozīmīgas ir tikai anatāza un rutila kristāliskās modifikācijas. Rūpnieciski TiO₂ iegūst pēc hlorīda vai sulfīda metodes no TiO₂ rūdām, galvenokārt ilmenīta un leikoksēna. Pateicoties TiO₂ piemītošajām gaismas laušanas un izkliedes īpašībām, ķīmiskajai stabilitātei un netoksicitātei, to galvenokārt izmanto kā balto pigmentu - 2003. gadā pasaulē saražots vairāk nekā 4.2×10^6 t TiO₂ baltā pigmenta [2].

Rutilis ir visizplatītākā modifikācijas forma, bet anatāzs – retākā. Anatāzs apkārtējas vides un spiediena ietekmē ir ar zemāku blīvumu un mazāk stabils, bet rutilis blīvāks un stabilāks [3]. Virs 700 °C notiek strauja monotropiska pāreja no TiO₂ anatāza kristāliskās modifikācijas – rutilā. Pārejas temperatūra atkarīga no dažādiem faktoriem, piemēram, piemaisījumiem, kristalītu izmēra, parauga vēstures u.c. [4]. Brukīts ir svarīgākā augstspiediena polimorfā forma [5]. TiO₂ anatāza un rutila modifikāciju kristāliskā sistēma redzama 1. attēlā.



1.att. Anatāza un rutila kristāla struktūra [6]

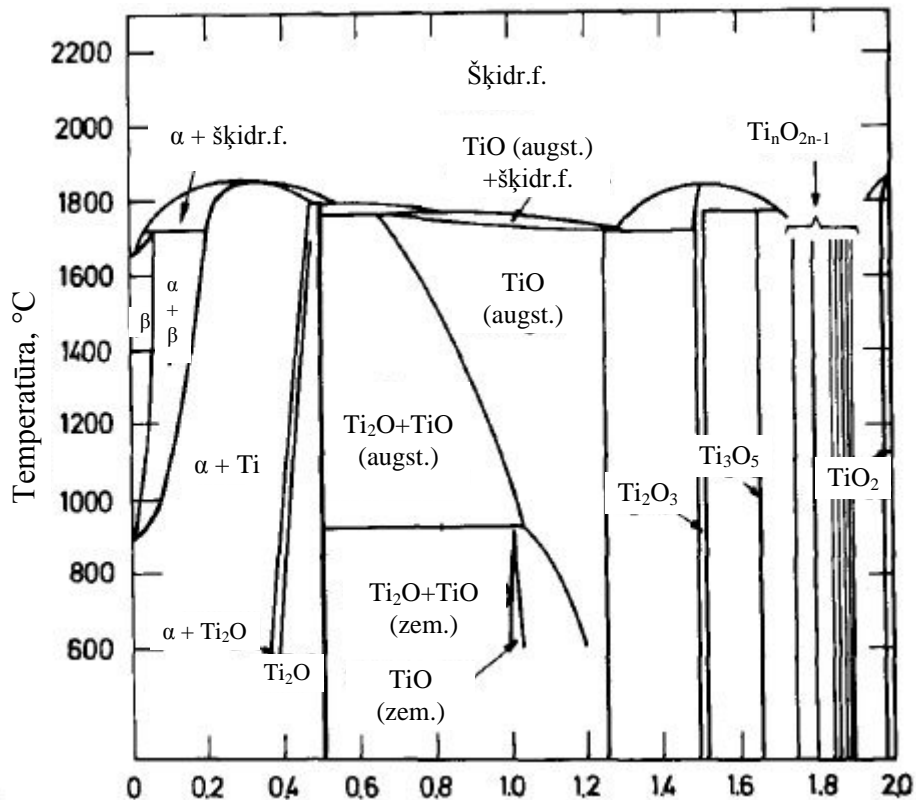
1. tabulā apkopotas svarīgākās rutila un anatāza īpašības.

Rutila un anatāza raksturojums

Īpašības	Anatāzs	Rutils
Kristālu struktūra	tetragonāla	tetragonāla
Atomu vienības šūnā (Z)	4	2
Režģa parametri (nm)	a=0.3785; c=0.9514	a=0.4594; c=0.29589
Vienības tilpums (nm ³) ^a	0.1363	0.0624
Blīvums (g/cm ³)	3.894 – 3.895	4.23-4.27
Aprēķinātais aizliegtās zonas platums (eV)/(nm)	3.23-3.59/ 345.4-383.9	3.02-3.24/ 382.7-410.1
Eksperimentālais aizliegtās zonas platums (eV)/(nm)	~3.2 ~387	~3.0 ~413
Laušanas koeficients	2.54, 2.49	2.79, 2.903
Šķīdība HF skābē	šķīst	nešķīst
Šķīdība H ₂ O	nešķīst	nešķīst
Cietība (pēc Mosa skalas)	5.5-6	6-6.5
Spiedes izturība (GPa)	183	206

Modifikāciju struktūru pamatā ir TiO₆ oktaedri. Katram Ti⁴⁺ jonam blakus ir 6 O²⁻ joni, bet katram O²⁻ jonam blakus ir 3 Ti⁴⁺ [12]. TiO₆ oktaedri rutila, anatāza un brukīta kristāliskajās modifikācijās atšķiras pēc formas un savstarpējā novietojuma. Piemēram, rutilā katrs no oktaedriem saistīts ar desmit citiem oktaedriem (diviem šķautnēs un astoņiem stūros), savukārt anatāzā ar astoņiem (četriem šķautnēs un četriem stūros) [5, 13]. Rutila kristālā ir blīvāks jonu pakojums, tāpēc palielinās to savstarpējais pievilkšanās spēks, kas saskan ar *Paulinga* likumiem, kad kristālu struktūra ieņem tādu stāvokli, kas būtu enerģētiski izdevīgāka.

Neskatoties uz iepriekšminēto, titāna – skābekļa fāžu diagrammā atrodamas vēl citas kristālu struktūras (skat. 2. att.).



2. att. Titāna – skābekļa fāžu diagramma [8]

Pastāv arī citas augsta spiediena TiO_2 fāzes: 1) šrilankīts (*srilankite-angļ.val*) ar ortorombisku svina oksīda tipa polimorfā struktūru, 2) kubiska fluorīta (CaF_2) tipa polimorfija, 3) pirīta (FeS_2) tipa polimorfija, 4) monoklīna badeleīta (ZrO_2) tipa polimorfija un 5) kotunīta (*Cotunnite – angļu val.*)(PbCl_2) tipa polimorfija. Bet šīs polimorfās struktūras ir maznozīmīgas un tām pagaidām nav pielietojuma [7].

1.2. TiO_2 fāžu pāreju ietekmējošie faktori

Literatūrā atrodami daudzi faktori, kas ietekmē fāžu pāreju no anatāza uz rutilu. Bet jāņem vērā, ka ne vienmēr ir tikai viena faktora ietekme, lai notiktu modifikācijas maiņa no anatāza uz rutilu. Literatūrā atrodamiem datiem par TiO_2 fāžu pārejas temperatūrām un apstākļiem ir atšķirīgi. Apskatīsim galvenos faktorus.

TiO_2 daļiņu izmērs. Mazāks sākotnējais daļiņu izmērs samazina fāžu pārejas temperatūru un fāžu pārejas temperatūras intervālu, tātad pāreja var notikt pie salīdzinoši zemākām temperatūrām, nekā, ja būtu lielākas daļiņas [14, 15]. Ja primārās daļiņas ir nanozīmēros, tad novēro ievērojamu aglomerāciju un straujāku atomu difūziju, kam ir noteicoša ietekme uz mehāniskajām īpašībām (šļūde, plastiskums) un fizikālajām īpašībām [16].

Piemaisījumi. Pāreju no anatāza fāzes uz rutila fāzi var realizēt temperatūru intervālā no 700 – 1000 °C atkarībā no kristālītu lieluma un piemaisījumu atomu daudzuma [17, 18]. Pāreja notiek, destabilizējoties savienojuma vietām anatāza kristālrežģī. Tas izraisa strauju anatāza – rutila transformācijas progresiju [11, 19].

Piemaisījumu ieviešana (legēšana) TiO₂ struktūrai aizņem nozīmīgu vietu pētniecībā. Virsmas un tilpuma legēšanu izmanto:

- lai stabilizētu rutila vai anatāza fāzes;
- lai koriģētu temperatūras ietekmi uz anatāza pāreju rutilā,
- lai modulētu optisko aizliegto zonu vai pārveidot jonu, elektronu un caurumu vadāmību ar iekšējās vakances klātbūtni.

TiO₂ legēšanu var veikt ar tādiem elementiem kā Ca, Sr, Ba, V, Fe, Cr, Zr, Ta, Nb, Mo, W un Sn, bet noteiktos gadījumos, piemēram, ar V un Cr, starpkatjonu klātbūtne tiek novērota kā funkcija no legēšanas pakāpes. Legēšanas process samazina primāro daļiņu izmērus. Heteroatomu klātbūtne uz virsmas parasti uzlabo graudu/daļiņu saaugšanu. Legēšana ar Al, Ni, Ga, Nb, Ta un W ierobežo graudu/daļiņu augšanu anatāza un rutila fāzē un aizkavē anatāza pāreju rutilā. Savukārt Mn, Fe, Cu, Zn parasti sekmē šo fāžu pāreju [20].

TiO₂ paraugu blīvums sagatavei. Fāžu pārejas kinētiku no anatāza uz rutilu var ietekmēt paraugu blīvums - paraugi ar lielāku blīvumu uzrāda zemākas pārejas temperatūras. To skaidro ar relatīvi lielu koordinācijas skaitli, salīdzinot ar zemāka blīvuma paraugiem [21].

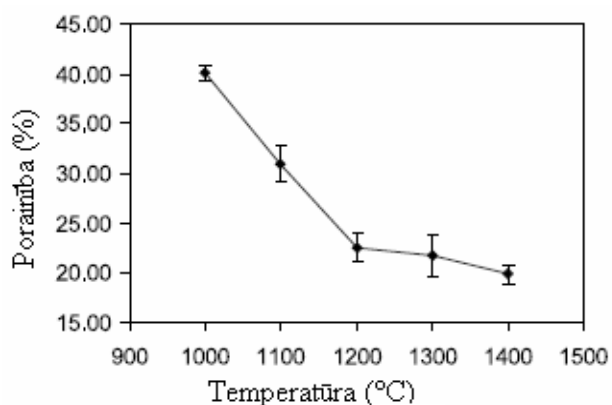
Temperatūra, temperatūras celšanas ātrums un izturēšanas laiks. Jo mazāka izmēra būs anatāza pulvera daļiņas, jo pie zemākām temperatūrām notiks pāreja uz rutila kristālisko fāzi. Ja samazina temperatūras celšanas ātrumu un palielina izturēšanas laiku, tad, iespējams, arī modifikācijas maiņa notiks pie zemākām temperatūrām nekā gadījumā, ja temperatūras celšanas ātrums būs liels. Temperatūras celšanas ātrums un izturēšanas laiks ietekmē ne tikai fāžu pāreju, bet arī mikrostruktūru [22].

1.3. Temperatūras ietekme uz TiO₂ mikrostruktūru un saķepšanu

Saķepināšanas temperatūra (pēc fāžu pārejas) ietekmē mikrostruktūru - graudu, poru un defektu veidošanos. Manipulējot ar apdedzināšanas metodēm (piem., tradicionālā, dzirksteļizlādes plazmas saķepšanas metode (SPS - Spark Plasma Sinterng – angļu val.), mikroviļņu apdedzināšana, karstā presēšana) un temperatūras celšanas režīmu, iespējams iegūt dažāda veida mikrostruktūru (lieli vai mazi graudi), no kā atkarīgs keramikas blīvums [22, 23]. Kā būs redzams 2. nodaļā (par elektriskajām īpašībām), tad ļoti būtiska nozīme ir TiO₂ keramikas mikrostruktūrai un blīvumam.

Pētījumi rāda, ka ievērojamu keramikas blīvuma pieaugumu var panākt tikai augstās temperatūrās un/vai augstā spiedienā. 600 °C temperatūrā ievērojamu blīvuma pieaugumu nevar sasniegt pie spiediena, kas mazāks par 4000 bar, pat tad, ja eksperiments tiek veikts ilgstoši [5].

S.-H. Song *et al.* pētījis TiO₂ mikrostruktūru atkarībā no temperatūras, izgatavojot paraugus (Ø=13mm, h=4mm, uniaksiāli presēti 50 MPa) un tos termiski apstrādājot dažādās temperatūrās. 3. attēlā redzams, ka porainība strauji samazinās, pieaugot apdedzināšanas temperatūrai līdz 1200 °C, bet tālāk līdz 1400 °C tā samazinās pakāpeniski. Straujā porainības samazināšanās līdz 1200 °C varētu būt saistīta ar sīko daļiņu sablīvēšanos un slēgto poru veidošanos [24].



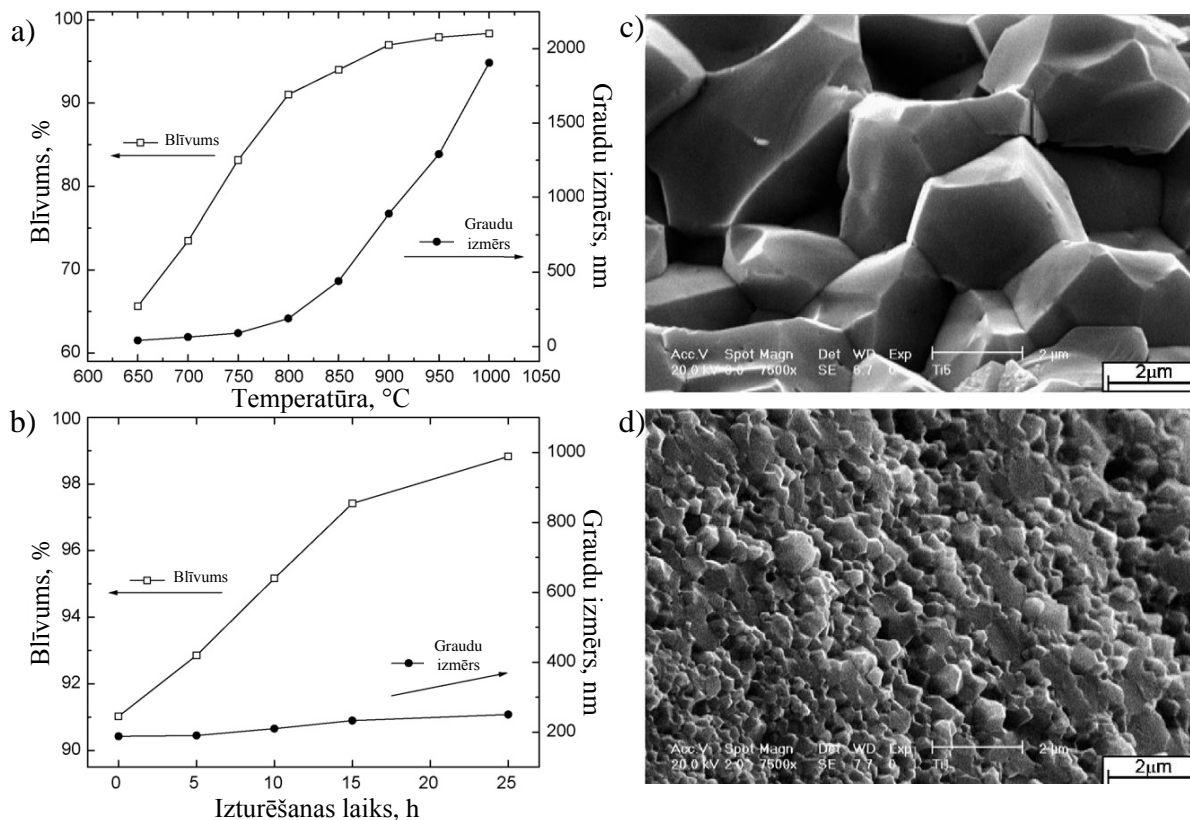
3. att. Paraugu porainība atkarībā no apdedzināšanas temperatūras [24]

Viens no būtiskiem faktoriem, lai iegūtu blīvu keramiku, ir pulvera saspiežamība. Tas ir svarīgi gan sagatavei, gan apdedzinātiem paraugiem. Izmantojot pulveri ar labu saspiešanas potenciālu, iespējams termisko apstrādi veikt zemākās temperatūrās. Izmantojot tradicionālo apdedzināšanas metodi ar sākotnējo daļiņu izmēru 40 nm, var iegūt gandrīz pilnīgi blīvu titāna dioksīda struktūru, taču pēc apdedzināšanas vidējais graudu izmērs sasniedz vairāk nekā 1 μm. Savukārt, apdedzinot ar dzirksteļizlādes plazmas saķepšanas metodi, iespējams iegūt ~120 nm lielus graudus [22].

Graudu augšanu iespējams ierobežot, ja termiskajā apstrādē kombinē lielu spiedienu un zemu apdedzināšanas temperatūru, kā rezultātā panāk arī fāžu transformāciju [22].

Vēl viena metode, kā ar temperatūras režīma kontrolēšanu var mainīt keramikas mikrostruktūru, ir divpakāpju termiskā apstrāde (DPTA) (two step sintering – angļu val.) – paraugus sākotnēji uzkaršē līdz augstākai temperatūrai, piemēram, 800 °C un pēc tam strauji atdziest, un iztur zemākākā temperatūrā, piemēram, 700 °C [22]. Pētījumā salīdzināta

tradicionālās termiskās apstrādes (TTA) un DPTA ietekme uz mikrostruktūru un sablīvēšanos.



4. att. Blīvums un graudu izmēri atkarībā no temperatūras TTA režīmā (a); blīvums un graudu izmēri atkarībā no izturēšanas laika 700 °C DPTA režīmā (b); mikrostruktūra pēc TTA (c) un pēc DPTA režīma (d) [22]

4. (a) attēlā redzams, ka TTA strauja sablīvēšanās notiek temperatūras diapazonā 650 līdz 800 °C (temp. celšanas ātrums 5 °C/min), blīvums palielinās līdz 91% no teorētiskā blīvuma (TB), bet graudu augšanas izmaiņas ir minimālas. Taču, kad sākas apdedzināšanas beigu posms 800 – 1000 °C, tālākā sablīvēšanās notiek ļoti minimāli, bet novērojama strauja graudu augšana, kā rezultātā graudi ir 4-6 μm lieli (4. (b) att.). Apskatot DPTA grafiku (4. (c) att.), redzams, ka pirmajā stadijā līdz 800 °C var iegūt keramiku ar blīvumu 91% no TB, bet pēc tam, otrajā pakāpē, (strauji atdzesējot 50 °C/min) - turpinot termisko apstrādi pie 700 °C 25 h, var iegūt keramiku ar blīvumu 98% no TB. Savukārt graudu lielums būtiski nav mainījies otrajā apdedzināšanas stadijā – izveidojusies sīkgraudaina mikrostruktūra, ko arī var novērot SEM mikrografijā (4. (d) att.) [22].

1.4. TiO₂ nestehiometrija

1.4.1. Nestehiometrisku oksīdu veidošanās

Lai raksturotu nestehiometrisko oksīdu veidošanos, jāņem vērā divi termodinamiskie raksturlielumi [25]. Pirmais no tiem - skābekļa aktivitāte cietos savienojumos vai skābekļa ķīmiskais potenciāls:

$$\mu_{O_2} = \mu_{O_2}^0 + RT \ln P_{O_2} \quad (1)$$

kur μ_{O_2} – skābekļa ķīmiskais potenciāls (enerģija, ko daļiņa pārnes no vienas sistēmas otrā pie dotās temperatūras);

$\mu_{O_2}^0$ - skābekļa ķīmiskais potenciāls standarta stāvoklī (gāzveida, pie 1 atm.);

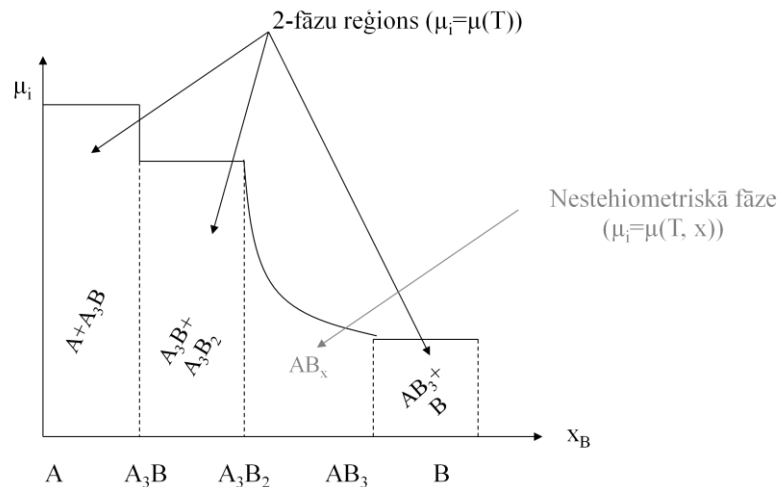
P_{O_2} – spiediens apkārtējā vidē.

Otrais raksturlielums ir Gībsa brīvā enerģija:

$$\Delta G_{O_2} = G_{O_2} - G_{O_2}^0 = \mu_{O_2} - \mu_{O_2}^0 = RT \ln P_{O_2} \quad (2)$$

kur μ_{O_2} un ΔG_{O_2} ir atkarīgi no temperatūras un savienojumu kompozīcijas.

5. attēlā ir redzama hipotētiska μ , T , x diagramma divu komponentu sistēmai pie konstantas temperatūras.



5. att. Divkomponentu sistēma pie konstantas temperatūras

Parasti virziens, kādā mainās savienojumi, atbilst katjonu oksidācijas izmaiņām līdz nākamam stabilam stāvoklim. No tā izriet sekojošu defektu veidu rašanās:

- ✓ **Skābekļa vakances:** skābekļa deficīta oksīdi, kuros katjoni var viegli reducēties, piemēram, CeO_{2-x}, PrO_{2-x}, PuO_{2-x}, TiO_{2-x} oksīdos.
- ✓ **Metālu vakances:** metāla deficīta oksīdi, kuros katjoni var viegli oksidēties, piemēram, Fe_{1-x}O, Mn_{1-x}O, Co_{1-x}O oksīdos.

- ✓ **Skābeklis starprežģa telpā.** Skābekļa pārpalikums; katjons viegli oksidējas šajā sistēmā, piemēram, UO_{2+x} oksīdā
- ✓ **Metāls starprežģa telpā.** Šis defekts atrodas kopā ar otrā veidā minēto defektu, piemēram, Fe_{1-x}O oksīdā.

1.4.2. TiO_2 fāžu nestehiometrijas veidošanās

Daudzu amfotēru metālu oksīdu struktūra raksturojas ar skābekļa deficītu. TiO_2 ir raksturīgs skābekļa deficīts, kuru var apskatīt no klasiskās defektu teorijas viedokļa. Kopš 1950. gada daudzi zinātnieki (Magnelli (1953), Vadslej (1955, 1964), Andersson (1957)) prezentēja hipotēzi, ka šo oksīdu nestehiometrija ir izskaidrojama ar sakārtotu fāžu sērijām (Magnelli fāzes), kuras pakļaujas vispārējai formulai: $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$.

Šī hipotēze bija pamatota ar rentgenstruktūras analīzes pētījumiem, un vēlāk arī daudzi elektronmikroskopijas pētījumi parādīja, ka šis modelis ir pareizs [25].

Komerčiāliem TiO_2 Magnelli fāžu materiāliem, kuriem ir laba vadāmība, tiek dots nosaukums Ebonex®.

Skābekļa vakances (defektus) titāna dioksīda struktūrā var radīt ar dažādām metodēm: iedarbojoties ar intensīvu ultravioleto un infrasarkanā lāzera starojumu, karsējot vakuumā, apdedzinot augstās temperatūrās, karsējot reducējošās vidēs (C , H_2), apstrādājot plazmā, bombardējot ar augstas enerģijas daļiņām (Ar^+ , elektroniem vai γ stariem).

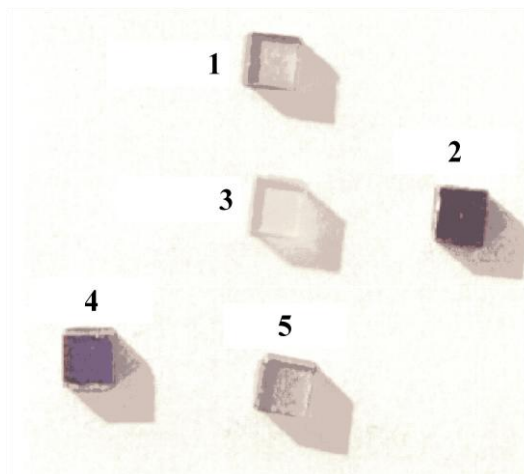
Ja TiO_2 apstrādā kādā no iepriekšminētām vidēm, Ti^{4+} joni saņem elektronus no reducējošām gāzēm vai TiO_2 kristālrežģī veidojošajiem skābekļa joniem, kuri reducēšanās rezultātā tiek atņemti stehiometriskajam TiO_2 [26].

Ideālā rutila kristālā katrs titāna jons atrodas skābekļa oktaedra centrā. Skābekļa oktaedram ir rombiskā simetrija (D_{2h}). Paralēlo un vertikālo $\text{Ti}^{4+}-\text{O}^{2-}$ saišu garumi atbilst 1.988 un 1.944 Å, un leņķis starp saitēm vertikālajā plaknē ir 80.83°. Ja Ti^{4+} jons TiO_2 kristālrežģī tiek reducēts uz Ti^{3+} jonu, lokālais elektrostatisks līdzsvars tiek izjaukts un lādiņa līdzsvara kompensēšanai izveidojas skābekļa vakance [27].

Tātad reakcija TiO_2 fāžu nestehiometrijai ir režģa katjonu reducēšanās no četrvērtīga stāvokļa uz trīsvērtīgu. Reducētā TiO_2 struktūrā veidojas skābekļa vakances un kristālrežģī atbrīvojas elektroni, kuri bija saistīti ar O^{2-} joniem, kā rezultātā aizliegtajā zonā izveidojas lokāli enerģijas līmeņi, un oksīda vadītspēja būtiski pieaug [28].

Pat nelielas novirzes no stehiometriskā TiO_2 sastāva izraisa būtisku vadītspējas palielināšanos [29]. Savukārt visi titāna suboksīdi ir metastabili, un, nonākot saskarē ar gaisu, uz to virsmas veidojas plāna TiO_2 kārtiņa.

No skābekļa vakanču daudzuma atkarīgas arī TiO_2 optiskās īpašības - pilnīgi oksidēts TiO_2 ir bezkrāsains, taču, palielinoties skābekļa vakanču koncentrācijai, tas kļūst dzeltens, gaiši zils, tumši zils un visbeidzot pilnīgi melns [30]. Lai gan krāsu atšķirības ir skaidri saskatāmas ar neapbruņotu aci (6. att.), titāna un skābekļa jonu attiecība izmainās tikai par nepilnu procentu [25, 31].

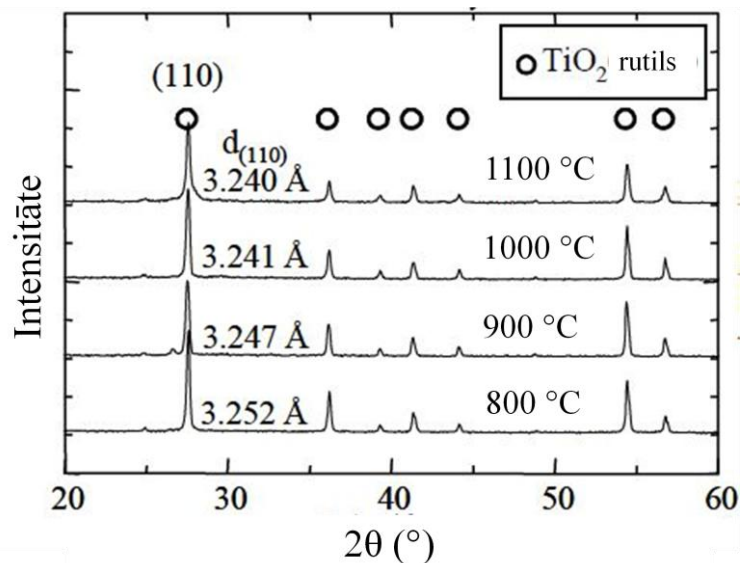


6. att. TiO_2 monokristāli pēc termiskās apstrādes ultra dziļa vakuuma apstākļos dažādās temperatūrās: 1. - 19 h 1000 °C; 2. - 21 h 40 min 1177 °C; 3. - 2. paraugs oksidēts gaisā 1450 °C, 4. - 35 min 1177 °C; 5. - 1 h 10 min 1077 °C [30]

Vairākumā nestehiometrisku oksīdu dominē punktveida defekti. Šos defektus pārsvarā veido skābekļa vakances zemā koncentrācijā (TiO_{2-x} , $x < 10^{-4}$) [32]. Punktveida defekti sīkāk apskatīti 1.4.4. nodaļā.

Pēc TiO_2 reducēšanas ūdeņraža vidē 927 °C var iegūt tikai TiO_2 rutilu, bet temperatūras diapazonā 927 – 1067 °C veidojas rutila un nestehiometriskā TiO_{2-x} oksīda maisījums, bet 1147 °C ir tikai nestehiometriskais TiO_{2-x} [33]. Jo augstākās temperatūrās ir reducēts TiO_2 , jo ir novērojama lielāka nestehiometrija, notiek kristāliskā režģa maiņa no tetragonālā uz ortorombisko [34].

Y.Lu et al. pētījumā nestehiometriskais titāna dioksīds TiO_{2-x} iegūts, izmantojot TiO_2 rutila pulveri, kas ievietots grafiņa formā un SPS (Spark Plasma Sintering) sistēmā. Kā redzams 7. attēla difraktogrammā - starpplakņu attāluma nobīde d samazinās līdz ar temperatūras paaugstināšanu [35].

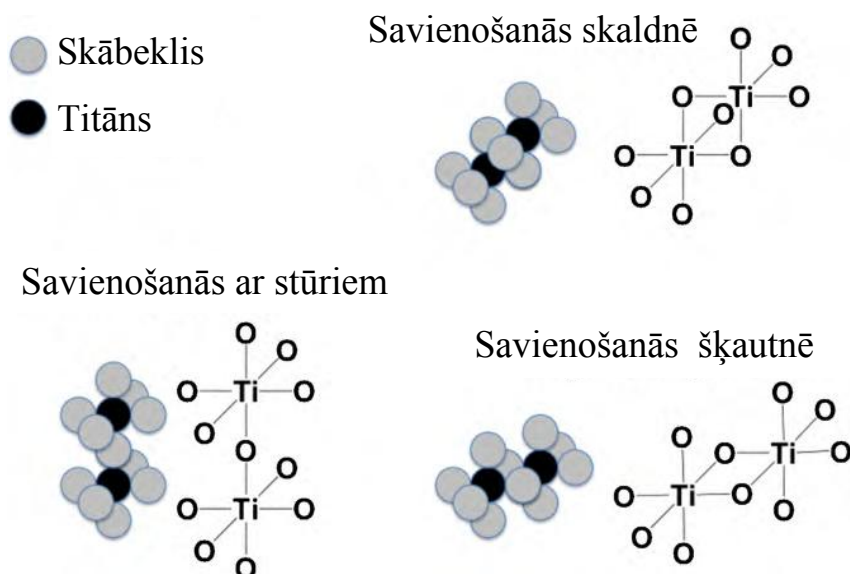


7. att. TiO_{2-x} paraugu XRD difraktogramma [35]

Savukārt, ja reducēšana veikta augstākā pakāpē, oksīdā veidojas kristalogrāfiskās bīdes plaknes (Vadsleja defekti). Ar elektronmikroskopijas palīdzību konstatēts, ka šo plakņu veidošanās raksturojas ar skābekļa poliedra saistīšanās tipa maiņu plaknē (1.4.3. nodaļa)-respektīvi, veidojas Magnelli fāzes.

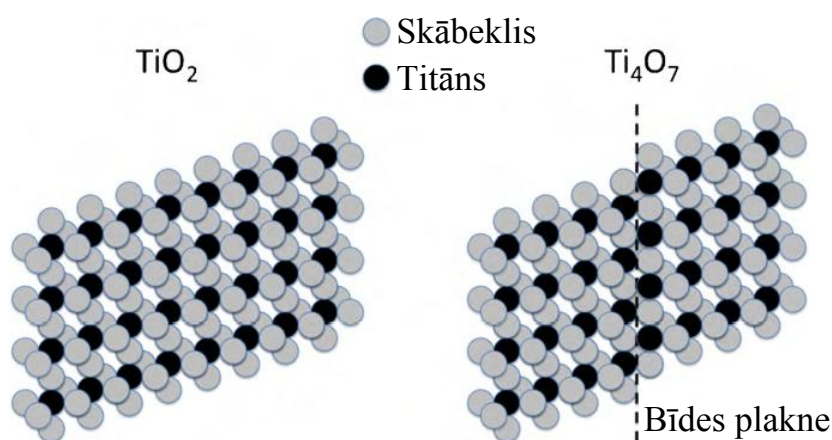
1.4.3. Bīdes plaknes. Magnelli fāzes

Titāna oksīdu Magnelli fāzes pamatotas ar TiO_2 rutila kristāla režģi. TiO_2 rutila oktaedru tā centrā veido Ti atomi un O atomi katrā stūrī. Oktaedri sasaistās kopīgi malās vai stūros (8. att.) [7].



8. att. TiO_2 oktaedru orientēšanas veidi Magnelli fāžu materiālā; skābekļa savienošanās stūrī, šķautnē un skaldnē [7]

TiO₂ rutila struktūru veido TiO₆ oktaedri, kuri savā starpā saistīti stūros. Atšķirībā no rutila Magnelli fāzēs oktaedri katrā *n*-tajā slānī (plaknē) ir saistīti šķautnēs. Var uzskatīt, ka, piemēram, Ti₄O₇ pēc katriem trim TiO₂ slāņiem seko viens TiO slānis. TiO slānis ir saistīts ar blakus TiO₂ slāni šķautnēs, nevis stūros kā rutilā, kas ietekmē materiāla elektrovadītspēju. Tādā veidā Ebonex® keramikas elektrovadītspēju nosaka TiO slāņu esamība, bet ķīmisko izturību – tiem apkārt esošie TiO₂ slāņi [36]. Šis process, kad veidojas Ti₄O₇, samazina skābekļa-metāla (O/M) līmeni plaknes defektā, kurš līdz ar to ir pozitīvi lādēts; tātad šādi bīdes plaknes lādiņš kompensē no reducēšanas iegūto elektronu lādiņu. Kristāliskā režģa izmaiņa shematiski redzama 9. attēlā, kurā salīdzināts TiO₂ un Ti₄O₇ struktūras [7].



9. att. TiO₂ kristāliskais režģis un Ti₄O₇ režģis ar izveidojušos bīdes plakni [7]

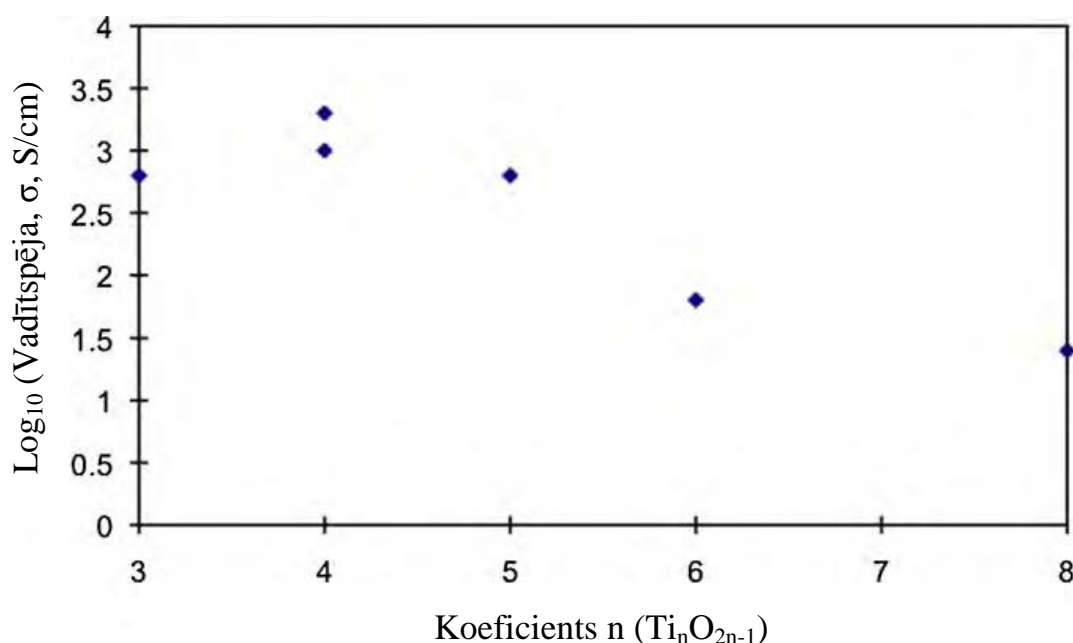
Bīdes plakņu veidošanās ir diezgan neparasts fenomens, kuru novēro tikai dažos nestehiometriskos oksīdos.

Bīdes plaknes parāda tendenci veidot sakārtotas struktūras, un šī īpašība uzreiz pamanīta ar mikroskopijas pētījumiem. Tas, iespējams, varētu būt izskaidrojams ar to, ka izveidojas homoloģisku oksīdu rinda, Ti_nO_{2n-1}, kuri bāzēti uz regulāri izvietotām bīdes plaknēm (tālais sakārtojums), kuru attālums pieaug ar *n*. Augstākām *n* vērtībām (~15-18) starpplakņu attālums var būt diezgan liels (~200-300 Å).

Komerčiālie materiāli, kuri izgatavoti no titāna oksīdu keramikas Magnelli fāzes, pazīstami ar nosaukumu Ebonex®. Galvenokārt tos izmanto elektrodu izgatavošanai dažādiem elektroķīmiskiem procesiem, tajā skaitā ūdens elektroķīmiskai attīrīšanai. Ebonex® elektrodi ir izturīgi pret koroziju agresīvās vidēs un tiem ir ļoti augsts virsspriegums skābekļa izdalīšanai. Ebonex® materiālam paredzētais efektīvais kalpošanas periods 4 mol dm⁻³ H₂SO₄ vidē ir 50 gadi. Tos var izmantot gan kā katodus, gan kā anodus, jo tie ir ķīmiski inerti gan oksidēšanās, gan reducēšanās apstākļos [7, 37, 38].

Vairākiem oksīdiem no homologu rindas, it īpaši Ti_4O_7 un Ti_5O_9 , raksturīga ļoti augsta vadītspēja istabas temperatūrā, tā, piemēram, Ti_4O_7 monokristāla vadītspēja ir $1500 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, kas salīdzināma ar grafīta vadītspēju.

Elektriskā vadītspēja mainās atkarībā no suboksīdu „n” vērtības. Lai iegūtu Magnelli fāzes, praksē grūti sagatavot paraugu, lai būtu tikai viena fāze, jo materiāls parasti satur stehiometrisku sastāvu maisījumus. Rezultātā elektriskās un ķīmiskās īpašības grūti noteikt ar augstu ticamības pakāpi. 10. attēlā salīdzināta elektrovadītspēja dažādiem Magnelli fāžu suboksīdiem. Vislielākā elektrovadītspēja novērojama gadījumā, ja $n=3, 4$ un 5 , bet pie augstākām n vērtībām vadītspēja samazinās [7, 25].



10. att. Relatīvā elektriskā vadītspēja atkarībā no Magnelli fāžu suboksīda [7]

2. tabulā apkopoti dati par dažādu jauktu Magnelli fāžu materiālu elektrovadītspēju [7].

2. tabula

Elektriskā vadītspēja vienu vai vairāku Magnelli fāžu materiāliem

$\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ fāze (-s)	Elektriskā vadītspēja, σ (S/cm)	Log_{10}, σ (S/cm)
Ti_3O_5	630	2.8
Ti_4O_7	1035, 1995	3.0, 3.3
Ti_5O_9	631	2.8
Ti_6O_{11}	63	1.8
Ti_8O_{15}	25	1.4
$\text{Ti}_3\text{O}_5 + \text{Ti}_4\text{O}_7$	410	2.6
$\text{Ti}_4\text{O}_7 + \text{Ti}_5\text{O}_9$	330	2.5
$\text{Ti}_5\text{O}_9 + \text{Ti}_6\text{O}_{11}$	500	2.7

Reālā suboksīdu keramikas vadītspējas vērtība ir atkarīga no dažādiem faktoriem – materiāla blīvuma, porainības, korozijizturības un stiprības, kas savukārt saistīta ar graudu lielumu. Tāpat dažādi piemaisījumi, kā, piemēram, Al_2O_3 būtiski ietekmē to vadītspēju.

Magnelli fāžu saturošu keramiku iespējams iegūt sekojoši: presētas TiO_2 (anatāza) sagataves 24 h termiski apstrādā gaisa vidē $1050\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrā. Pēc tam Ti_4O_7 iegūšanai, tos 4 stundas termiski apstrādā ūdeņraža vidē $1050\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrā. Augstākus oksīdus iegūst, samazinot izturēšanas laiku attiecīgajā temperatūrā [39]. Ebonex® materiāla elektrodi ir relatīvi dārgi, ko var izskaidrot ar vairāku faktoru kombināciju, kas ietver lielu enerģijas patēriņu.

1.4.4. Punktveida defekti

TiO_2 rutila kristāliskajā struktūrā var būt sastopami sešu veidu punktveida defekti: titāna starpmezglu joni (Ti_i), titāna vakances (V_{Ti}), skābekļa starpmezglu joni (O_i), skābekļa vakances (V_O), skābekļa joni, kuri TiO_2 kristālrežģī novietojušies titāna jonu vietā (Ti_O) un titāna joni, kuri TiO_2 kristālrežģī novietojušies skābekļa jonu vietās (O_{Ti}). Visu defektu veidošanās enerģijas atkarībā no lādiņa apkopotas 3. tabulā [40, 41].

3. tabula

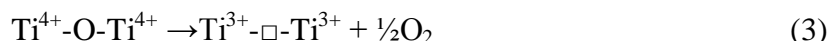
Punktveida defektu veidi TiO_{2-x} struktūrā [40]

Defekta veids	Lādiņš	ΔH (eV) (Ti - bagātos apstākļos)	ΔH (eV) (O – bagātos apstākļos)
Ti_i	+4	-7.20	0.001
V_{Ti}	-4	10.35	3.16
O_i	0	5.89	2.29
	-1	7.86	4.26
	-2	8.41	4.81
V_O	+2	-2.08	1.51
Ti_O	+4	-0.34	10.44
	+5	-1.21	9.58
	+6	-1.40	9.39
O_{Ti}	-1	16.45	5.66
	-2	16.80	6.01
	-4	18.62	7.83

Veidojoties skābekļa vakancēm TiO₂ kristālrežģī, tā krāsa mainās no baltas uz dzeltenu, jo skābekļa vakance darbojas kā krāsu centrs.

Kad punktveida defekti (galvenokārt skābekļa vakances) veidojas uz TiO₂ virsmas vai tilpumā, tie izraisa būtiskas izmaiņas elektronu struktūrā, kas savukārt būtiski ietekmē materiāla īpašības un pielietojamas iespējas.

Skābekļa vakances TiO₂ tilpumā var detektēt ar elektronu paramagnētiskās rezonanses metodi, jo elektroni, kuri paliek skābekļa vakancē, pārvietojas uz blakus esošajiem Ti atomiem, veidojot divus reducētus Ti³⁺ katjonus, saskaņā ar vienādojumu:



Ti³⁺ katjonu klātbūtni var izšķirt pēc zilās krāsas, kura raksturīga daļēji reducētam TiO₂. Skābekļa uzņemšana reducētajā oksīdā variē atkarībā no reoksidācijas temperatūras, jo skābekļa vakances daļēji kinētiski stabilas temperatūrās zem 200 °C [42].

Pastāv divi stāvokļi, kādus var aizņemt elektrons, kurš palicis TiO₂ sistēmā pēc oksīda reducēšanas: delokalizēts vadītspējas zonas stāvoklis (apakšējo daļu veido Ti 3d stāvokļi), kas noved pie metāliska pamatstāvokļa vai lokalizēti Ti 3d stāvokļi aizliegtajā zonā, kas saistīti ar nevadošo pamatstāvokli. Ti⁴⁺ joni titāna dioksīdā atbilst d⁰ stāvoklim, savukārt Ti³⁺ joni, kuri veidojas titāna dioksīdam atņemot skābekli, atrodas d¹ stāvoklī [43].

1.5. Titāna oksīdu saturošas keramikas izmantošana

Galvenās tehnoloģijas nozares, kurās izmantojami TiO₂ un TiO_{2-x} keramikas materiāli kā konstrukcijas elementi: **enerģētikā** kā dielektriķi kondensatoros, radioaparātūrās, augstfrekvenču krāšņu ražošanā [44, 45], kā fotokatalītiski materiāli [5, 46], kā skābekļa [47] un mitruma sensori [24]; **apkārtējās vides uzlabošanā** kā porainas keramiskās membrānas ūdens attīrīšanai no bioloģiskā piesārņojuma [48, 49], kā elektrodi ūdens elektroķīmiskai attīrīšanai [50-60]; **būvniecībā** kā pašattīrošas virsmas klājumi flīzēm slimnīcu palātās un operāciju zālēs [61, 7]; **biomedicinā** kā implantmateriāli – biosaderīgs karkass sirds muskuļa šūnu kultivācijai [62], auss āmuriņa izgatavošanai [63], kā pašsterilizējošas virsmas pārklājumi [7].

2. TiO₂ KERAMIKAS ELEKTRISKĀS UN TERMOELEKTRISKĀS ĪPAŠĪBAS

2.1. Elektrovadītspējas mehānisms pusvadītājos

Pie pusvadītājiem pieskaitāmi materiāli ar elektrovadītspēju, kuru elektriskā pretestība normālā temperatūrā ir lielāka nekā vadītājiem, bet mazāka nekā dielektriķu materiāliem. Tāpēc pusvadītāji raksturojas gan ar vadītāju, gan ar dielektriķu īpašībām. Svarīga pusvadītāju materiālu īpašība ir to spēja mainīt pretestību ārējās enerģijas iedarbības rezultātā (piemēram, siltuma, gaismas un elektriskā lauka iedarbība) [64]. Pusvadītājiem aizliegtās zonas platums nav lielāks par dažiem elektronvoltiem (eV) [65, 66]. Klasisko pusvadītāju atomi, veidojot kristālus, savienojas ar kovalentām saitēm, kuru veidošanā piedalās pa vienam valences elektronam (ar pretēji vērstiem spiniem). Elektroniem ir nepieciešama iekšējā enerģija, lai atrastos no atoma ($1.76 \cdot 10^{-19}$ J pret $11.2 \cdot 10^{-19}$ J, ar to arī raksturo atšķirību starp pusvadītājiem un dielektriķiem). Šī enerģija rodas, paaugstinot temperatūru (piemēram, istabas temperatūrā atomu siltumkustības enerģijas līmenis ir $0.4 \cdot 10^{-19}$ J), un atsevišķi elektroni šajā procesā iegūst papildus enerģiju, lai atrastos no atoma. Paaugstinoties temperatūrai, brīvo elektronu un tiem ekvivalentais pozitīvo lādiņu (caurumu) skaits palielinās. Nosacīti ir pieņemts, ka pusvadītāji ir materiāli, kuru elektronu saišu enerģija ir mazāka par 1.5 – 2 eV.

Pusvadītājus iedala atkarībā no tīrības pakāpes: pamatpusvadītāji (ar pašvadāmību) un piejaukumpusvadītāji. Elektronu-caurumu vadāmības mehānisms raksturīgs tikai tīriem (ar pašvadītspēju) pusvadītājiem [66].

Absolūtās nulles temperatūrā pusvadītājiem ir izolatoru īpašības. Pamatpusvadītāji ir ļoti tīras kristāliskas vielas, bet piejaukuma pusvadītāji satur zināmu koncentrāciju svešu atomu. Atkarībā no tā, vai piemaisījuma atoms atdod vai “satver” elektronu, piejaukuma atomus sauc par donoriem un akseptoriem. Ķīmisko elementu pusvadītājos piemaisījuma atoms var aizvietot pamatatomu vai iespiesties starpatomu telpā, bet ķīmisko savienojumu pusvadītājos novērojamas vakances (atomu deficīts) un atomu pārpalikumi [65].

Ja pusvadītājam tiek pielikta potenciālu starpība, tad elektroni pārvietosies pozitīvā potenciāla virzienā, veidojot elektronu vadāmību (n – tipa elektrovadītspēja), bet caurumi – pretējā virzienā (it kā caurums būtu pozitīva daļiņa ar lādiņu, kas vienāds ar elektrona lādiņu). Šāda veida caurumu „kustība” negatīvā potenciāla virzienā tiek saukta par caurumu strāvu. Tīrā pusvadītājā šo elektronu un caurumu daudzums ir vienāds. Slāni, kur pusvadītāja

materiālā saskaras tā apgabali ar dažādu vadāmības tipu, sauc par p – n pāreju. Dažāda veida piejaukumi rada situāciju, ka elektronu (kas nonākuši vadāmības zonā) koncentrācija ir lielāka par caurumu (kas rodas, elektroniem atraujoties) koncentrāciju. Tādā gadījumā tas ir n – tipa pusvadītājs. Un otrādi [64, 65].

Qinyu He et al. savos pētījumos ir aprakstījuši, kā mainās n un p vadāmības tips atkarībā no TiO_x nestehiometrijas. Respektīvi, ja x ir robežās no 1 līdz 1.25, tad notiek pāreja no n uz p-tipa vadāmību, ja x robežās no 1.25 līdz 1.66 (5/3), tad notiek pāreja no p uz n-tipa vadāmību, bet ja x ir lielāks par 5/3, tad tā ir n-tipa vadāmība [67].

2.2. Dažādu faktoru ietekme uz TiO_2 keramikas elektrovadītspēju

Parasti rutilu raksturo kā izolatoru ar aizliegtās zonas platumu 3.05 eV. Taču, ja tajā izsaukts skābekļa deficīts, kā iepriekš tika aprakstīts, rutila uzrāda pusvadītāju īpašības, kuras var plaši izmantot katalītiskos un elektroķīmiskos procesos [68].

Tāpat kā pie TiO_2 fāžu transformācijas, arī elektrovadīšanas mehānismu neietekmē tikai viens faktors, bet vairāki. Viens no tiem ir vide, kādā notiek materiāla apstrāde un temperatūra. Raksturojot galvenos faktoros, kas izraisa elektrovadošas keramikas iegūšanu, jāmin:

1. **TiO_2 struktūras režģa defekti** – punktveida un Vadsleja defekti. Pusvadītāju materiāli, kuri satur noteiktu daudzumu kristāliskā režģa defektu, kā rezultātā to aizliegtajā zonā veidojas lokāli enerģijas līmeņi, kas atrodas tuvu vadītspējas zonai. Elektronu pārejai no šiem līmeņiem vadītspējas zonā nepieciešama daudz mazāka ierosinošā enerģija [69].

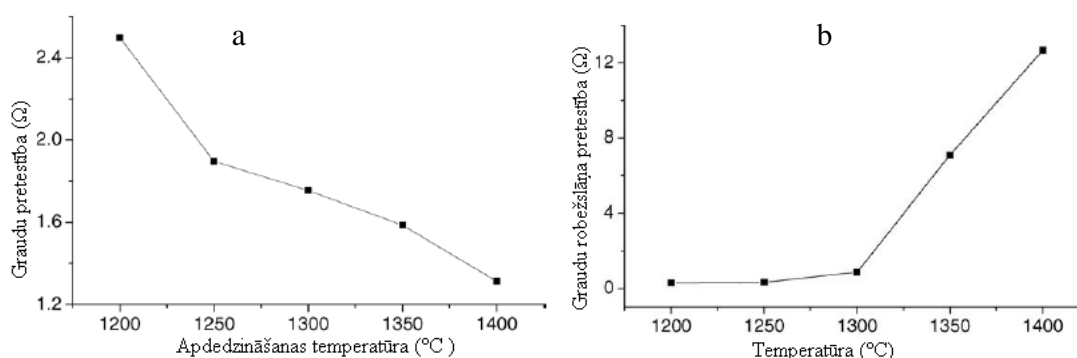
2. **Skābekļa parciālais spiediens termiskās apstrādes laikā.** Metālu oksīdiem, tai skaitā TiO_2 , elektriskās īpašības ir ļoti jutīgas pret skābekļa parciālo spiedienu, jo no tā ir atkarīga elektronu un caurumu koncentrācija pusvadītājos [24, 70, 71].

3. **Ķīmiskais sastāvs.** Titāna dioksīda elektrovadītspējas īpašības var krasi modificēt, pievienojot dažādus metālus, tādus kā In, Ni, Cr, Cd, Ce, Co vai Fe [72].

4. **Mikrostruktūra.** Termiskā apstrāde ietekmē TiO_2 keramikas mikrostruktūru – porainību, graudu izmērus, graudu robežas. Graudu robežvirsmā var adsorbēties lādiņnesēji, kuri tālāk atgrūž citus lādiņnesējus ar to pašu zīmi. Dažos gadījumos gar to robežvirsmu var izveidoties otra fāze, kas var apgrūtināt elektrovadītspēju [20, 24, 73, 74]. Ir novērota elektrovadītspējas mehānisma atšķirība polikristāliskam un monokristāliskam titāna dioksīdam, ko varētu izskaidrot, tikai pieņemot, ka lādiņa pārnesē pa graudu robežvirsmas slāni ir krasi atšķirīga no lādiņa pārneses monokristālā [41].

Polikristāliskais TiO_2 pusvadītājs ir veidots no maziem kristāliem (graudiem), ko kopā savieno šo graudu robežvirsmas. Graudu robežslānis polikristāliskajā pusvadītājā parāda pārejas reģionu starp dažādi orientētajiem blakus esošajiem kristāliem. Oksīda struktūra graudu robežslānī ir nesakārtota, izraisot lielu defektu daudzumu nepilnīgās jonu saistības dēļ. Tas noved pie „slazdu” veidošanās, kas spēj saistīt lādiņnesējus un tādējādi tos imobilizēt. Tas savukārt samazina pieejamo brīvo lādiņnesēju daudzumu elektrovadīšanai. Pēc saistīšanās mobilie lādiņnesēji un „slazdi” kļūst elektriski lādēti, radot potenciālu enerģijas barjeru, kas kavē lādiņnesēju kustību no viena kristāla uz otru, tā samazinot to mobilitāti [73].

F. Meng pētījis apdedzināšanas temperatūras ietekmi uz TiO_2 keramikas varistoru pusvadītāju īpašībām. TiO_2 paraugi saņemti 1200-1400 °C 2.5 h. 11. attēlā ir parādīta graudu pretestības un graudu robežslāņa pretestības atkarība no apdedzināšanas temperatūras [75].



11. att. TiO_2 keramikas graudu (a) un graudu robežu (b) pretestība atkarībā no apdedzināšanas temperatūras [75]

Redzams, ka līdz ar apdedzināšanas temperatūras palielināšanos, graudu pretestība samazinās, bet graudu robežslāņa pretestība palielinās. Pēc šiem pētījumiem secināms, ka titāna dioksīda keramikas pielietojuma gadījumā, rezistoru tehnoloģijās apdedzināšanas temperatūrai vajadzētu būt aptuveni 1350 °C [75].

M. Radecka, A. Trenczek – Zajac et al. 2007. gadā publicētajā pētījumā apskatītas nestehiometrisko titāna oksīdu foto – elektroķīmiskās īpašības [33]. Pētījumā izmantoti tablešu paraugi, kas iegūti, uniaksiāli un izostatiski presējot TiO_2 anatāza pulveri. Pēc tam paraugi termiski apstrādāti gaisa vidē 1327 °C temperatūrā 5 h. Pēc šīs termiskās apstrādes gaisa vidē paraugi papildus termiski apstrādāti 93% Ar + 7% H_2 atmosfērā 3,5 h dažādās

temperatūrās. Iegūtie rezultāti liecināja, ka, palielinot reducējošās vides temperatūru, paraugu pretestība būtiski samazinās.

Autoru pētījumu rezultāti apkopoti 4. tabulā, kas raksturo reducēšanās temperatūras ietekmi uz fāžu sastāvu, atkāpi no stehiometrijas un paraugu pretestību.

4. tabula

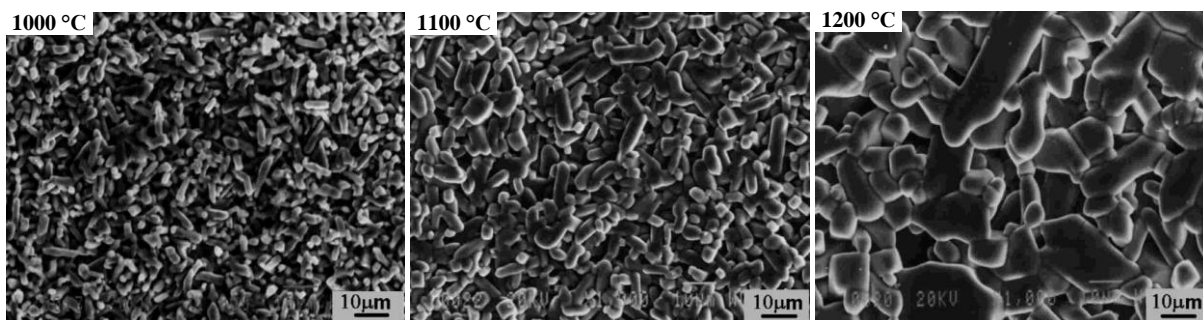
TiO_{2-x} fāžu sastāvi, atkāpe no stehiometrijas un pretestība atkarībā no reducēšanas temperatūras [33]

Nr.	Reducēšanas temperatūra, °C	Fāzes	Ķīmiskā formula	Koef. n formulā Ti _n O _{2n-1}	Pretestība, Ω
1.	Tikko sintezēts	TiO ₂ - rutilis	TiO ₂	∞	2.74·10 ⁶
2.	927	TiO ₂ - rutilis	TiO _{1.994}	167	465.6
3.	997	TiO ₂ – Ti ₄ O ₇	TiO _{1.990}	100	181.8
4.	1067	TiO ₂ – Ti ₄ O ₇	TiO _{1.969}	32	175.1
5.	1147	Ti ₉ O ₁₇ – Ti ₈ O ₁₅	TiO _{1.954}	22	26.9

Redzams, ka līdz ar reducēšanas temperatūras palielināšanos, pieaug atkāpe no stehiometrijas, kas saistīta ar jaunu fāžu veidošanos.

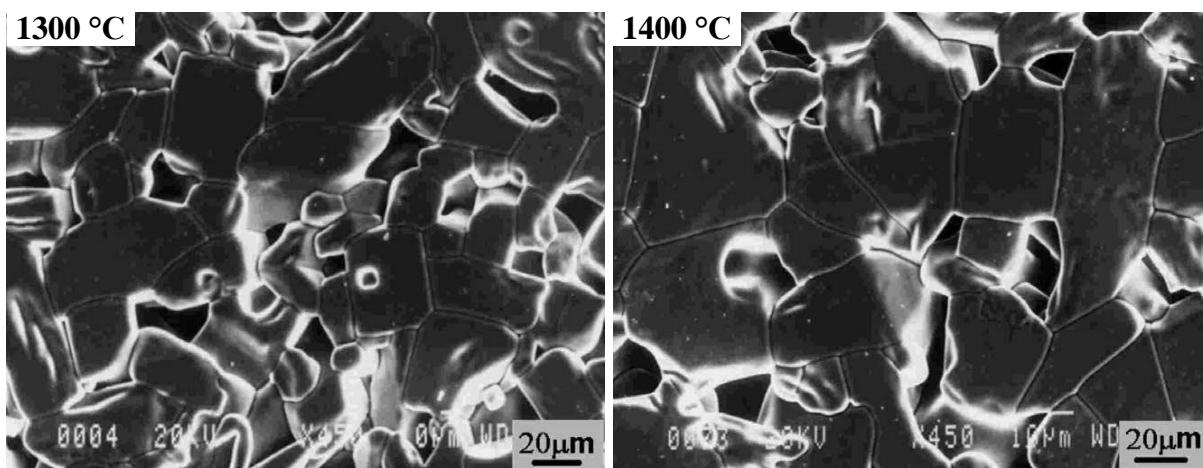
2002. gadā *S. H. Song, X. W. Wang et al.* [24] publicētajā pētījumā aprakstīts, kā mainās paraugu elektriskā pretestība, ja tos termiski apstrādā gaisa vidē 1000 –1400 °C temperatūrā, pie karsēšanas un dzesēšanas ātruma 0.5 °C/min ar sekojošu paraugu termisko apstrādi vakuuma apstākļos (6·10⁻³ Pa) 1050 °C temperatūrā 3h. Pētījumā izmantoti uniaksiāli sapresēti (50 MPa) tablešu formas paraugi (biezums 4 mm, diametrs 13 mm). Elektriskā pretestība mērīta ar pilnās elektriskās pretestības spektroskopiju (impedance spectroscopy).

Zemu apdedzināšanas temperatūru (1000 - 1200 °C) gadījumā titāna dioksīda graudi ir kolonnas formā, un daļiņu lielums palielinās līdz ar apdedzināšanas temperatūru (12. att.). Porainība ir diezgan augsta (20 – 40%), un lielākā daļa poru ir savstarpēji saistītas. Autori paskaidro, kāpēc impedances spektros paraugiem, kuri tika apdedzināti 1000, 1100 un 1200 °C var redzēt tikai vienu relaksācijas procesu. Elektrovadāmība šajos paraugos galvenokārt ir jonu tipa, - to nodrošina brīvas virsmas, kuras izveido savstarpēji saistītas poras. Aktivācijas enerģijai virsmas vadāmības gadījumā jābūt daudz mazākai nekā gadījumā, ja vadāmība norisinās materiāla tilpumā. Paraugiem, apdedzinātiem pie 1000 - 1200 °C ir iespējami 2 vadāmības veidi: brīvas virsmas jonu vadāmība un vadāmība caur graudiem un pa graudu robežvirsmām. Ja materiāls ir ļoti porains ar sīkiem graudiem, tad brīvas virsmas laukums ir diezgan liels, līdz ar to - norisināsies virsmas jonu vadāmība [24].



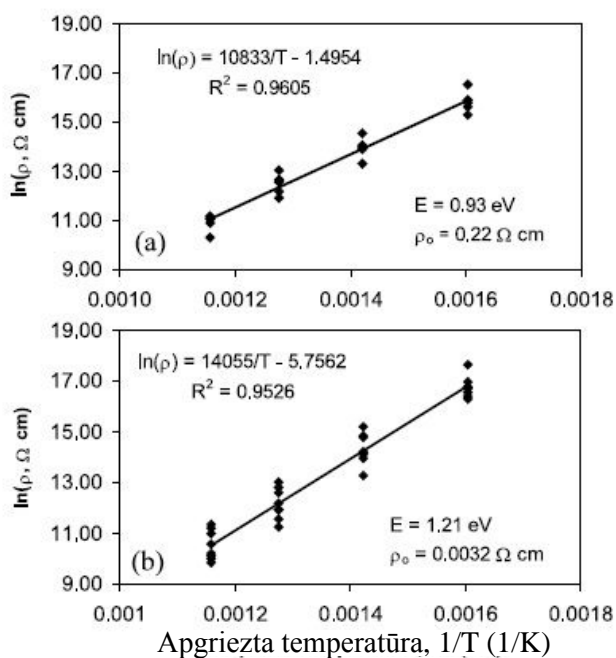
12. att. SEM mikrofotogrāfijas paraugiem pēc termiskās apstrādes 1000, 1100 un 1200 °C [24]

Paraugiem, kas apdedzināti pie 1300 un 1400 °C, graudu formas kļūst vairāk regulāras un izveidojas nepārtraukts graudu robežslāņu tīkls (13. att.). Graudu iekšienē ir dažas maza izmēra poras, taču tās visas ir izolētas. No 1300 līdz 1400 °C graudu izmērs palielinās, un poru blīvums samazinās [24].



13. att. SEM mikrofotogrāfijas paraugiem pēc termiskās apstrādes 1300 un 1400 °C [24]

No eksperimentālajiem rezultātiem autori secina, ja savstarpēji saistītas poras aizveras (paraugiem, apdedzinātiem pie 1300 un 1400 °C), virsmas jonu vadāmība nav dominējoša – stipri samazinās brīvā virsma, tādēļ ieguldījumu elektriskajā vadāmībā nodrošina gan graudu, gan graudu robežas efekti [24]. Eksperimentāli iegūtās pretestības atkarībā no temperatūras kritērija parādītas 14. attēla grafikos. Iegūtie rezultāti liecināja, ka pēc termiskās apstrādes gaisa vidē, lielāka īpatnējā pretestības ir paraugiem, kuri gaisa vidē apstrādāti augstākās temperatūrās (paraugi ar lielāku blīvumu, lielākiem graudiem un mazāku porainību).



14. att. Pretestība kā funkcija no apgrieztās temperatūras TiO₂ keramikas paraugiem pēc termiskās apstrādes a) 1100 °C un b) 1400 °C [24]

Pēc termiskās apstrādes vakuuma apstākļos novērojams pretējs efekts – paraugiem, kuri gaisa vidē apdedzināti augstākās temperatūrās, pretestība ir zemāka. Autori novērotajam efektam dod sekojošu skaidrojumu - kopējais graudu robežu laukums paraugiem, kuri termiski apstrādāti augstākajās temperatūrās (piemēram, 1300 °C) ir daudz mazāks, nekā paraugiem, kuri termiski apstrādāti zemākās temperatūrās (piemēram, 1100 °C), tādēļ paraugos, kuri termiski apstrādāti pie augstākām temperatūrām ir mazāka elektriskā barjera. Tāpat izteikts pieņēmums, ka elektrisko pretestību ietekmē porainība, - paraugiem ar lielāku porainību (kuri termiski apstrādāti pie zemākām temperatūrām) efektīvais vadītspējas tilpums ir mazāks nekā paraugiem ar mazāku porainību (paraugi, kuri termiski apstrādāti augstākās temperatūrās).

2.3. Termoelektriskais efekts reducētai TiO₂ keramikai

Pieaugot enerģijas patēriņam pasaulē, aizvien vairāk tiek domāts, kā paaugstināt enerģijas iegūšanas efektivitāti. Galvenokārt elektroenerģiju pasaulē iegūst no dažādiem kurināmajiem, siltuma enerģiju pārveidojot elektroenerģijā. Enerģijas pārveidošanas efektivitāte šajos procesos labākajā gadījumā ir ap 30% (70% siltuma enerģijas aiziet zudumos). Ar termoelektrisko materiālu palīdzību būtu iespējams daļu no zaudētā siltuma enerģijas pārveidošanas procesā atgūt.

Termoelektriskais efekts ir tieša siltuma enerģijas pārveidošana elektriskajā enerģijā un otrādi. Ir zināmi trīs termoelektriskā efekta veidi: Zēbeka, Pēltjē un Tompsona efekts. Zēbeka efekts apraksta potenciālu starpību (ΔV) starp homogēna vadītāja (pusvadītāja) galiem, ja starp tiem pastāv temperatūras gradients (ΔT). Efekta lielumu nosaka Zēbeka koeficients.

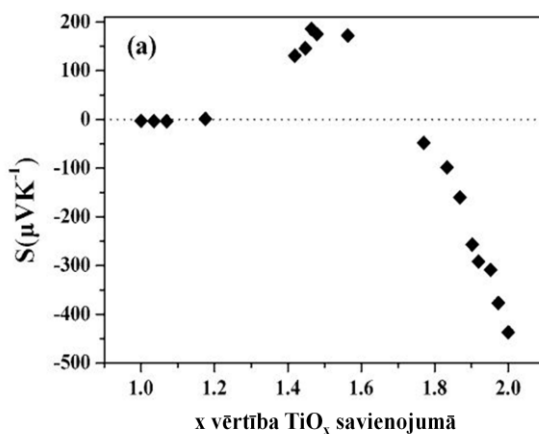
Materiāla enerģijas pārveidošanas efektivitāti raksturo ar bezdimensionālu lietderības koeficientu ZT (*figure of merit*), kuru apraksta vienādojums:

$$ZT = S^2 \sigma T / k \quad (4)$$

kur S - materiāla Zēbeka koeficients, σ - elektrovadītspēja, k - siltumvadītspēja un T - absolūtā temperatūra. Vienādojumā ietilpstošā Zēbeka koeficienta kvadrāta un elektrovadītspējas reizinājumu ($S^2 \sigma$) sauc par termoelektrisko jaudas faktoru, un tas apraksta materiāla ģenerēto jaudu. Materiālam ar augstu enerģijas pārveidošanas efektivitāti un termoelektrisko jaudas faktoru nepieciešama laba elektrovadītspēja un zema siltumvadītspēja, taču šīs īpašības savā starpā ir saistītas.

Šobrīd komerciāli pieejamie termoelektriskie materiāli pamatā tiek izgatavoti no bismuta un telūra. Tā kā telūrs ir ārkārtīgi rets elements, aizvien plašāk tiek pētītas iespējas izgatavot materiālus ar labām termoelektriskajām īpašībām, kuru iegūšanai nav nepieciešamas dārgas un grūti pieejamas izejvielas. Par perspektīviem šajā jomā uzskata pārejas metālu oksīdus, tajā skaitā TiO_2 [26].

Nestehiometriskā titāna dioksīdā (TiO_x) Zēbeka koeficients mainās atkarībā no x vērtības. Tā, piemēram, *Q.He et al.* noskaidrojuši, ka istabas temperatūrā šis koeficients ir negatīvs (n tipa vadāmība) un ļoti niecīgs paraugiem, kuriem x vērtība ir 1 – 1.25 (izņemot $\text{TiO}_{1.1}$). p tipa vadāmība novērojama savienojumiem, kuros x ieņem vērtības no 1.25 līdz 1.66. Savukārt titāna un skābekļa savienojumos, kuros x ir 1.66 līdz 2 atkal novērojama n tipa vadāmība (15. att.) [67].



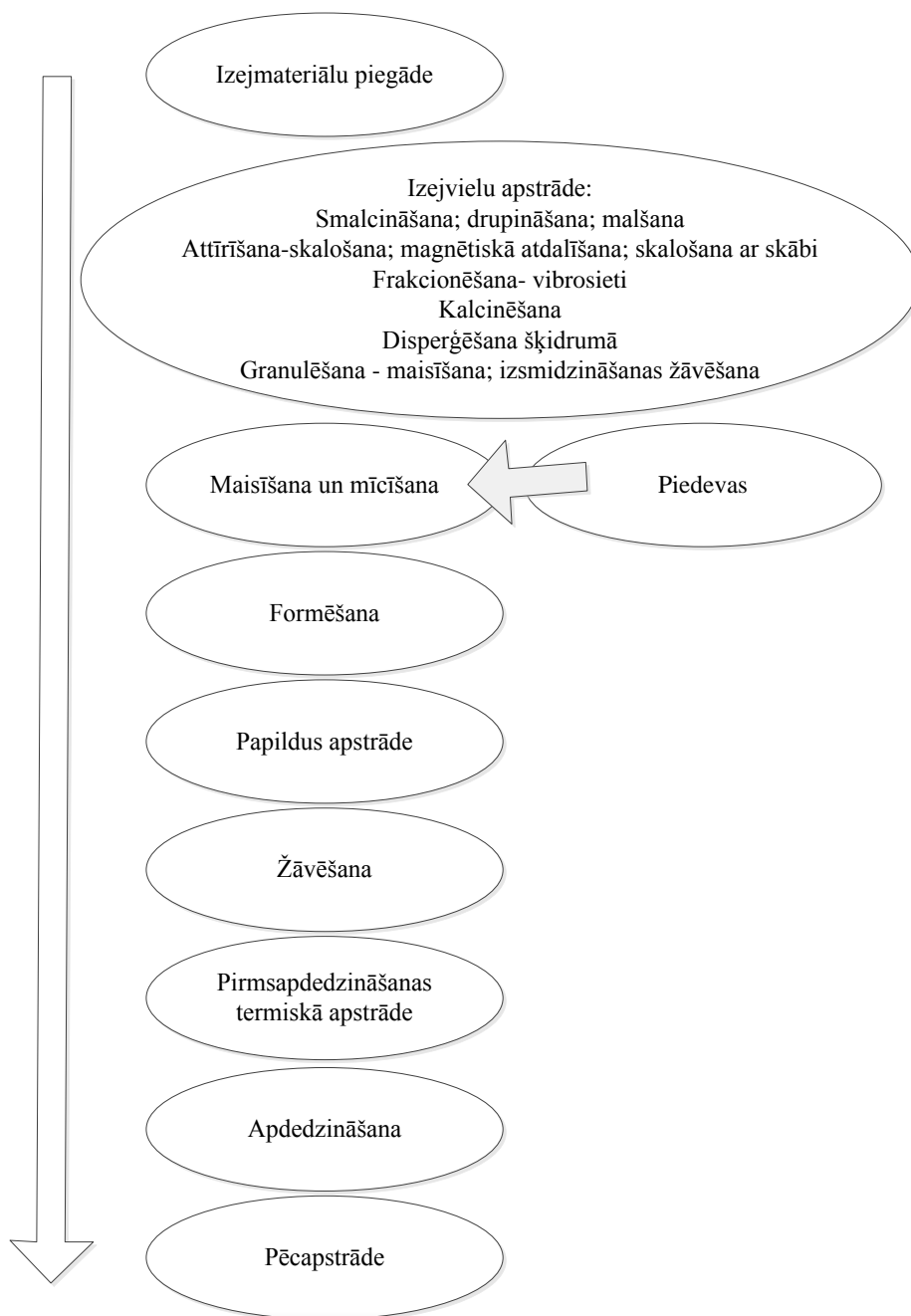
15. att. Zēbeka koeficients atkarībā no x vērtības savienojumā TiO_x [67]

Lai uzlabotu materiāla (TiO_2) termoelektriskās īpašības, nepieciešams palielināt tā elektrovadītspēju. Lai iegūtu nestehiometrisku titāna dioksīdu, to parasti reducē H_2 vai CO vidē, augstās temperatūrās. Tomēr iespējams izmantot arī drošākas un vienkāršākas reducēšanas metodes. *Yun Lu et al.* pētījumā apskatīts TiO_2 reducēšanas process izmantojot oglekli. Autori izgatavoja vairākus TiO_{2-x} paraugus ar SPS (*spark plasma sintering*) metodi temperatūru diapazonā no 800 līdz 1100 °C un novēroja, ka labākā elektrovadītspēja bija paraugiem, kuri ar SPS metodes palīdzību tika saņemti augstākās temperatūrās. Zēbeka koeficients visvairāk reducētajam paraugam (1100 °C) bija aptuveni 300 $\mu\text{V/K}$, vadītspējas aktivācijas enerģija 0.009 eV, savukārt termoelektriskais jaudas faktors $1 \cdot 10^{-4} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$. Autors pierādīja, ka iegūstot paraugu ar salīdzinoši zemāku pretestību nekā literatūrā atrodamās līdzīgās publikācijās, var iegūt konkurējošu jaudas faktora vērtību [35]. Lielā mērā tas saistīts ar SPS metodes īpatnībām, kas ierobežo keramikas graudu augšanu karsēšanas laikā. Kaut gan termoelektriskais jaudas faktors šajā autoru darbā ir zemāks nekā tādiem n-tipu pusvadītāju materiāliem kā ar Al leģēts ZnO ($\sim 9.8 \cdot 10^{-3} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$) [76], ar Y leģēts SrTiO_3 ($1.2 \cdot 10^{-3} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$) [77] un $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ ($2.8 \sim 3.6 \cdot 10^{-3} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$) [78-80], tomēr iepriekš aprakstītais process ir salīdzinoši vienkāršāks un lētāks, tāpat kā izejmateriāls.

3. KERAMIKAS IZSTRĀDĀJUMU SAGATAVOŠANAS PAMATPROCESI

3.1. Keramikas izstrādājumu sagatavošanas tehnoloģiskā shēma

16. attēlā redzama vispārīga keramikas izstrādājumu ražošanas shēma. Jāatzīmē, ka katrā individuālā gadījumā kādu procesu var neveikt, bet kāds var atkārtoties pat vairākas reizes [81, 82].



16. att. Vispārīga keramikas izstrādājumu ražošanas shēma

3.2. Izejvielu apstrāde

Šajā stadijā pamatprocesi ir smalcināšana, attīrīšana, šķirošana, termiskā apstrāde, disperģēšana šķidrumā un granulēšana.

Smalcināšanas mērķis ir samazināt izejvielu daļiņu izmērus, lai „atbrīvotu” dažādus piemaisījumus, sadalītu agregātus, mainītu daļiņu izmēru sadalījumu, atvieglotu maisīšanu, formēšanu un aktivizētu daļiņu saķepšanu apdedzināšanas laikā. Pirmās pakāpes smalcināšana parasti samazina materiāla daļiņas līdz aptuveni 1 cm izmēriem. Otrās pakāpes smalcināšanā var iegūt līdz pat 1 mm lielas daļiņas. Dažāda tipa dzirnavās, no kurām visbiežāk izmantotās ir bumbu dzirnavas, daļiņu izmēri tiek samazināti līdz aptuveni 1 μm . Malšana dzirnavās, atšķirībā no iepriekšminētajiem smalcināšanas veidiem, kur tiek smalcināts sauss materiāls, var būt gan sauss, gan mitrs smalcināšanas process. Mitrajā malšanā par malšanas šķidrumu parasti izmanto ūdeni vai spirtus [83-88].

Lai izejvielas attīrītu no piemaisījumiem, izmanto vairākas metodes. Ūdenī šķīstošos savienojumus var aizvākt, izskalojot izejvielas ar destilētu ūdeni un nofiltrējot. Ūdenī nešķīstošu savienojumu aizvākšanai var izmantot organiskos šķīdinātājus. Dažkārt metālu aizvākšanai izmanto skalošanu ar skābi. Elektromagnētus izmanto, lai atdalītu piemaisījumus, kas magnetizējas [81, 82].

Šķirošanā materiālu sadala pēc daļiņu izmēriem. Šķirošanai pēc izmēra parasti izmanto vibrosietus [83, 89]. Sauso sijāšanu izmanto, lai iegūtu daļiņas līdz aptuveni 44 μm . Ar piespiedu gaisa plūsmas un ultraskaņas sijāšanu var iegūt daļiņas līdz 37 μm . Ar mitro sijāšanu var atdalīt daļiņas līdz 25 μm [82].

Termiskā apstrāde ir keramikas materiāla karsēšana, lai atbrīvotu to no gaistošām vielām (piemēram, CO_2 , mehāniski saistītā H_2O) un izraisītu strukturālas pārmaiņas, iegūstot vēlamā sastāva un fāzes produktu. Parasti termisko apstrādi veic nepārtrauktas darbības krāsnīs [85, 90-94].

Dažkārt veic keramikas pulveru disperģēšanu šķidrumā (ūdenī), izveidojot dulķi. Dulķu radīšana atvieglo maisīšanu un samazina daļiņu aglomerāciju. Galvenais šī procesa trūkums ir tas, ka šķidrums pirms apdedzināšanas ir jāatdala [81, 82], ko praksē realizē, izmantojot filtrpreses.

Keramikas pulverus nereti mēdz granulēt, lai atvieglotu to pārvietošanu, iepakojšanu un sablīvēšanu. Granulēšanu var veikt pulveri sajaucot ar piedevām un maisījumu maisot vai arī ar izsmidzināšanas žāvēšanu.

3.3. Masas mīcīšana un maisīšana

Kad izejvielas ir nogādātas maisītājā, sākas maisīšanas process. Maisīšana turpinās vairākas minūtes līdz maisījums kļuvis viendabīgs. Maisīšanas mērķis nav panākt homogenitāti daļiņu līmenī, bet tikai samazināt lielu koncentrāciju starpības maisījumā [95].

Maisīšanas gaitā keramikas pulveriem parasti pievieno dažādas piedevas, bez kurām nebūtu iespējama pulveru formēšana. Par šķidro fāzi visbiežāk izmanto ūdeni. Kā šķidro fāzi var izmantot arī organiskos šķīdinātājus, piemēram, dažādus spirtus (piedevu un šķidrās fāzes nozīme sīkāk aplūkota 3.4. nodaļā) [95].

Nākamais process - mīcīšana. Mīcīšana ir ne tikai daļiņu tālāka samaisīšana, bet arī daļiņu aglomerātu sadalīšana, novēršot turpmāku lielu aglomerātu rašanos [95, 96]. Daudzas sintētiskās un dabīgās vielas veidotas no kristāliskām vai amorfām daļiņām, kuras kopā satur fizikālie spēki. Bīdes spriegumu palielināšanas mērķis ir arī sagraut spēkus, kas satur daļiņas un nodrošināt to pilnīgu sajaukšanos ar šķidro fāzi. Eksperimentāli novērots, ka mīcīšana ievērojami samazina masas tieksmi vēlāk plaisāt ekstrūzijas laikā. Plaisāšana saistīta ar masas nepiemērotu konsistenci, jo pastāv apgabali ar pazeminātu šķidrums koncentrāciju, kas parasti noved pie plaisām un lūzumiem [95].

Maisīšanas procesā masā iejaukto gāzu aizvākšanu jeb vakuūmēšanu veic maisīšanas-mīcīšanas iekārtā vai vēlāk - formēšanas iekārtā. Vakuūmēšanu parasti veic ar dažādu vakuūmiekārtu palīdzību [86, 91, 95, 97]. Ja to neveic, tad produkta saplaisāšana un salūšana pēc izspiešanas no presformas notiek daudz biežāk [95].

Tāpat keramiskā masa sastāv no keramikas izejvielu pulvera, piedevām un šķidrās fāzes (visbiežāk - ūdens), kuras maisīšanas un mīcīšanas rezultātā veido homogēnu masu.

3.4. Ūdens un piedevu nozīme keramikas masas sagatavošanā

3.4.1. Ūdens

Daļiņas, no kurām veido sarežģītas formas objektus, bieži vien ir cietas un abrazīvas. Atkarībā no pielietojuma galaproduktam jāatbilst precīziem izmēriem, labām mehāniskajām vai elektriskām īpašībām. Lai no abrazīviem materiāliem iegūtu plastisku, ekstrudējamu masu, tiem pievieno piedevas [84, 87, 98, 99-101]. Dažos gadījumos piedevas nav nepieciešamas, jo materiāls jau dabīgi ir viegli ekstrudējams.

Pirmais solis procesa uzlabošanai ir ūdens vai kāda cita šķidrums pievienošana, neizmantojot piedevas. Tomēr parasti tas nelīdz. Pakļaujot maisījumu spiedienam, ūdens ātri aizplūst. Tas notiek tādēļ, ka sākumā visu spiedienu uzņem šķidrums, kā rezultātā tas

pārvietošanas starp daļiņām pa spiediena gradientu. Tad spiediens pāriet uz cieto fāzi un parādās berzes spēki, kas negatīvi ietekmē formēšanas procesu. Šķidrums ātri izspiežas uz virsmas. Pateicoties apgabaliem ar zemu bīdes pretestību, sākas masas pārvietošanās, kas izraisa maisījuma izplešanos, rezultātā spiediena pielikšana acumirkļi palielina lokālo tukšumu izmērus. Pieaugošais tilpums šajos apgabalos izsūc ūdeni no apkārtējiem apgabaliem, kuros momentāni pieaug berze [95]. Šo pašu efektu var novērot, kad iekāpjam mitrās smiltīs; apgabali ap pēdu kļūst sausi, un, kad pēdu noņemam – nospiedums ir piepildījies ar ūdeni.

Tomēr, ja pievieno piemērotas piedevas, novērojamas radikālas izmaiņas. Piemēram, māli, kam ir daudz mazāki daļiņu izmēri un ķīmiska tieksme pēc ūdens, stipri samazina ūdens pārvietošanos caur cieto fāzi. Ja mēs tagad atkārtotu testu ar pēdas nospiedumu, tad ap pēdas nospiedumu neparādītos sausi apgabali un materiāls liptu mums pie zolēm. Šķidrums tagad ir „ieslēgts” daļiņu matricā, jo pastāv daudz lielāka pretestība šķidrums plūsmai, un šķidrums daudz labāk iztur pielikto spiedienu [95]. Tas savukārt nodrošina to, ka daļiņas ap kontaktpunktiem ir it kā ieeļļotas, tādēļ materiāls ir formējams un piemērots ekstrūzijai.

Tādējādi var secināt, ka sekmīga procesa pamatā ir piedevu un šķidrās fāzes, pievienošana tādos daudzumos, lai masa būtu formējama pie zemiem spiedieniem. Varētu domāt, ka jo vairāk šķidrums pievieno, jo labāk, tomēr šķidrums daudzuma palielināšana palielina arī tā pārvietošanās apjomu. Tādējādi tiek panākts pretējs efekts vēlamojam; no lielas šķidrums pārvietošanās ir jāizvairās [95].

Ekstrudējamajam materiālam jābūt arī pietiekami izturīgam. Tādēļ nepieciešams mazs šķidrums daudzums. Tas savukārt palielina skrūvei nepieciešamo spiedienu. Spiediena palielināšana palielina šķidrums migrāciju. Praksē starp abiem procesiem jāatrod optimums.

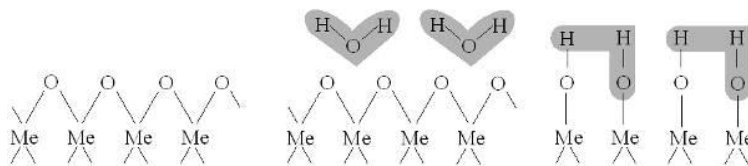
No visa iepriekš minētā redzams, ka šķidrās fāzes izvēle un tās daudzums ir vissvarīgākais punkts masas sagatavošanas procesā izstrādājumu formēšanai ar ekstrūzijas paņēmieni.

Visi aplūkojamie materiāli (silikāti, oksīdi) ar ūdeni, kā šķidro fāzi, veido heterogēnu maisījumu. Parasti šķidrās fāzes sastāvs svārstās no 2 līdz 47 masas % [95, 101-104] atkarībā no katra konkrētā procesa īpatnībām. Pēc mitruma satura procesus iedala [95]:

- sausi => 2 - 6% ūdens;
- vidēji mitrie => 5 - 9% ūdens;
- mitrie => 8 < % ūdens.

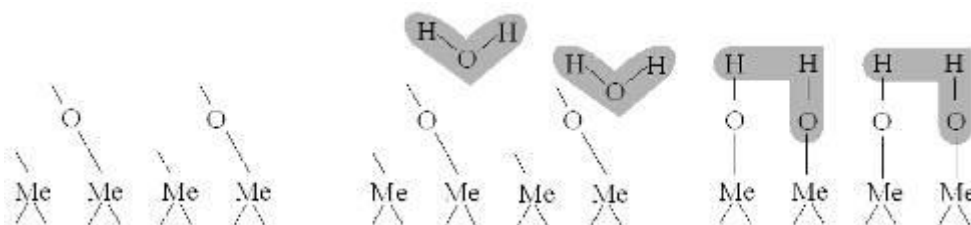
Tiek uzskatīts, ka silikātu vai oksīdu keramikas graudu mijiedarbība ar ūdeni ir atkarīga no uz šo graudu virsmas esošo jonu tieksmes veidot saiti ar pretēja lādiņa joniem. Bet cietās

vielās šo jonu neutralizēšanās spēja ir ļoti ierobežota, tad to panāk ar H₂O molekulām. Šī graudu ārējā virsma iepriekš minētajiem materiāliem sastāv no O²⁻ joniem. Šie joni veidojas arī pašā kristālā, kad tie absorbē skābekli, lai piesātinātu nepiesātinātos jonus (17. att.) [95].



17. att. Metāla oksīda kristāla virsmas hidrolīze [95]

Šie joni veidojas arī vairāku kristālu virsmu savstarpējās berzes dēļ, kad ārējo spēku (piemēram, mīcīšanas) ietekmē tiek sarauta daļa saišu. Šīm brīvajām (sarautajām) saitēm ir spēcīga tieksme piesātināties un notiek reakcijas, kas parādītas 18. attēlā.



18. att. Metāla oksīda kristāla virsmas hidrolīze [95]

3.4.2. Piedevu klasifikācija un to raksturojums

Kā jau iepriekš norādīts, lai pulveri varētu ekstrudēt, ir jāizveido plastiska masa. Plastiskumu iegūst, pievienojot pulverim ūdeni un piedevas. Piedevas atkarībā no to ietekmes uz keramikas masas formēšanas procesu, iedala:

- sabiezinātāji un saistvielas;
- ziežēļļa (ieeļļošana) un piedevas, kas atvieglo presēšanu;
- mitrinošie aģenti [95].

Daudzos gadījumos viena piedeva var veikt arī vairākas no šīm funkcijām vienlaicīgi [95].

Piedevas var būt gan organiskas vielas, gan neorganiskas [84, 87, 98-101]. Piedevas pēc to iedarbības veida dažādi autori klasificē nedaudz atšķirīgi, taču pamatā dominē divi klasifikācijas veidi. Pirmajā variantā piedevas iedala: saistvielās, lubrikantos, plastifikatoros, dispersantos u.c. [84, 85, 87, 96, 103-108]. Otrā variantā visas piedevas tiek uzskatītas par plastifikatoriem (vielām, kas palīdz no pulvera izveidot plastisku masu), savukārt plastifikatorus iedala sīkāk: sabiezinātāji, lubrikanti, piedevas, kas atvieglo presēšanu, mitrinošie aģenti, saistvielas, atdalošie aģenti u.c. [95].

Sabiezinātājus jeb viskozitātes palielinātājus parasti iegūst no poliēteriem un polispirtiem [95]. Šeit ietilpst arī polisaharīdu, piemēram, celulozes atvasinājumi [105].

Zieželļas - tās pievieno, lai mazinātu berzi starp daļiņām vai starp daļiņām un presformas sieniņu. Šīs grupas piedevas parasti ir poliēteri, spirti, taukskābes (piemēram, stearīnskābe) un dažādi vaski [95, 98, 102, 107, 109, 110].

Piedevas presēšanas procesa atvieglošanai – tās ir taukskābes un poliēteri. Taukskābes reakcijā ar, piemēram, etilēnglikolu, dod ūdenī šķīstošu maisījumu. Šo piedevu iedarbība salīdzināma ar zieželļām. Atšķirība ir tā, ka šīs piedevas veido eļļainu slāni tikai ap atsevišķām keramiskās masas daļiņām, t.i., masas iekšienē.

Mitrinošie aģenti mazina ūdens virsmas spraigumu, līdz ar to keramikas daļiņas labāk mitrinās, jo ir pieaudzis šķidrums virsmas laukums [95]. Tā rezultātā uzlabojas masas ūdens piesaiste. Mitrinošie aģenti galvenokārt ir virsmaktīvās vielas, t.i., anjonu, katjonu vai nejonu tipa. To molekulas sastāv no hidrofobās daļas R` (alkil- vai arilgrupas) un hidrofilās daļas. Hidrofilā daļa var būt katjonu tipa (piemēram, kvartāra amino grupa), anjonu tipa (piemēram, sulfon-, sulfāt-, karboksilgrupa) vai nejonu tipa (piemēram, polispirtu vai poliēteru atlikumi). Šo funkcionālo grupu izvēle atkarīga no keramikas masas virsmas lādiņa tipa. Hidrofobās daļas izvēle savukārt atkarīga no pārveidoto daļiņu vēlamās atgrūšanās spējas [95, 109].

Kā **saistvielas** galvenokārt izmanto polispirtu un polisaharīdu atvasinājumus [84, 87, 109, 102]. Saistvielu uzdevums ir sekmēt ekstrudēto produktu pietiekamu izturību, lai to varētu pārvietot [109]. Turklāt tās ne tikai pilda līmes funkciju, bet, atkarībā no struktūras un molmasas, var būt arī kā sabiezinātājs un lubrikants [95]. Saistvielai jāpiemīt sekojošām īpašībām: 1) jāpiešķir mehānisko izturību izveidotām sagatavēm; 2) jāsadalās un jāizgaist apdedzināšanas laikā samērā zemās temperatūrās, neveidojot papildus porainību, kā arī nedrīkst saturēt neorganiskās vielas, kuras varētu palikt materiālā pēc apdedzināšanas; 3) labi jāsamaisās ar TiO₂ pulveri.

Atdalošos aģentus iegūst no taukskābēm. Šīs piedevas pievienošanas mērķis ir radīt eļļainu slāni starp keramikas masu un presformas sieniņu, novēršot masas pielipšanu pie šīs sieniņas. Atšķirībā no lubrikantiem šīs piedevas galvenokārt izmanto pie uniaksiālās presēšanas.

3.5. Masas plastiskums un tā noteikšanas metodes

Keramikas ekstrūzijā plastiskums ir vissvarīgākais masas raksturlielums. Plastiskums ir ķermeņa spēja saglabāt piešķirto formu arī pēc spēka iedarbības beigām. Keramikas masai

plastiskumu ietekmē galvenokārt masas mitruma saturs, graudu izmēru sadalījums, mineralogiskā struktūra, piedevas un masas vakuumēšana [95].

3.5.1. Plastiskumu ietekmējošie faktori

Mitruma saturs. Masas mitruma satura loma kvalitatīvu produktu iegūšanā tika apskatīta jau 3.4. nodaļā. Mitruma satura noteikšanai pamatā izmanto divas metodes: mitruma analizatorus un mitruma svarus [95].

Daļiņu izmēru sadalījums. Daļiņu izmēru sadalījumam ir būtiska ietekme gan uz procesa tehnoloģiskajiem parametriem, gan paša materiāla īpašībām. Laboratorijās pamatā izmanto šādas metodes daļiņu izmēru noteikšanai: sauso sijāšanu, mitro sijāšanu; centrifugēšanu; sedimentācijas metodes un lāzergranulometriju [89, 93, 95, 96].

Mineralogiskā struktūra. Izejmateriālu mineralogiskajai analīzei ir izšķiroša nozīme uz procesu tehnoloģiskajiem parametriem un gala produktu īpašībām. Vīlu mineralogisko analīzi veic ar rentgenstaru difraktometru palīdzību.

Piedevas. Piedevas var ļoti spēcīgi ietekmēt masas plastiskumu, it īpaši „nemālu” izstrādājumiem. Lielāko daļu speciālo keramiku nemaz nav iespējams ekstrudēt nepievienojot piedevas. Parasti tie ir piedevu „kokteiļi”, kuru sastāvs ir katras konkrētās ražotnes firmas noslēpums [95].

Vakuumēšana. Arī vakuumēšana ļoti iespaido masas plastiskumu. Masā ieslēgtais gaiss samazina tās plastiskumu, kā arī veicina izstrādājuma dažādu defektu (pūslīšu, plaisu, slāņainas struktūras) rašanos [81]. Rūpnīcās vakuumēšanu veic ar 5-10 mbar spiedienu. No vēl zemāka vakuuma parasti cenšas izvairīties, lai masa vakuumkamerā neizzūtu. Ja vakuumēšana netiek veikta, ekstrudētais produkts ir ar pazeminātu blīvumu un stiprību, jo tā porās vēl joprojām atrodas gaiss [95].

3.5.2. Plastiskuma noteikšanas metodes

5. tabulā apkopoti svarīgākie keramikas materiālu plastiskuma noteikšanas principi un metodes. Tomēr pat šodien vēl nav metodes, ar kuru varētu skaidri un nekļūdīgi noteikt ekstrūzijai tik svarīgo plastiskumu. Par visprecīzākajām uzskatāmas tās metodes, kas simulē ekstrūzijas procesu [95].

Plastiskuma noteikšanas metodes [95]

Mērīšanas princips	Piemērs	Mērījuma kvalitāte	Laika patēriņš	Piezīmes
1	2	3	4	5
Trieciena deformācija	Pfeferkorna metode	Vidējs	Vidējs	Nepieciešami atsevišķi testa paraugi
Iespiešanās	Penetrometrs	No vidējas līdz augstai – atkarībā no iekārtas	Mazs	Plastiskumu var tieši noteikt no produkta (nav vajadzīgi atsevišķi testa paraugi)
Spiediens	Ekstrūdera simulators	Augsta	Liels	Nepieciešami atsevišķi testa paraugi
Bīdes spriegumi	Brabendera metode Plastogrāfs	Augsta	Vidējs	Plastiskumu var noteikt tieši no produkta (nav vajadzīgi atsevišķi testa paraugi)
Stiepes izturība (spēks)	Linseja metode	Vidējs	Vidējs	Nepieciešami atsevišķi testa paraugi
Plaisu veidošanās	Dītcēla metode	Zema	Vidējs	Nepieciešami atsevišķi testa paraugi; subjektīva metode

3.6. Keramikas izstrādājumu formēšana ar ekstrūzijas metodi

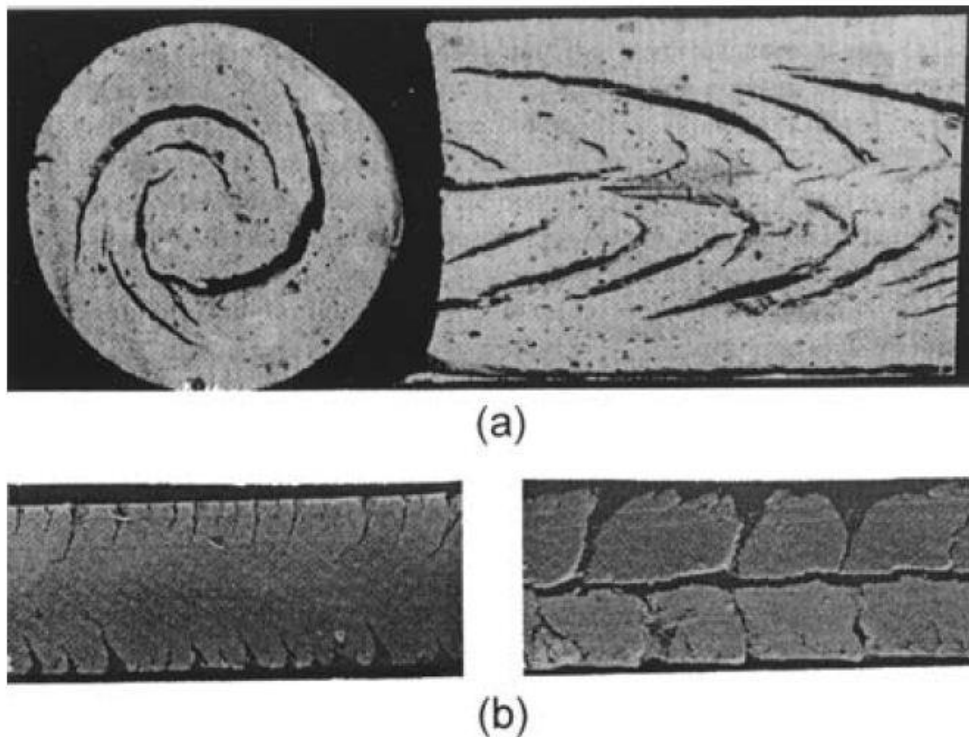
Izplatītākās formēšanas metodes ir pulveru presēšana, liešana formā, liešana zem spiediena un ekstrūzija. Atbilstoši darba tēmai sīkāk apskatīta ekstrūzija.

Ekstrūzijas metode ir plaši izmantota ne tikai tradicionālās keramikas nozarē (ķieģeļu, flīžu, cauruļu vai stienīšu izgatavošana), kur tiek izmantotas vienkāršas ekstruderu uzgaļu formas, bet arī speciālās tehniskās keramikas ražošanai (katalizatoriem, kondensatoriem, elektrolīzes elektrodiem utt.), kur uzgaļi ir ar daudz sarežģītāku profilu.

Sekmīgu ekstrūzijas procesu nodrošina divi pamatkritēriji: 1) ekstrūdejamai masai jābūt ar noteiktu plastiskumu, lai piedotu noteiktu formu izstrādājumam; 2) ekstrudātam jābūt pietiekoši izturīgam, lai to neietekmētu dabiskā deformācija - gravitācija [95, 25]. Savukārt, lai nodrošinātu iepriekšminētos parametrus, jāizveido optimāla masas sastāva kompozīcija.

Ja neievēro iepriekšminētos nosacījumus, var veidoties ekstrudāti ar defektiem. Makroskopiskie defekti – laminēšanās (tilpumā), virsmas plaisāšana un segregācija aplūkojami 19. attēlā. Laminēšanās ir ļoti izplatīts deformēšanas veids, kas veidojas masas nepilnīgai sajaucībai ap ekstrūdera skrūvi. Virsmas plaisāšana rodas, ja masa ir nepietiekoši

plastiska. Segregācija ir saistīta ar šķidrās fāzes atdalīšanos, to izraisa nepietiekama masas maisīšana/mīcīšana. Ekstrūzijas laikā var rasties arī mikroskopiskie defekti – poras (gaisa ieslēgumi) un dažādi ieslēgumi (piesārņojuma dēļ) [25].



19. att. Raksturīgie defekti ekstrūzijas laikā: a) laiminēšanās un b) virsmas plaisāšana [25]

Tikko ekstrudētais objekts nav stingrs, tādēļ tas jāpārvieto ļoti uzmanīgi. Ekstrudāta pārvietošanas sistēmai ir ļoti liela nozīme. Konveijera lentai vai citam pie cita saliktiem veltniem jāgriežas ar tādu pašu ātrumu, ar kādu pārvietojas ekstrudāts. Dažiem produktiem var arī ļaut gravitācijas ietekmē no presformas nokrist savācējtraukā. Tas attiecināms uz tādiem produktiem, kurus iegūst granulu veidā - tiem precīzs izmērs un forma nav tik svarīga [95].

Ja produktiem ir ne tikai prasības pēc konkrēta šķērsriezuma, bet arī garuma, tad produkta sagriešanu veic ar rotējošiem asmeņiem vai tievu stieplīti. Lai iegūtais produkts būtu vajadzīgajā garumā, jābūt perfekti saskaņotam ekstrūzijas, konveijera un griešanas ātrumam. Nogriezējs parasti atrodas pie presformas uzgaļa beigām. Griešana nedrīkst bojāt paraugu, piemēram, saplacināt poras vai radīt nepareizu griezuma plakni [90, 96, 98, 102, 103, 111, 112].

3.7. Žāvēšana

Pēc formēšanas seko ekstrudāta žāvēšana. Žāvēšanu veic, lai no produkta aizvadītu pirms formēšanas pievienoto šķidro fāzi (parasti ūdeni). Žāvēšanas process ir sarežģīts, un stingri jāievēro temperatūras celšanas grafiks. Žāvēšanas laikā formētajos izstrādājumos var veidoties defekti, kuru cēlonis ir iekšējo spriegumu veidošanās materiālā nevienmērīga sarukuma rezultātā, materiālam pārejot no plastiska stāvokļa elastīgi trauslā. Žāvēšanas defekti izpaužas kā plaisas un deformācija. Žāvēšana jāorganizē tā, lai izvairītos no šķidrums iztvaikošanas porās, kā rezultātā produkts tiktu stipri bojāts (žūšanas ātrumam jābūt mazākam par mitruma difūzijas ātrumu produktā). Pie pārāk strauja žūšanas ātruma poras arī strauji sarūk, apgrūtinot mitruma izdalīšanos no iekšējiem slāņiem. Žūšanas laikā produkts sarūk - to izraisa attāluma samazināšanās starp daļiņām. Žāvēšana var ilgt no dažām stundām līdz pat vairākām diennaktīm. Žāvēšanu visbiežāk veic periodiskas darbības tūņveida žāvētavās [81, 84, 86, 87, 91, 95].

3.8. Termiskā apstrāde

Pirms apdedzināšanas keramikas materiālu pusfabrikātus nereti termiski apstrādā pie temperatūras, kas krietni zemāka par apdedzināšanas temperatūru. Mērķis ir nodrošināt papildus žāvēšanu, lai iztvaicētu vai sadalītu daļu organisko piedevu un citus piemaisījumus, kā arī daļu atlikušā ūdens. Termiskās apstrādes laikā notiek kristālisko struktūru maiņa, saķepšana, graudu augšana u.c. procesi, kuri veido keramisku materiālu struktūru un raksturīgās īpašības.

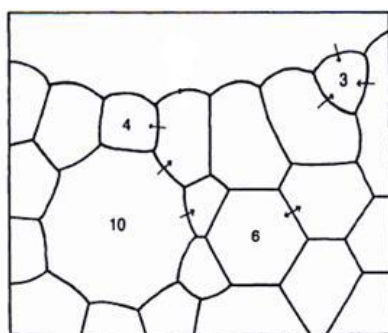
Apdedzināšanas procesa laikā notiekošos fizikāli ķīmiskos procesus, kas ir tipiski keramikas tehnoloģijai, sauc par saķepšanu. Saķepšanas procesa būtība ir brīvās telpas (poru, telpas starp graudiem u.c.) aizpildīšana ar vielu. Tā rezultātā palielinās materiāla blīvums un sarukums. Līdzīgi kā citos neatgriezeniskos procesos, saķepšana saistīta ar sistēmas brīvās enerģijas samazināšanos. Saķepšana galvenokārt notiek atomu, jonu un molekulu difūzijas rezultātā, ko sekmē kristālisku vielu režģos esošie defekti. Graudos un starp graudiem esošajām porām aizpildoties ar vielu, samazinās virsma. Šis process izraisa summārās sistēmas virsmas samazināšanos. Tehnoloģiskie parametri, kas ietekmē apdedzināšanas procesu ir apdedzināšanas temperatūra, laiks, spiediens un vide (oksidējoša, reducējoša, neitrāla). Apdedzināšanu var iedalīt trīs lielos periodos – uzsildīšana, apdedzināšana un atdzesēšana [81, 95].

Uzsildīšanas periodā (līdz 200 °C temperatūrai) izdalās atlikušais mehāniski un fizikāļķīmiski saistītais mitrums (sildīšanas ātrums šajā periodā parasti ir 1.5-5.0 °C/min) [84,

86, 87, 94, 103, 106, 113, 114]. Lai novērstu izstrādājumu plaisāšanu, līdz pilnīgai mitruma izdalīšanai temperatūru paaugstina lēni un vienmērīgi. Šajā procesa daļā produkts parasti ir vistrauslākais, jo atsevišķās mazās daļiņas kopā satur ļoti vāji spēki. Tādēļ arī apdedzināšanas sākumā iepriekš pievienotām saistvielām (parasti tie ir dažādi polisaharīdi) ir būtiska nozīme, kas palīdz daļiņām saturēties kopā.

Pēc mehāniski un fizikālķīmiski saistītā mitruma izdalīšanās 450-900 °C izdalās ķīmiski saistītais ūdens. Izdegot piedevām, pakāpeniski izstrādājums zaudē plastiskumu un kļūst porains [81]. Optimālā apdedzināšanas temperatūra un izturēšanas ilgums atkarīgs no izejvielu ķīmiski mineralogiskā un granulometriskā sastāva, un izstrādājuma ģeometriskiem izmēriem. Lai nodrošinātu vajadzīgās produkta īpašības un izmērus, ļoti būtisks ir arī apdedzināšanas režīms.

Jāņem vērā, ka, atkarībā no izvēlētajām izejvielām un karsēšanas ātruma, apdedzināšanas laikā produkts saruks. Šajā periodā notiek arī graudu augšana. Shematisks graudu augšanas process saķepšanas procesa laikā polikristāliska ķermeņa šķērsgriezumā, apskatāms 20. attēlā. Redzams, ka polikristāliskā ķermeņa tilpumā veidojas dažādas formas graudi – sešstūra formas, kā arī graudi, kuriem ir vairāk vai mazāk par sešiem virsmas plakņu stūriem. Ja graudiem ir sešas plaknes, tiem veidojas taisnas graudu robežas. Starp sešstūrainajiem graudiem to saskares vietās veidojas 120 ° leņķis. Ja graudam ir vairāk par sešiem stūriem, grauda robeža ir sfēriski ieliekta savukārt ja mazāk – sfēriski izliekta. Termodinamiski stabils ir tāds stāvoklis, kurā brīvā enerģija ir minimāla. Graudu augšanas gadījumā sistēma tiecas uz virsmas enerģijas minimumu, t.i. – graudu virsmas samazināšanos.



20. att. Shematisks graudu augšanas attēlojums polikristāliska ķermeņa šķērsgriezumā [115]

Tā kā ieliektai robežvirsmai vienmēr ir lielāka enerģija nekā izliektai, graudu robežas pārvietojas uz mazāko graudu centriem. Tas nozīmē, ka graudi ar vairāk nekā sešiem stūriem palielināsies, savukārt graudi ar mazāk nekā sešiem stūriem samazināsies, savstarpēji saplūstot un veidojot lielākus graudus. Teorētiski graudu veidošanās varētu notikt tik ilgi,

kamēr polikristāliskais izejvielu pulveris pārvērstos par monokristālu, tomēr praksē to nenovēro un parasti izveidojas ķermenis ar noteikta lieluma graudu struktūru [116].

Atdzesēšanas režīms dažādiem keramikas izstrādājumiem ir atšķirīgs. Līdz šķidrās fāzes sastingšanas temperatūrai vairums izstrādājumu var dzesēt strauji [81, 86, 92]. Tālāka dzesēšana, lai novērstu iekšējo spriegumu rašanos, jāveic saskaņā ar reglamentu, kas atkarīgs no keramikās masas sastāva un izstrādājuma īpašībām [81].

Apdedzināšanu visbiežāk veic nepārtrauktas darbības tuneļkrāsnīs, retāk periodiskas darbības krāsnīs (mazražīgas). Speciālās apdedzināšanas metodēs izmanto apdedzināšanu zem spiediena, plazmā, ar mikroviļņiem, infrasarkanajiem stariem u.c. [81].

Apdedzinot augsttemperatūras krāsnī, jāievēro daži nosacījumi: jo lielāks krāsns tilpums ir piepildīts ar paraugiem, jo piesardzīgāk jāpaaugstina temperatūra; jo lielāki ir paraugu izmēri, jo lēnāk jāpaaugstina temperatūra; svarīgi ievērot izturēšanu laikā maksimālajā temperatūrā, lai izlīdzinātos temperatūra dažādās krāsns darba telpas daļās; jākontrolē gāzes atmosfēra krāsnī, kurai jābūt oksidējošai vai reducējošai, atkarībā no tā, kādiem mērķiem tiek gatavoti paraugi.

Dažus keramikas izstrādājumus nepieciešams papildus apstrādāt pēc apdedzināšanas – ar lāzergriešanu, mehāniski vai ķīmiski pulēt u.c. [81].

EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

4. IZMANTOTIE MATERIĀLI UN APRĪKOJUMS

4.1. Materiāli

- ✓ Titāna dioksīda anatāza pulveris *HOMBITAN LW-S* (*Sachtleben Chemie GmbH, Vācija*), reaģenta tīrība >99 %;
- ✓ Titāna dioksīda rutila pulveris, daļiņu izmērs <125 μm [5.1.10 - 5.1.12 nodaļa];
- ✓ Saistviela Zusoplast C 93 (*Zschimmer & Schwarz GmbH*) – plastificējoša piedeva uz celulozes atvasinājuma bāzes;
- ✓ Eļļa PRODUKT KP 5144 (*Zschimmer & Schwarz GmbH*);
- ✓ Destilēts ūdens.

4.2. Izmantotais aprīkojums

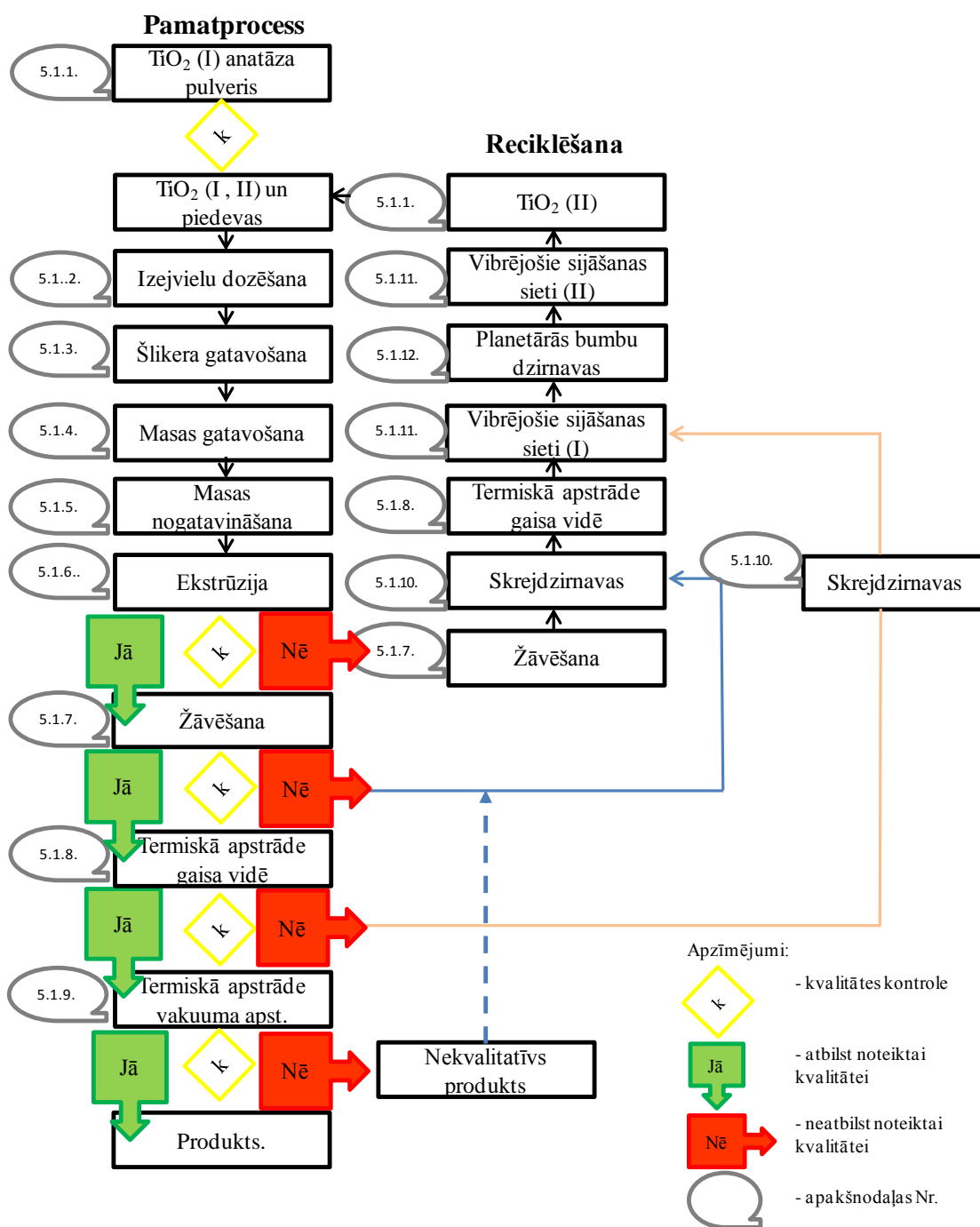
- ✓ Lāzergranulometrs *FRITSCH Analysette 22 NanoTec* – daļiņu izmēra sadalījuma noteikšanai;
- ✓ Svari *KERN STB* ($d \pm 0.01$ g; max 15 kg) – izejvielu (titāna dioksīda) svēršanai;
- ✓ Svari *ACCULAB VIC 3101* ($d \pm 0.2$ g; max 3.1 kg) - izejvielu (saistvielas un eļļas) svēršanai;
- ✓ Destilators *GFL 2001/4* – destilēta ūdens iegūšanai;
- ✓ Propellermaisītājs *Dispermat® CA 40* – šlikera sagatavošanai;
- ✓ Maisītājs-mīcītājs *AMK III U 8/IV* – ekstrūzijas masas sagatavošanai;
- ✓ Penetrometrs *AFG 100N* – masas plastiskuma mērīšanai;
- ✓ Mitruma svāri *KERN MRS 120-3* – masas/paraugu mitruma satura noteikšanai;
- ✓ Planetārās bumbu dzirnavas *FRITSCH Pulverisette 5* – izejmateriāla (rutila) malšanai;
- ✓ Vibrējošie sijāšanas sieti *FRITSCH Analysette 3* - samaltā pulvera (rutila) sijāšanai;
- ✓ Ekstrūders *DORST V 10 SpHV* – masas ekstrūzijai;
- ✓ Zāģis *RUBI DIAMANT DW-200* – noteiktas formas paraugu sazāģēšanai;
- ✓ Diferenciāļtermiskais analizators (DTA) *BAHR Thermoanalyse DTA 703* (Temperatūras diapazons līdz 1500 °C) – paraugu diferenciāļtermiskās analīzes veikšanai;
- ✓ Augsttemperatūras mikroskops *EMO-1750/30-K* (*Hesse Instruments*), Vācija
Maksimālā krāsns temperatūra: 1750 °C – saķepšanas profila noteikšanai

- ✓ Rentgenstaru difraktometrs (XRD) *PANalytical X`Pert PRO* (Rtg lampa ar Cu anodu, vismaz 2200 W, 60 kV, 55 mA) – paraugu kristālisko fāžu sastāva noteikšanai;
- ✓ Rentgenstaru difraktometrs *Rigaku SmartLab* ar monohromatoru (Rtg lampa ar rotējošo Cu anodu, vismaz 2200 W, 40 kV, 150 mA) – paraugu kristālisko fāžu sastāva noteikšanai;
- ✓ Lauka emisijas skenējošais elektronu mikroskops (SEM) *Tescan Mira/LMU* – paraugu mikrostrukturās pētīšanai;
- ✓ SEM attēlu apstrādes programma *Vega TC* – keramikas graudu diametru mērīšanai;
- ✓ Stereomikroskops *Leica MZI6A* ar attēlu apstrādes programmu *Image Pro-Plus 6.0* – paraugu vizuālai novērtēšanai;
- ✓ Furjē transformācijas infrasarkanais spektrometrs (FTIR) *Varian 800*, Diapazons: 400 – 4000 cm^{-1}) – materiāla ķīmisko saišu grupu identificēšanai;
- ✓ Ramana spektrometrs - *Renishaw inVia micro-Raman* - pēta molekulu svārstības.
- ✓ Mufeļkrāsns *Nabertherm LH 15/14* (T_{max} 1400 °C) – ekstrudēto paraugu termiskajai apstrādei gaisa vidē;
- ✓ Mufeļkrāsns *Nabertherm LHT 08/16* (T_{max} 1600 °C) – ekstrudēto paraugu termiskajai apstrādei gaisa vidē;
- ✓ Vakuumkrāsns *CTB - 2.4.2/15 I3* (T_{max} =1400 °C, termiskā apstrāde notiek pie spiediena spiediena $(5-8)\times 10^{-3}$ Pa) – ekstrudēto paraugu papildus termiskajai apstrādei vakuuma apstākļos;
- ✓ Mazapgriezīnu zāģis *Buehler IsoMet Low Speed Saw* – paraugu griešanai, zāģēts ar dimanta ripu, kuras biezums 0.4mm;
- ✓ Elektroniskais bīdmērs *VELLEMAN DCA 150* ($d \pm 0.01$ mm; max 150 mm) – paraugu ģeometrisku izmēru noteikšanai;
- ✓ Analītiskie svāri *KERN 770* ($d \pm 0.0001$ g, max 200 g) – paraugu svēršanai;
- ✓ Vakuumiekārta *VBH – 2V* – vara elektrodu pārklājuma uznešanai uz paraugu galiem;
- ✓ Terraommetrs *E6 – 13A* (precizitātes klase ~ 2.5 $R_{\text{max}}=10^{13}$ Ω) – paraugu elektrisko pretestību mērīšanai;
- ✓ Vintstona tilts *MO – 62* (precizitātes klase 0.1, $R_{\text{max}}=10^6$ Ω) – paraugu elektrisko pretestību mērīšanai;
- ✓ Taisngriezis *HQ POWER PS 613*, (0 – 30V, 0 – 2.5A) – vara pārklājuma uznešanai uz stienīšu galiem ar galvanizācijas metodi;
- ✓ Vakuuma sūkņi *N820.3.FT 18*;

5. TiO₂ KERAMIKAS PARAUGU IZGATAVOŠANA

5.1. Paraugu iegūšanas tehnoloģiskā shēma

TiO_{2-x} keramikas paraugu izgatavošanas tehnoloģiskā shēma parādīta 21. attēlā. Blakus pamatprocesam norādīts, kā nekvalitatīvs produkts tiek atgriezts ražošanā – nodrošināta reciklēšana. Turpinājumā pa posmiem izskaidrots katrs process – no izejvielas līdz produktam.



21. att. Tehnoloģiskā shēma TiO_{2-x} keramikas paraugu izgatavošanai

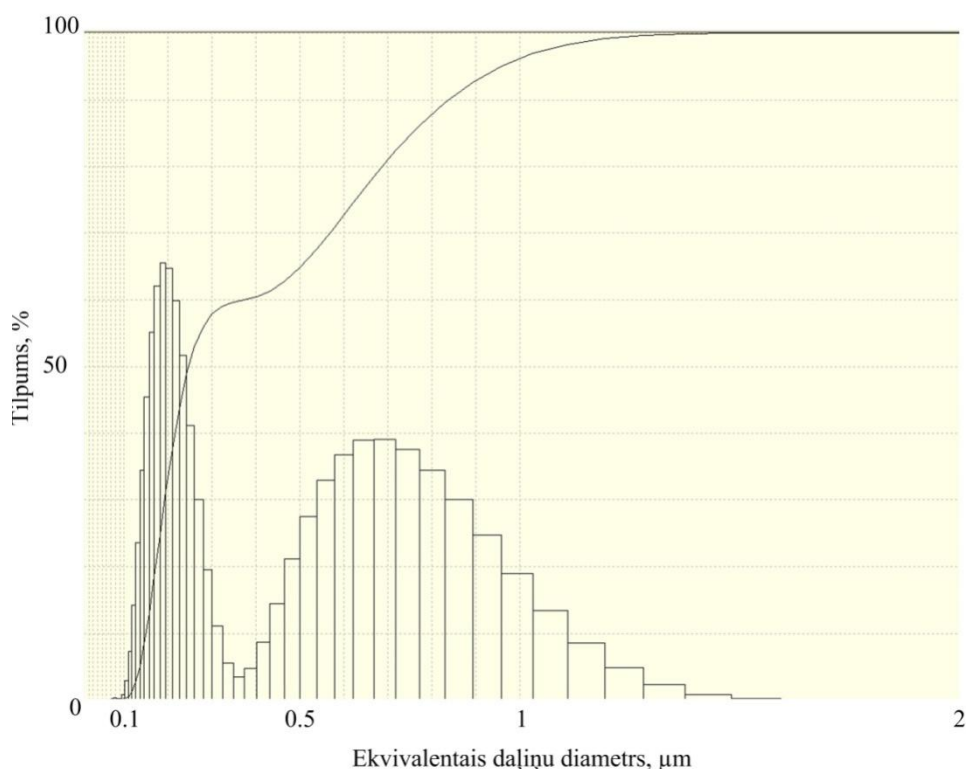
5.1.1. Izejvielu raksturojums

Kā pamatizejvielas izmantots – TiO₂ anatāza pulveris (I), reciklētais TiO₂ rutila pulveris (II) un piedevas – eļļa un saistviela. Kā keramiskās masas šķidrā komponente izmantots destilēts ūdens.

Šī darba izstrādes laikā ir veiktas trīs piegādes no TiO₂ anatāza pulvera (I) ražotāja: 2007., 2008. un 2011. gadā. Saistviela un eļļa izmantota no vienas piegādes.

Ikreiz pārbaudīts TiO₂ anatāza pulvera (I) granulometriskais sastāvs. Šī kontrole vajadzīga, lai novērtētu pulvera daļiņu izmēru sadalījumu, jo tas var ietekmēt masas sagatavošanu un sablīvēšanos ekstrūzijas laikā, kā arī saķepināšanas procesu.

Daļiņu izmēru sadalījumam izmantota *Mie* aprēķina metode. Eksperimenta apstākļi: 7% suspensijas gaismas absorbcija; 100 skenējumu skaits vienam mērījumam; daļiņu izmēra diapazons aplūkots no 0.1 līdz 2 μm.



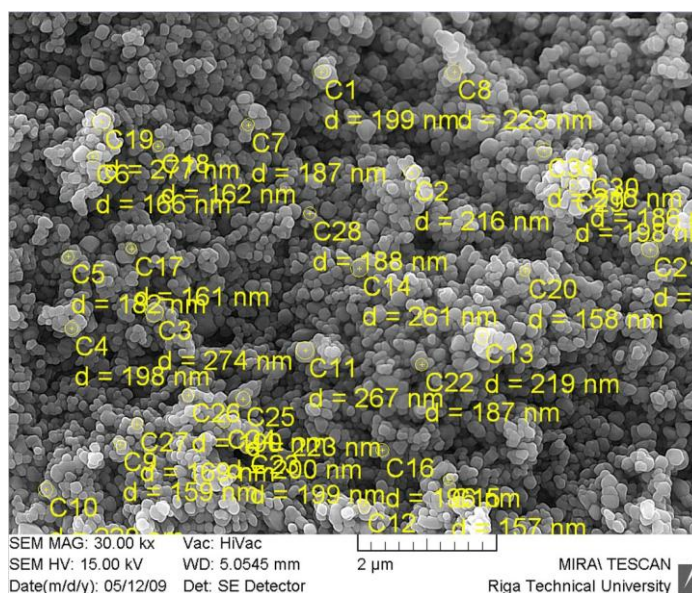
22. att. TiO₂ anatāza (*HOMBITAN LW-S*) granulemetriskā sastāva diagramma

TiO₂ anatāza pulverim noteiktā granulometriskā sastāva diagramma redzama 22. attēlā. Primārās daļiņas TiO₂ anatāza pulverim ir robežās no 0.1 līdz 0.4 μm. Redzams, ka pētāmajam pulverim veidojas arī aglomerāti, kuru izmēri ir robežās no 0.4 līdz 1.5 μm. Lai raksturotu grafiku, tas tiek sadalīts divās daļās, līdz atzīmei 0.4 μm ir primārās daļiņas, otrajā daļā aglomerāti. Anatāza pulveri var raksturot kā bimodālu daļiņu sadalījumu. Daļiņu sadalījums apkopots 6. tabulā.

Anatāza pulvera daļiņu sadalījums

Tilpums, %	Kopējās daļiņas, μm	Primārās daļiņas, μm	Aglomerāti, μm
D ₁₀	0.151	0.137	0.470
D ₅₀	0.281	0.192	0.697
D ₉₀	0.887	0.271	1.030

Papildus lāzergranulometrijai veikta TiO₂ anatāza pulvera vidējo daļiņu lielumu noteikšana ar SEM (23. att.). Veicot attēla apstrādi, redzams, ka vidējais daļiņu diametru lielums ir 220 ± 30 nm.

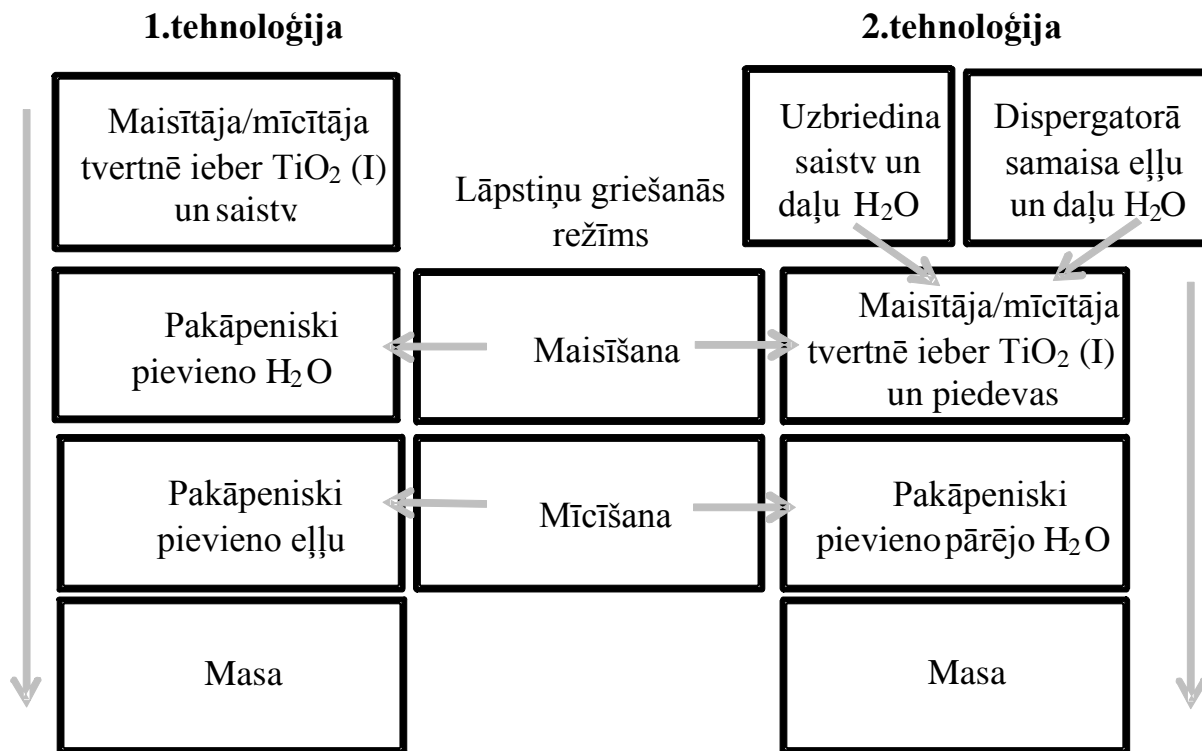
23. att. SEM mikrofotogrāfija TiO₂ anatāza pulverim

5.1.2. Izejvielu dozēšana

Izejvielas sasver atsevišķi, destilēto ūdeni nomēra cilindriskā mērtraukā. Vienā masas gatavošanas ciklā izmanto 4-5 kg TiO₂ pulvera. Izejvielas dozē atbilstoši eksperimentālo sastāvu receptūrai, kuru maina atkarībā no iegūto paraugu kvalitātes pēc ekstrūzijas un termiskās apstrādes. Lai nodrošinātu ekstrūzijas procesa stabilitāti, nepieciešams sagatavot vismaz 10 kg masas.

5.1.3. Šlikera pagatavošana

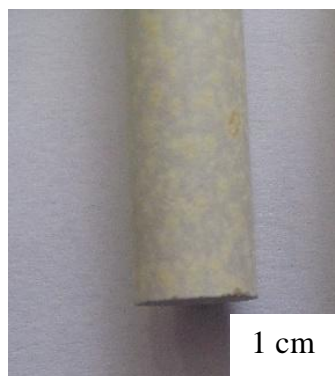
Lai nonāktu līdz šlikera pagatavošanai, iepriekš tika eksperimentēts ar masas gatavošanas tehnoloģiju. Kopumā izveidotas trīs shēmas, no kurām divas redzamas 24. attēlā.



24. att. Tehnoloģiskā shēmas (1. un 2.) masas sagatavošanai

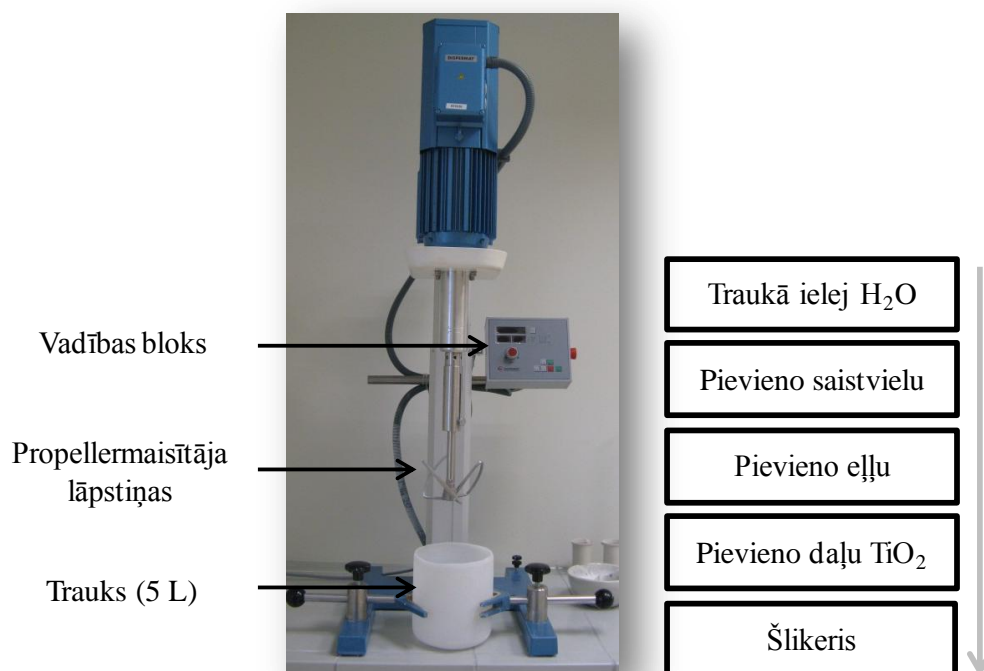
Masu sagatavojot pēc 1. tehnoloģiskās shēmas, tā neveidojās viendabīga, kas apliecina, ka šāda izejvielu pievienošanas secība nav optimāla.

Sagatavojot pēc 2. tehnoloģiskās shēmas, masa vizuāli izveidojās homogēna, bet pēc ekstrūzijas un termiskās apstrādes iegūtajiem paraugiem novērojams nevienmērīgs virsmas krāsojums, kas aplūkojams 25. attēlā, kas liecina par struktūras nehomogenitāti.



25. att. Paraugs pēc termiskās apstrādes $1100\text{ }^\circ\text{C}$

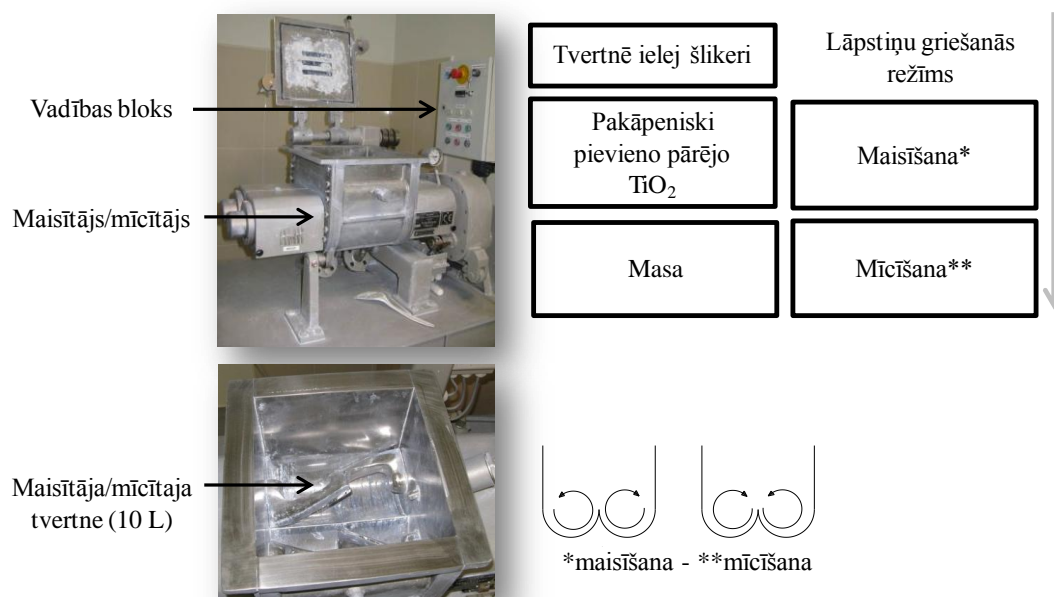
Eksperimentāli izveidota 3. tehnoloģija, kur vispirms iegūts šlikeris. Šlikera pagatavošanas shēma propellermaisītājā parādīta 26. attēlā. (3. tehnoloģijas turpinājums aprakstīts nākamajā nodaļā).



26. att. Šlikera pagatavošanas shēma popellermaisītājā

5.1.4. Masas sagatavošana

Masas sagatavošanas shēma redzama 27. attēlā. Izvēlēts maisītājs/mīcītājs, kurā iespējams gatavot līdz pat 8 kg masas. Masas gatavošanas laikā tā tiek dzesēta (dzesēšanas temp. 10-12 °C). Režīmi „maisīšana” un „mīcīšana” savā starpā atšķiras ar lāpstiņu griešanās virzienu. Masas maisīšana/mīcīšana turpinās līdz masa bīdes deformācijas rezultātā kļūst viendabīga (~ 1 h).



27. att. Masas sagatavošanas shēma (3. tehnoloģija)

Izmantojot 3. tehnoloģiju masas sagatavošanai, pēc ekstrūzijas un termiskās apstrādes vizuāli paraugs ir homogēns (28. att.).



28. att. Paraugs pēc termiskās apstrādes 1100 °C

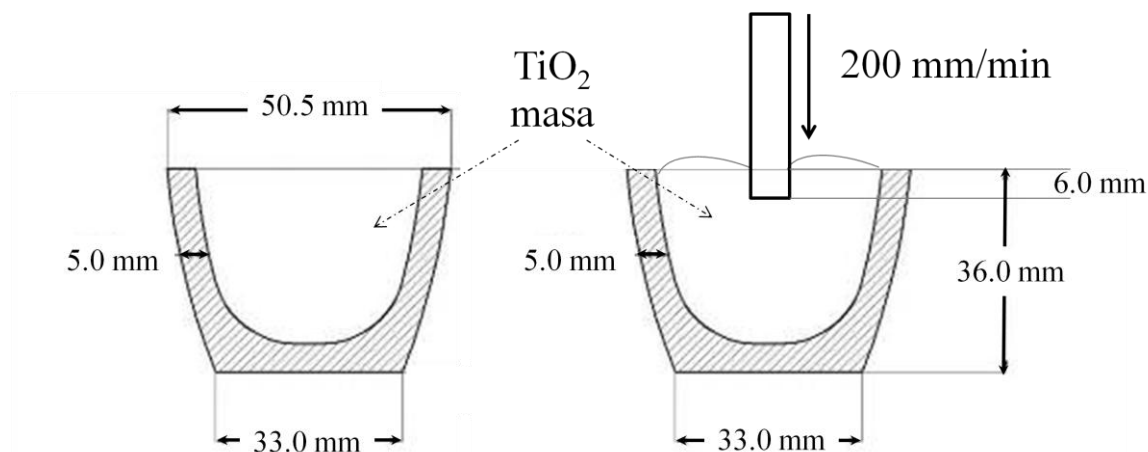
Kvalitātes kritēriji: vizuāli novērtējot masu, tā ir viendabīga, nav redzamas atsevišķas komponentes, piem., neizmaisījies eļļa vai pulveris, kā arī – masa nelīp pie maisītāja/mīcītāja sienām.

5.1.5. Masas nogatavināšana un plastiskuma noteikšana

Pēc masas pagatavošanas – to ievieto polietilēna maisos vismaz uz 72 stundām. Šajā laikā turpinās mitruma satura izlīdzināšanās visas masas tilpumā.

Pēc masas nogatavināšanas noteikts plastiskums ar penetrometru. Masu ievieto tīģelī līdz tā augšai un ar ātrumu 200 mm/min tajos iespiež penetrometra sensoru (cilindrisku stieni,

kura diametrs – 6.5 mm, šķērsriezuma laukums 33.17 mm²) 6 mm dziļumā (29. att.). Nolasa maksimālā spēka vērtību (N). Katrai masai veikti 5 paralēli mērījumi. Plastiskumu novērtē, kā maksimālo iespējamās pretestību attiecību pret sensora šķērsriezuma laukumu (mN/mm²).



29. att. Masas plastiskuma noteikšana ar penetrometru

5.1.6. Ekstrūzija

TiO₂ masas formēšanai izmantots ekstrūders (skat. 30. att.) ar apaļa šķērsriezuma uzgali cilindriskas formas stienīšu formēšanai.

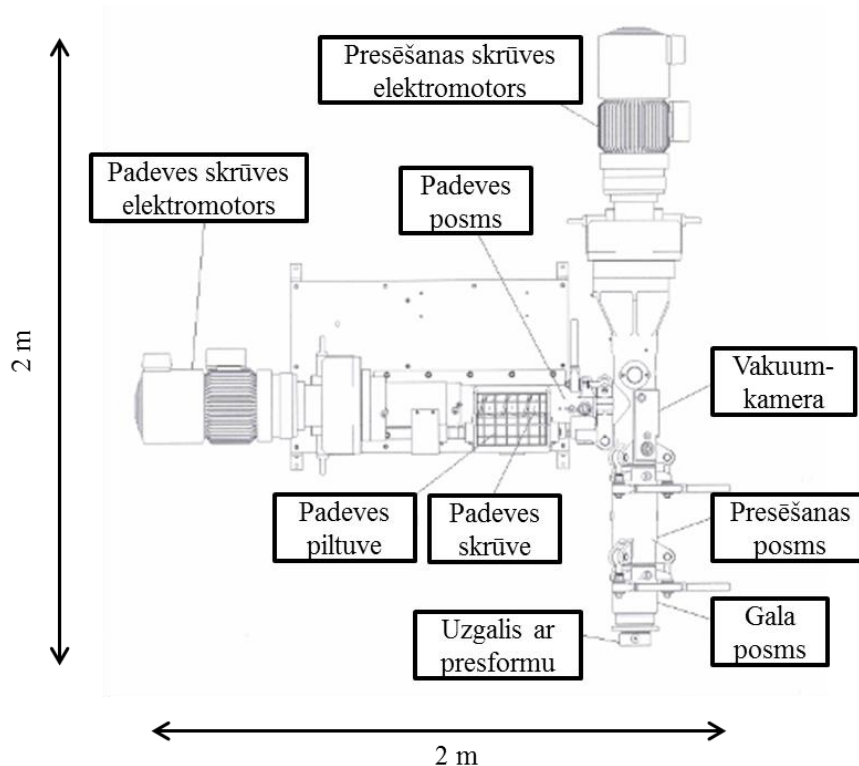
Ekstrūders sastāv no diviem gliemežiem (skrūvēm) – barošanas (padeves) un presēšanas šnekiem, kuri attiecībā viens pret otru novietoti 90° leņķī. Katram no šnekiem ir atsevišķa piedziņa ar regulējamu griešanās ātrumu. Masa ekstrūderī tiek ievadīta pa padeves piltuvi. Ar barošanas šneka palīdzību caur speciālu caurumotu plāksni (perforated plate), kura atrodas aiz barošanas šneka, masa tiek iespiesta ekstrūdera vakuumbakerā, kura novietota aiz plāksnes. Presēšanas šneks masu transportē, homogenizē un saspiež. Masas formēšana notiek ekstrūdera uzgalī, kurā ievietota filjera nepieciešamās formas izstrādājuma iegūšanai. Ekstrūzijas procesa uzraudzība notiek ar speciālas datorprogrammas palīdzību. Procesā kvalitātes kontroli nodrošina ar vairākiem sensoriem, ar ko iespējams noteikt temperatūru, spiedienu, vakuumu, šneku griešanās ātrumu un enerģijas patēriņu ekstrūzijas procesa laikā.

Ekstrūdera raksturojums:

- vienskrūves tipa ekstrūders;
- padeves un presēšanas skrūves diametrs – 92 mm;
- padeves un presēšanas skrūves jauda – 5.5 kW;
- kopējā jauda - 13 kW;

- maksimālā ražība – 120 kg/h;
- padeves un presēšanas skrūves griešanās ātrums – 0.2 - 20 apgr./min;
- vakuumsūkņa nominālā ražība (pie 40 mbar) – 63 m³/h.
- svars – apm. 1 tonna.

Ekstrūzijas laikā ekstrūdera korpuss tiek dzesēts ar ūdeni (8 °C), padeves skrūves ātrums – 4 apgr./min, bet presēšanas skrūves ātrums 2 apgr./min. Vakuumsūknis vakuumkamerā nodrošina retinājumu 50-40 mbar. Ekstrūdera vadības bloks reģistrē visus ekstrūdera darba parametrus.



30. att. Ekstrūdera DORST V 10 SpHV shematisks attēlojums (skats no augšas)

Izstrādājums pēc formēšanas tiek uztverts uz slīdošas lentas iekārtas, kura novietota pie ekstrūdera gala (31. att.). Ekstrudētos paraugus nogriež pie formējamā uzgaļa vajadzīgajā garumā ar tievu stieplīti, pēc tam paraugi tiek transportēti uz vietu, kur tos novieto uz paplātēm žāvēšanai.



31. att. Paraugu griešana un novietošana

Kvalitātes kritērijs: paraugiem jābūt bez redzamiem defektiem, t.i., bez deformācijām, plaisām un porām.

5.1.7. Žāvēšana

Pēc ekstrūzijas paraugus žāvēšanai novieto atsevišķā telpā (32. att.), kur žūšanas apstākļi ir sekojoši: temperatūra 20 ± 2 °C un mitrums $55\pm 5\%$.

Ekstrudētie paraugi žūst nevienmērīgi (paraugu virspuse žūst ātrāk nekā apakšējā daļa), tādēļ tos sloģo, lai novērstu deformāciju un plaisāšanu.

Pirms termiskās apstrādes svarīgi ir pārlicināties par paraugu mitruma saturu. Paaugstināts mitruma saturs apgrūtina saķepšanas procesu, kā arī var izraisīt nevēlamu defektu veidošanos. Mitruma saturs paraugiem žāvēšanas telpā tiek noteikts ik pēc 24 h līdz iestājās mitruma līdzsvars (mitruma saturs nesamazinās).

Mitruma noteikšanai izmantoti 1 cm lieli paralēlie paraugi no ekstrudētajiem stienīšiem. Paraugus karsē 120 °C temperatūrā līdz iztvaikojis viss ūdens.



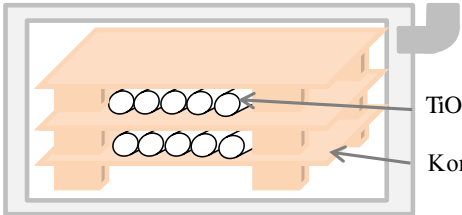
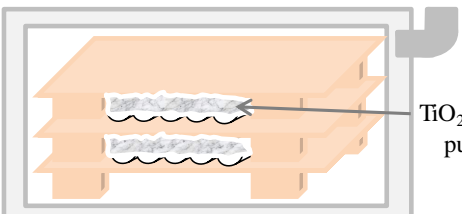
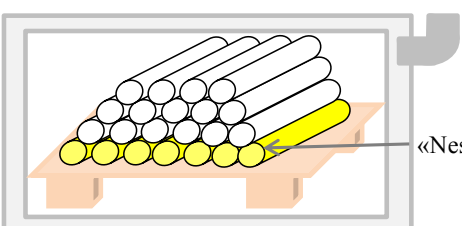
32. att. Ekstrudēto paraugu žāvēšanas telpa

5.1.8. Termiskā apstrāde gaisa vidē

Izmantojot gan literatūras datus, gan eksperimentāli izgatavoto paraugu īpašības, vispirms ir jāizvēlas termiskās apstrādes režīms – temperatūra, temperatūras celšanas ātrums, izturēšanas laiks. Lai noskaidrotu temperatūras intervālu, kurā notiek piedevu izdegšana, izmantota DTA (7.1. nodaļa). Lai noteiktu saķepšanas temperatūras intervālu, izmantota ATM (7.2. nodaļa). Bet, lai konstatētu, kādā temperatūrā ir notikusi TiO_2 anatāza modifikācijas maiņa uz rutilu, izmantota XRD (7.3. nodaļa).

Paraugu sagatavošana termiskai apstrādei notiek sekojoši: paraugi pēc žūšanas tiek sagriezti nepieciešamā garuma stienīšos un novietoti uz kordierīta plātnes 33. (a) att. vai papildus pārkaisīti ar TiO_2 anatāza pulveri, kā parādīts 33. (b) att., vai izveidots krāvums 33. (c) att. Jāatzīmē, ka krāvuma pirmo kārtu veido „nesēji” – TiO_2 stienīši, kuriem pēc ekstrūzijas vai žūšanas konstatēti defekti. Šie „nesēji” vajadzīgi, lai, plātnei sakarstot, neveidotos temperatūras gradients un netiktu bojāti kvalitatīvie paraugi, kā tas ir iepriekšējos divos paraugu novietojumu veidos. 33. attēlā pa labi apskatāms izvērtējums paraugu novietojumu veidiem krāsnī.

Ar dažādu paraugu izvietojumu apdedzināšanas krāsns darba telpā noteikts veids, kurā paraugi pēc apdedzināšanas atbilst nepieciešamajiem kvalitātes kritērijiem.

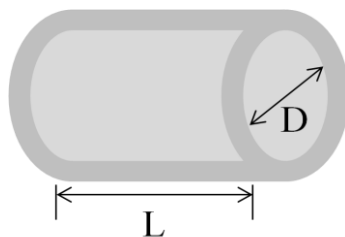
	Paraugu krāvums	Paraugu deformācija	Lietderīgi izmantotais krāsns tilpums
 <p>a) TiO_2 paraugi Kordierīta plātne</p>	Paralēli novietoti	Liela	Zems
 <p>b) TiO_2 anatāza pulveris</p>	Paralēli novietoti un pārklāti ar TiO_2 pulveri	Vidēja	Zems
 <p>c) «Nesēji»</p>	Sakrauti piramīdā un izmantoti «nesēji»	Zema	Optimāls

33. att. Paraugu novietojuma veidi krāsnī un to izvērtējums

Temperatūras režīms krāsnij tiek ieprogrammēts līdz maksimālai paraugu apstrādes temperatūrai, pēc tam krāsns izslēdzas un paraugi dziest kopā ar krāsni līdz istabas temperatūrai. Dzesēšanas laiks atkarīgs no tā, kāda ir bijusi maksimālā temperatūra. Krāsnij ir izvads, pa kuru tiek izvadītas izdegušās organiskās piedevas. Kad piedevas ir izdegušas, tad šis izvads tiek aizvērts, lai novērstu siltuma zudumus.

Kvalitātes kritēriji: vizuāli paraugiem jābūt ar vienmērīgu krāsu, bez redzamiem defektiem, t.i., bez plaisām un deformācijas (paraugs garenvirzienā saliecies vai parauga cilindriskā forma ir kļuvusi elipsveidīga).

Kvalitātes kontroli iespējams veikt, izgatavojot speciālu šablonu (34. att.), ar noteiktiem (pieļaujamiem) garuma un diametra izmēriem, ņemot vērā termiskās apstrādes temperatūru, jo parauga dimensijas mainās sarūkuma dēļ. Ja paraugu ievietošana notiek bez problēmām, tad var uzskatīt, ka paraugs atbilst kvalitātes kritērijiem un tajā nav konstatējama deformācija.



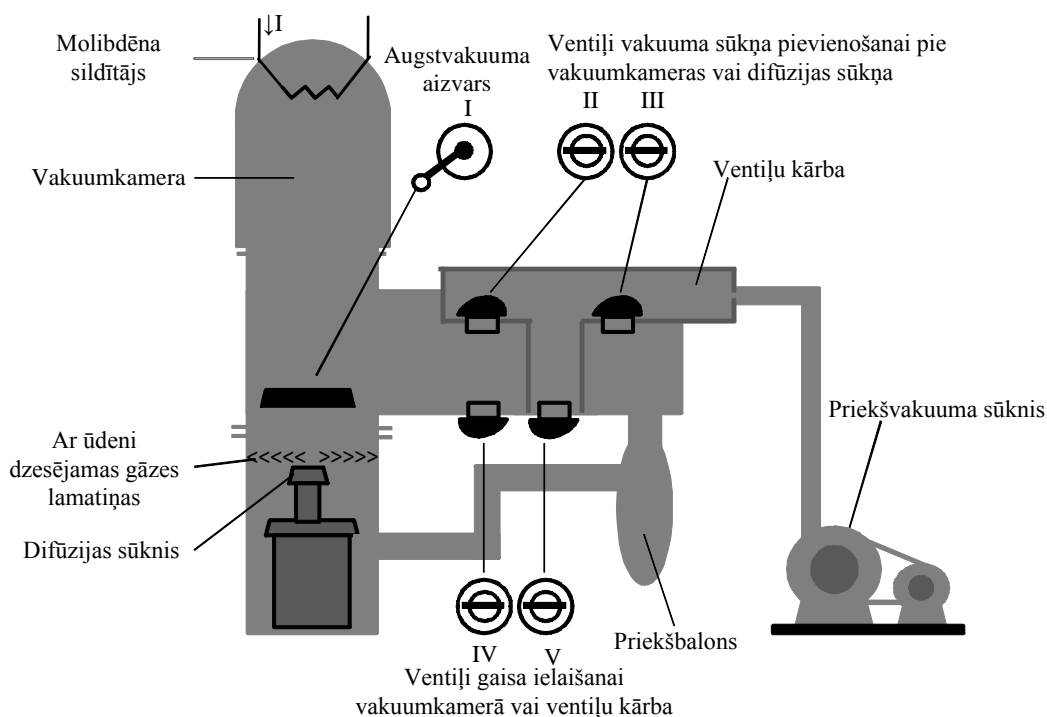
34. att. Šablons

5.1.9. Termiskā apstrāde vakuuma apstākļos

TiO₂ keramikas termiskā apstrāde vakuuma apstākļos veicina dažādu defektu, piemēram, skābekļa vakanču un nestehiometrijas veidošanos TiO₂ kristālrežģī, kā rezultātā TiO₂ keramikas elektrovadītspēja būtiski pieaug.

Termiskā apstrāde vakuumā veikta paraugiem, kas iepriekš ir saņemti gaisā vidē. (Vakuumkrāsnī termiski neapstrādā paraugus, kas iepriekš nav saņemti gaisā vidē, jo uz krāsns sildelementiem var veidoties nosēdumi organisko piedevu izdegšanas laikā, kas pasliktinās vakuuma kvalitāti un difūzijas sūkņa darbības laiku.)

Vakuumtermiskajā apstrādē paraugi novietoti uz Al₂O₃ plātnēm. Termiskā apstrāde realizēta pie spiediena $6.6 \cdot 10^{-3}$ Pa. 35. attēlā redzama vakuumelektrokrāsns vakuumsistēma.



35. att. Vakuumelektrokrāsns vakuumsistēma

Kvalitātes kritēriji tādi paši kā pēc termiskās apstrādes gaisa vidē: vizuāli paraugiem jābūt ar vienmērīgu krāsu, bez redzamiem defektiem, t.i., bez plaisām un deformācijas.

5.1.10. Nekvalitatīvo paraugu malšana skrejdzirnāvās

Lai sasmalcinātu paraugus, kuriem konstatēti defekti, izmanto skrejdzirnāvas. Nekvalitatīvos paraugus var iedalīt trīs grupās.

1. grupa – paraugi pēc ekstrūzijas un pēc žāvēšanas, kuri neatbilst kvalitātes kritērijiem (5.1.6. un 5.1.7. apakšnodaļā minēti kvalitātes kritēriji). Lai sasmalcinātu 1 kg paraugu līdz aptuveni 1-2 mm mazām daļiņām, vajadzīga aptuveni 1 h. Pēc tam pulveris tiek termiski apstrādāts 1100 °C, kurā notiek gan piedevu izdegšana, gan fāžu transformācijas no anatāza uz rutilu.

2. grupa – nekvalitatīvie paraugi pēc termiskās apstrādes gaisā (5.1.8. nodaļā minētie kvalitātes kritēriji). Lai sasmalcinātu 1 kg iepriekšminētos paraugus (līdz 1-2 mm mazām daļiņām), vajadzīgas 3 - 4 h. Jo augstākā temperatūrā apdedzināti paraugi, jo paraugu samalšana nepieciešams ilgāks laiks.

3. grupa – nekvalitatīvie paraugi pēc papildus termiskās apstrādes vakuumā (5.1.9. nodaļā minētie kvalitātes kritēriji). Lai sasmalcinātu 1 kg šo paraugus (līdz 1-2 mm mazām daļiņām), vajadzīgas 4 - 5 h.

5.1.11. Maluma sijāšana

Malums, kas iegūts pēc paraugu sasmalcināšanas skrejdzirnāvās, tiek izsijāts, lai atdalītu smalkāko daļiņu frakcijas. Vibrējošie sieti izmantoti divas reizes, pirmajā reizē, lai izsijātu pulveri līdz daļiņu izmēram <1 mm (sagatave malšanai planetārajās bumbu dzirnāvās), bet otrajā (pēc malšanas planetārajās bumbu dzirnāvās) līdz daļiņu izmēram < 125 μm. Pēdējā - smalkākā frakcija tiek izmantota ekstrūzijas masas pagatavošanai.

5.1.12. Izsijātā pulvera malšana planetārajās bumbu dzirnāvās

Pēc pirmās sijāšanas (< 1 mm) pulveris ir par rupju, lai to pievienotu masai – tas var traucēt viendabīgas masas izveidošanos, tādēļ malšanai izmanto planetārās bumbu dzirnāvas. Katrā ahāta malšanas traukā ievietoti 150 g maļķermeņu ar diametru 20 mm, malšanas ātrums 300 apgriezieni minūtē.

5.2. Ekstrūzijas masas sastāvu izvēles principi

Ekstrūzijas masai jāatbilst diviem kritērijiem: 1) plastiski jāplūst pie noteikta spiediena ekstrūzijas laikā, veidojot noteiktas formas izstrādājumu; 2) pēc ekstrūzijas izstrādājumam

jāsaglabā piešķirtā forma – nedrīkst deformēties gravitācijas spēku ietekmē un transportēšanas laikā.

Lai atrastu optimālo masas sastāvu eksperimentāli sastādīti 4 sēriju masu sastāvi. Katra nākamā sērija plānota, izvērtējot iepriekšējo sēriju rezultātus. Katrā no sērijām gatavoti 3-4 masas sastāvi.

6. PARAUGU BLĪVUMU, SARUKUMA UN PORAINĪBAS NOTEIKŠANA

Paraugu relatīvais blīvums noteikts pēc žūšanas (kad iestājies mitruma līdzsvars): ģeometriski mēra to garumu un diametru un nosaka masu, tos sverot. Pieņem, ka paraugiem ir ideāla cilindriskā forma. Veikti 5 paralēli mērījumi. Relatīvais blīvums (%) aprēķināts, pēc sekojošas formulas:

$$\rho(\%) = \frac{m}{V_{cilin.} \cdot \rho_{teor.}} \cdot 100\% = \frac{m}{\left(\frac{\pi \cdot d^2}{4} \cdot L\right) \cdot \rho_{teor.}} \cdot 100\%, \quad (5)$$

kur $\rho(\%)$ -parauga relatīvais blīvums (% no teorētiskā blīvuma), $V_{cilin.}$ - cilindra tilpums (cm^3), m - parauga masa (g), d - parauga diametrs (cm), L - parauga garums (cm), π - 3.14, $\rho_{teor.}$ - anatāza vai „anatāza + rutila“ teorētiskais blīvums (g/cm^3).

Paraugiem, kuri satur gan anatāzu, gan rutilu, teorētiskais parauga blīvums aprēķināts, ņemot vērā katra pulvera daudzumu kopējā masā un teorētisko blīvumu attiecīgai TiO_2 modifikācijai:

$$\rho_{A+R} = \frac{m_A + m_R}{V_{A+R}} = \frac{m_A + m_R}{\frac{m_A}{\rho_A} + \frac{m_R}{\rho_R}} = \dots = \frac{(m_A + m_R) \cdot \rho_A \cdot \rho_R}{m_A \cdot \rho_R + m_R \cdot \rho_A}, \quad (6)$$

kur m_A - anatāza daudzums masā (g), m_R - rutila daudzums masā (g), ρ_A - anatāza teorētiskais blīvums (3.89 g/cm^3), ρ_R - rutila teorētiskais blīvums (4.23 g/cm^3), V_{A+R} - parauga tilpums (cm^3).

Keramiskiem izstrādājumiem žāvēšanas laikā ir raksturīgs sarukums, kas saistīts ar mitruma izdalīšanos. Jo lielāks mitruma saturs, jo ievērojamāks būs sarukums. Augsttemperatūras apstrādes laikā paraugu izmēru samazināšanos izraisa kristālisko fāžu maiņa, materiāla daļiņu saķepšana un graudu augšana. Sarukuma aprēķiniem paraugiem nosaka diametru (d) un garumu (l) pirms un pēc augsttemperatūras apstrādes un aprēķina pēc formulām:

$$L(\%) = \frac{l_1 - l_2}{l_1} \cdot 100\% \quad , \quad (7)$$

$$D(\%) = \frac{d_1 - d_2}{d_1} \cdot 100\% \quad , \quad (8)$$

kur L - parauga garuma sarukums (%), l_1 - parauga garums pirms termiskās apstrādes (cm), l_2 - parauga garums pēc termiskās apstrādes (cm), D - parauga diametra sarukums (%), d_1 - parauga diametrs pirms termiskās apstrādes (cm), d_2 - parauga diametrs pēc termiskās apstrādes (cm).

Termiski apstrādāta parauga blīvums un porainība (kopējā un atvērtā) noteikta ar iegremdēšanas metodi (Arhimēda metode).

Procedūras, kas veicamas, lai noteiktu porainību ir šādas:

- 1) nosaka sausu paraugu masas (m_0),
- 2) paraugus ievieto vakuumsikatorā un notur 15 min pie 600 mbar spiediena,
- 3) paraugus pārlej ar ūdeni, gaisa retinājumā turpina turēt 15 min.,
- 4) paraugus izņem no vakuumsikatora un notur to ūdenī vēl 20 min.,
- 5) ar slapju drānu nosusina no paraugiem lieko ūdeni un nosver tos gaisā (m_1),
- 6) nosaka paraugu masu ūdenī (m_2),
- 7) atvērto porainību ($P_{Atv.}$) aprēķina pēc 9. vienādojuma un izsaka procentos (%):

$$P_{Atv.} = \frac{m_1 - m_0}{m_1 - m_2} \cdot 100\% \quad , \quad (9)$$

Šķietamais blīvums ($\rho_{\check{s}k}$) ir materiāla masa noteiktā tilpumā, ieskaitot poras. Paraugu šķietamo blīvumu aprēķina pēc 10. vienādojuma un izsaka procentos (%).

$$\rho_{\check{s}k} = \frac{m_0}{m_1 - m_2} \cdot 100\% \quad , \quad (10)$$

Lai iegūtu paraugu kopējo porainību ($P_{Kop.}$), izmanto $\rho_{\check{s}k}$ un teorētisko TiO_2 rutila blīvumu (ρ_R). Aprēķiniem izmanto 11. vienādojumu un kopējo porainību izsaka procentos:

$$P_{Kop.} = 100\% - \frac{\rho_{\check{s}k} \cdot 100\%}{\rho_R} \quad , \quad (11)$$

Parauga slēgtā porainība ($P_{Sl.}$) ir kopējās porainības un atvērtās porainības starpība:

$$P_{Sl.} = P_{Kop.} - P_{Atv.} \quad (12)$$

7. TiO₂ KERAMIKAS PARAUGU MEHĀNISKĀS ĪPAŠĪBAS

Trīs punktu lieces stiprība noteikta TiO₂ un TiO_{2-x} keramikas paraugiem pēc termiskās apstrādes gaisa vidē un vakuumā. Testā izmantoti 5 cm gari cilindriski paraugi. Spiedes stiprībai izmantoti 1 cm gari cilindriski paraugi.

Mehāniskās īpašības (lieces stiprība, elastības modulis un relatīvai pagarinājums) noteiktas ar universālo testēšanas iekārtu *Zwick Z100* istabas temperatūrā, ar konstantu deformēšanas ātrumu 0.1 mm/min.

8. ANALĪZES METODES

8.1. Diferenciāli termiskā analīze (DTA)

DTA veikšanai ir svarīga loma produkta apdedzināšanas režīma parametru izvēlē. Jāzina precīzi piedevu izdalīšanās temperatūras intervāls, kurš ekstrudēto paraugu apdedzināšanas procesā būtu jāiztur, lai attiecīgie procesi noritētu pilnīgāk.

DTA līknes raksturs atkarīgs no dažādiem faktoriem, kas saistīti ar mēriekārtu: krāsns vide, paraugu izmērs un forma, parauga turētāja materiāls un ģeometrija, sildīšanas ātrums, termopāru novietojums. Līknes raksturu ietekmē arī parauga raksturlielumi – parauga daļiņu izmērs, siltumvadītspēja, siltumietilpība, daļiņu sablīvējums, parauga masa, kristalizācijas pakāpe.

Mērījumi veikti gaisa vidē, kā standartviela izmantots Al₂O₃. 30 mg TiO₂ anatāza pulvera/TiO₂ parauga un 30 mg standartviela sākot no istabas temperatūras karsēti līdz 650 °C ar ātrumu 10 °C/min, paraugi dzesēti ar ātrumu 13 °C/min līdz 300 °C. Pēc tam paraugs atdzesēts kopā ar krāsni.

8.2. Augsttemperatūras mikroskopija (ATM)

ATM izmantots paraugu saķepšanas procesa raksturošanai. Iespējams pētīt parauga formas izmaiņas termiskās apstrādes laikā - iegūst melnbaltus pētāmā parauga attēlus, un procesa gaita tiek attēlota grafika veidā (uz abscisu ass tiek atlikta temperatūra, un uz ordinātu ass – parauga lineārās izmaiņas (%)). Šīs izmaiņas raksturo notiekošos procesus pētāmajā materiālā. Tādā veidā var noteikt materiāla mīksttapšanas un kušanas procesu, raksturīgās deformācijas, termisko izplešanos, kontakta leņķi un laukumu termiskās apstrādes laikā, kā arī identificēt saķepšanas sākumu un saķepšanas kinētiku – temperatūras un laika ietekmi saķepšanas procesa laikā.

TiO₂ anatāza pulveris un izžāvētie ekstrudētie TiO₂ paraugi karsēti gaisā gaisā līdz 500 °C ar ātrumu 80 °C/min, savukārt no 500 līdz 1350 °C ar ātrumu 15 °C/min. Parauga iesvars 20 mg.

8.3. Rentgenstaru difrakcijas metode (XRD)

XRD sniedz informāciju par kristāliskā materiāla struktūru un to fāžu sastāvu, kā arī nodrošina noteikt kristāliskā režģa tipu, starplakņu attālumu un elementāršūnas izmērus. Darbā izmantotas divas XRD iekārtas - *PANalytical X`Pert PRO* un *Rigaku SmartLab*.

Ar *PANalytical X`Pert PRO* veikta rentgendifrakcijas analīze TiO₂ anatāza pulverim (izejviela) un paraugiem pēc termiskās apstrādes gaisā vidē. Lai novērstu iespējamo paraugu teksturēšanos, pirms difraktogrammas uzņemšanas termiski apstrādātie paraugi saberzti ahāta pietā un izsijāti caur 45 μm smalku sietu.

PANalytical X`Pert PRO uzstādījumi: CuKα starojums ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$), paraugu difraktogrammas uzņem rotējošā režīmā („*spinning mode*”) 2θ diapazonā no 20 - 80° ar skenēšanas soli 0.017 ° un skanēšanas laiks uz soli 30 s. Kristālisko fāžu identificēšanai izmantota datubāze PDF-2 (*Powder Diffraction Data-2*).

Savukārt ar *Rigaku SmartLab* uzņemtas difraktogrammas paraugiem pēc papildus termiskās apstrādes vakuuma apstākļos. Paraugi sagatavoti, analogi kā aprakstīts iepriekš.

Rigaku SmartLab uzstādījumi: CuKα starojums ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$) ar monohromatoru, paraugu difraktogrammas uzņem 2θ diapazonā no 20 - 80° ar skenēšanas soli 0.0012 ° un skanēšanas ātrumu 0.3 °/min. Kristālisko fāžu identificēšanai izmantota PDXL (*Powder Diffraction Analysis Package*).

Paraugu skenēšana notiek augstas izšķirtspējas režīmā ar 4-kārtīgu atstarojumu monohromatoru. Ar šādu metodi iespējams izšķirt ļoti tuvu atrodošās smailes, taču skenējuma intensitāte samazinās par vairākām kārtām, tāpēc nepieciešami ilgstoši skenējumi. Datu apstrāde veikta, automātiski meklējot un atpazīstot rentgendifraktometrisko maksimumu profilus, kā arī nosakot fona profilus, kurus pēc tam atņem. Atdalīto difrakcijas maksimumu formu apraksta, izmantojot pseido-Voigta funkciju.

8.4. Furjē transformāciju infrasarkanā spektroskopija (FT-IR)

Ar šo optiskās spektroskopijas metodi iespējams identificēt ķīmiskās saišu grupas keramikas struktūras kristāliskajā režģī.

Spektri uzņemti ar „*Varian 800*” Furjē transformācijas infrasarkanā spektrometru „*Scimitar Seies*” viļņu garuma diapazonā 400 – 4000 cm⁻¹. Iekārtas izšķiršanas spēja ir 4 cm⁻¹,

spektra uzņemšanai veikti 30 skenējumi, ar atbalsta spektra atskaitīšanu. Spektu apstrāde veikta ar *Varian Resolutions* lietotājprogrammu. Paraugu sagatavošanai izmantota KBr tabletes presēšanas metode. Tablešu pagatavošanai tiek ņemts 0.300 g KBr un 0.003 g sasmalcināts pētāmais paraugs un kopējā masa malta *Pulverisette 23* dzirnavās ar frekvenci 30 svārstības minūtē. Pirms infrasarkanā spektra uzņemšanas sapresētās tabletes 48 h žāvē 105 °C temperatūrā žāvējamā skapī.

8.5. Raman spektroskopija

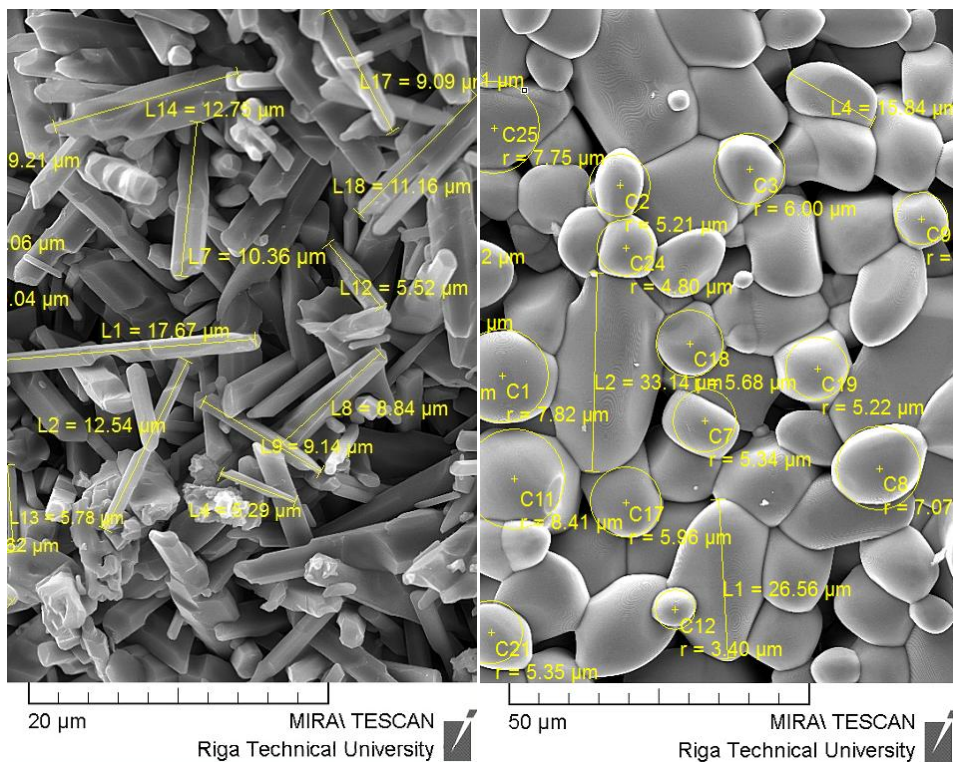
Ramana spektroskopija pēta molekulu svārstības, tā ir jūtīga uz kustībām, kas rodas mainoties elektriskajai polarizācijai. Ramana spektroskopiju pamatā izmanto, lai identificētu saišu veidus un struktūras.

Raman spektri uzņemti istabas temperatūrā izmantojot *Renishaw inVia micro-Raman* spektrometru, kas aprīkots ar argona lāzeri (514.5 nm, Pex=10mW), un mikroskopa objektīvu ar 50x palielinājumu. Spektu reģistrēšanai izmantots dzesējams CCD detektors.

8.6. Lauku emisijas skenējošā elektronu mikroskopija (SEM)

Ar *Schottky* tipa lauka emisijas SEM pētīta keramikas paraugu virsma, struktūra, tās morfoloģija, kā arī defekti. SEM pētījumi veikti TiO₂ anatāza izejvielai, reciklētajam TiO₂ rutila pulverim un keramikas paraugu lūzuma virsmai (garenvirzienā un šķērsvirzienā). Paraugi pirms analīzes tiek pārklāti ar zelta kārtiņu 15 nm biezumā. To veic ar uzputinātāju *Emitech K550X*.

Paraugu graudu izmēri noteikti pēc SEM mikrofotogrāfiju attēliem ar datu apstrādes programmu *VEGA TC*, izmērot vismaz 50 graudu diametrus. 36. attēlā redzams graudu diametra mērīšanas princips.



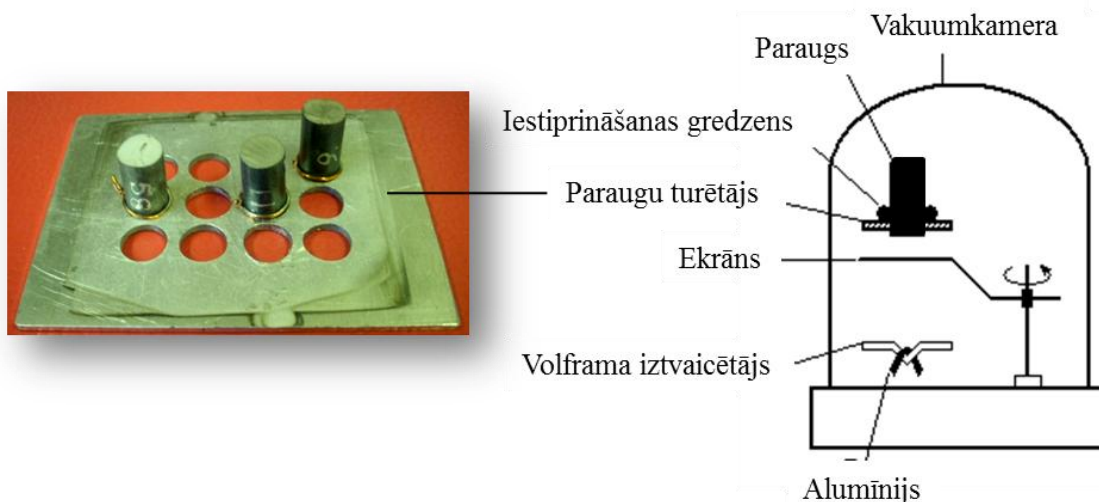
36. att. Graudu izmēru mērīšana SEM datu apstrādes programmā *VEGA TC*

9. TiO₂ KERAMIKAS PARAUGU SAGATAVOŠANA, ELEKTRISKĀS PRETESTĪBAS UN TERMOELEKTRISKO ĪPAŠĪBU NOTEIKŠANA

9.1. TiO_{2-x} keramikas paraugu sagatavošana

Pēc termiskās apstrādes gaisa vidē un vakuuma apstākļos, elektriskās pretestības mērījumu veikšanai, ekstrudētie TiO₂ keramikas paraugi sazāģēti 18 mm garos cilindros ar dzesējamu mazapgriezīenu dimanta zāģi. Pēc zāģēšanas iegūto cilindru gali noslīpēti ar dažāda raupjuma smilšpapīriem, sākot ar rupjākiem (P280, P400) un beidzot ar smalkākiem (P1500 un P2000). Pēc tam tie notīrīti ar 96% etanolā samitrinātu kokvilnas audumu.

Lai izveidotu kvalitatīvu elektrisko kontaktu, uz cilindru galiem ar termiskās iztvaicēšanas metodi iegūta plāna alumīnija kārtiņa (~ 0.2 µm). Alumīnija kārtiņas uzsmidzināšana notika sērijveida vakuumiekārtā *VBH – 2V* (37. att.). Pirms tam mirdzizlādes plazmā ar 1.5 – 3.0 kV lielu spriegumu attīrīti paraugu gali.

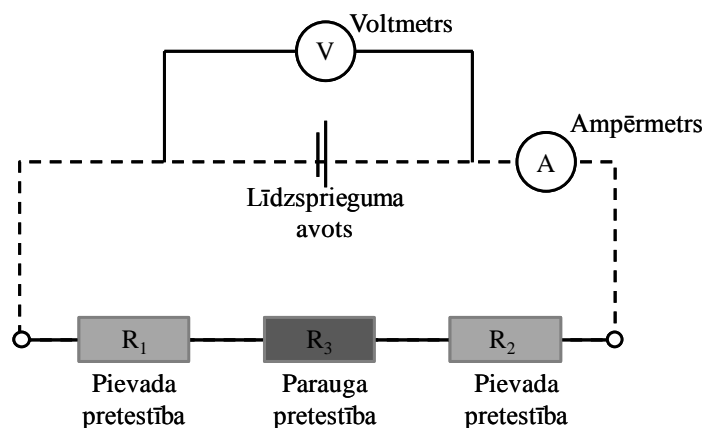


37. att. Paraugu turētājs un vakuumkameras aprīkojuma shēma alumīnija elektrodu uznešanai uz paraugu galiem

9.2. Elektrisko un termoelektrisko īpašību noteikšana un aprēķināšana

9.2.1. TiO_2 keramikas paraugu elektriskās pretestības un termo EDS noteikšana

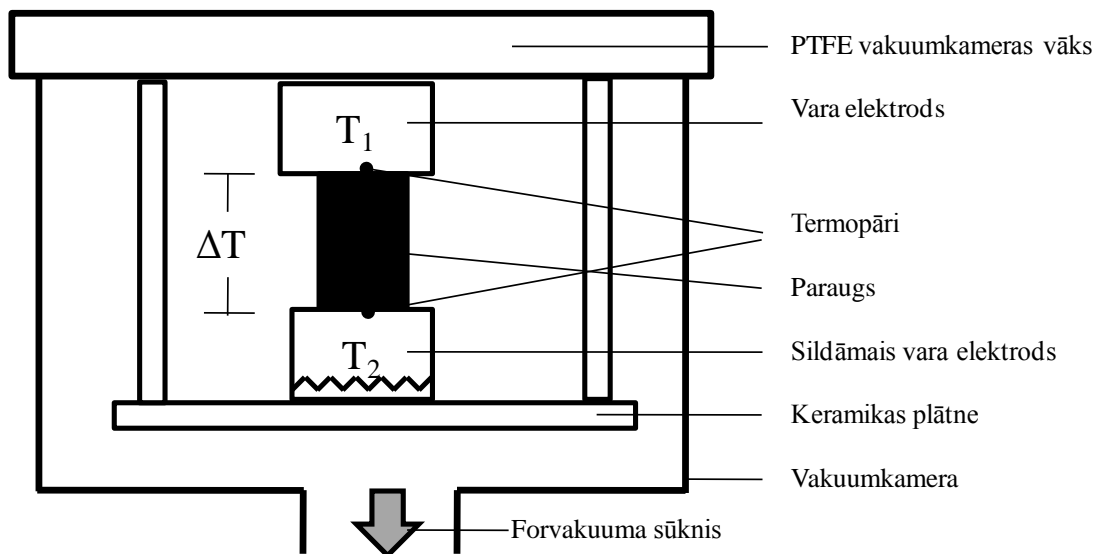
Pamatmetode pusvadītāju elektrovadītspējas noteikšanai ir divu zondu metode (38. att.) – starp divām zondēm tiek padota līdzstrāva un mēra caur paraugu ar pretestību R_3 izplūdušās strāvas stiprumu. Mērķis ir mērīt tikai parauga pretestību. Šo metodi var izmantot īpatnējās pretestības mērījumiem diapazonā no $10^{-3} \div 4 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$. Tomēr šai metodei ir liels trūkums – elektrodu polarizācija, kas dod papildu pretestības R_1 un R_2 , kas savukārt traucē precīzi veikt mērījumus [117, 118].



38. att. Vienkāršota divzondu metodes shēma

Paraugu termoelektriskās īpašības pētītas 39. att. redzamajā iekārtā (principiālā shēma). Tajā vienlaicīgi mērīts Zēbeka efekts (potenciālu starpību starp parauga galiem pie noteikta temperatūras gradienta) un elektriskā pretestība, izmantojot vara - konstantāna termopāru

izvadus. Viens no parauga galiem sildīts līdz 400 °C. Temperatūras gradients kontrolēts ar vara - konstantāna termopāriem. Zēbeka efekta mērīšanai izmantots līdzstrāvas potenciometrs *PP63* ar precizitātes klasi 0.05, bet pretestības mērīšanai izmantots līdzstrāvas *Vinstona tilts MO62*, kura precizitātes klase ir 01. Elektriskā pretestība noteikta divas reizes pie katra temperatūras gradienta, mainot paraugam pieslēgto tilta polaritāti. Par patieso lielumu ņemta vidējā pretestības mērījumu vērtība.



39. att. Iekārtas principiālā shēma elektrisko mērījumu veikšanai

Paraugu īpatnējā elektriskā pretestība (ρ , $\Omega \cdot m$) aprēķināta pēc formulas:

$$\rho = \frac{R \cdot S}{L}, \quad (13)$$

kur R – parauga elektriskā pretestība (Ω), S – parauga šķērsriezuma laukums perpendikulāri strāvas plūšanas virzienam (m^2), L – attālums starp elektrodēm (m). Paraugu īpatnējā elektriskā vadītspēja (σ , S/m) izteikta kā apgriezts lielums īpatnējai pretestībai:

$$\sigma = \frac{1}{\rho}, \quad (14)$$

Zēbeka koeficients (S , $\mu V/K$) aprēķināts pēc sekojošas formulas:

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T}, \quad (15)$$

kur ΔV ir termo EDS (mV), un ΔT – temperatūras starpība (K).

Termoelektriskais jaudas faktors ($S^2\sigma$) aprēķināts pēc sekojošas formulas [119]:

$$P = S^2\sigma \quad (16)$$

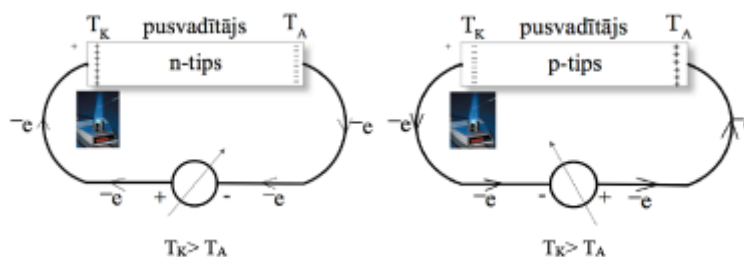
Lai pētītu iegūtās keramikas elektriskās un termoelektriskās īpašības, izmantoti A6 sērijas keramikas paraugi, kuros TiO₂ anatāza pulveris tika izmantots kā pamatizejviela, un A7 sērijas paraugus, kuros kā pamatizejviela izmantots gan TiO₂ anatāza, gan reciklētais TiO₂ rutila pulveris. Elektrisko un termoelektrisko īpašību pētīšanai sagatavotas trīs eksperimentālās paraugu sērijas.

1. un 2. eksperimentālajai sērijai izmantoti masas A6 paraugi, kuri vispirms termiski apstrādāti gaisā vidē pie dažādām temperatūrām (1000, 1100, 1200, 1300 un 1400 °C), bet pēc termiskās apstrādes gaisa vidē - vakuuma apstākļos 1250 °C temperatūrā. 1. sērijai vakuuma termiskās apstrādes laikā karsēšanas ātrums bija 2 °C/min, bet 2. sērijai – 5 °C/min).

3. paraugu sērijai, kurā izmantoti paraugi, kas iegūti no masas A7, termiskā apstrāde gaisa vidē veikta 1000 un 1200 °C, savukārt pēc termiskās apstrādes gaisa vidē 950 un 1150 °C vakuuma apstākļos (temperatūras celšanas ātrums 5 °C/min).

9.2.2. Vadāmības tipa noteikšana

Eksperimentāli vadāmības tipu iespējams noteikt divos veidos: ar Holla efekta palīdzību un termisko metodi [65]. Termiskās metodes būtība ir šāda: sildot, piemēram, pusvadītāja plāksnītes, kurai piemīt n-tipa vadāmība vienu galu, tas uzlādējas pozitīvi salīdzinājumā ar plāksnītes auksto galu (T_A), jo termiski ierosinātie elektroni difundē uz plāksnītes auksto galu. p-tipa vadāmības gadījumā plāksnītes karstais gals (T_K) uzlādēsies negatīvi, salīdzinājumā ar auksto, jo caurumi difundē uz auksto galu. Uzlādes polaritāti var viegli konstatēt ar magnetoelektriskās sistēmas voltmetru (40. att.) [65].



40. att. Termiskā metode pusvadītāja elektrovadāmības noteikšanai

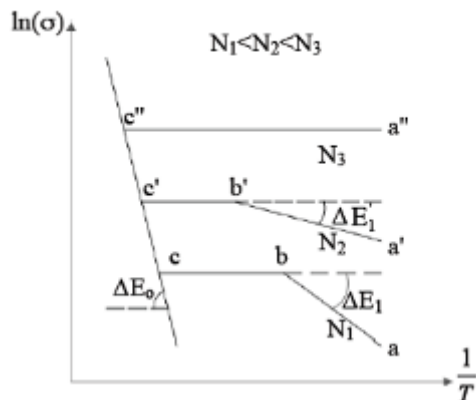
9.2.3. Aktivācijas enerģijas aprēķināšana pusvadītāju materiāliem

Cieta materiāla elektrovadītspēju (σ , S/m) izsaka vienādojums:

$$\sigma = en\mu, \quad (17)$$

kur e - lādiņš (elektrona, cauruma vai jonu, C), n - lādiņnesēju koncentrācija (1/cm³), μ - lādiņnesēju kustīgums (m²/(V·s)).

Lādiņnesēju koncentrācija n un kustīgums μ ir atkarīgi no temperatūras. Pusvadītāju gadījumā galvenais faktors ir lādiņnesēju koncentrācijas izmaiņa atkarībā no temperatūras, kuras raksturs ir eksponenciāls. Grafiski attēlo sakarību starp parauga vadītspējas naturālo logaritmu un apgriezto temperatūru (41. att.).



41. att. Pusvadītāju elektrovadītspēja atkarībā no temperatūras [120]

Zemo temperatūru apgabals atrodas zīmējuma labajā pusē, bet augsto – kreisajā pusē. Grafika zari a , a' , a'' veidojas, mainot piemaisījumu koncentrāciju no N_1 -zemākās uz N_3 -augstāko. Zemo temperatūru apgabals atbilst elektronu pārejai no donoru līmeņiem uz vadāmības zonu (vai no valentās zonas uz akceptoru līmeņiem), un zemo temperatūru apgabala līknes leņķis pirmajā tuvinājumā nosaka ΔE_1 – piemaisījuma līmeņu aktivācijas enerģiju. Tā ir piejaukumvadāmība. Augstajās temperatūrās elektroni pāriet no aizliegtās zonas uz vadāmības zonu, un apgabala taisnes leņķis nosaka aizliegtās zonas platumu ΔE_0 jeb pašvadāmības aktivācijas enerģiju. Aktivācijas enerģija ir enerģijas daudzums, kas nepieciešams, lai elektronu pārvietotu no:

- valentās zonas uz vadāmības zonu tīriem klasiskiem pusvadītājiem;
- donoru līmeņiem aizliegtā zonā uz vadāmības zonu;
- valentās zonas uz akceptoru līmeņiem aizliegtā zonā pusvadītājiem ar piejaukumiem.

Aktivācijas enerģijas aprēķināšanai var konstruēt Arēniusa diagrammu, funkciju $\ln(\sigma) = f(1/T)$, kur leņķa α tangenss ir vienāds ar:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta E_0}{2k} \quad (18)$$

No iepriekšējā vienādojuma izsaka ΔE_0 augsto temperatūru apgabalā un ΔE_1 zemo temperatūru apgabalā:

$$\Delta E_0 = 2k \cdot \operatorname{tg} \alpha, \quad (19)$$

$$\Delta E_1 = 2k \cdot \operatorname{tg} \alpha, \quad (20)$$

kur k - Bolcmaņa konstante, $1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K [120].

Horizontālie apgabali cb un $c'b'$ atbilst temperatūras intervālam, kurā visi elektroni no piejaukumu līmeņiem nonākuši vadāmības zonā, taču, pateicoties salīdzinoši lielam aizliegtās zonas platumam, lielākā daļa elektronu no valentās zonas vēl nespēj pārvarēt aizliegto zonu – izsīkšanas apgabalu. Ja piejaukuma atomu koncentrācija ir pietiekoši liela, paraugā izsīkšanas apgabals var arī neeksistēt, jo elektronu pāreja no valentās zonas notiek līdz pilnīgai piejaukuma atomu jonizācijai.

Augšējā horizontālā līkne $c''a''$ atbilst tā saucamajam pusmetālam. Šajā gadījumā elektronu koncentrācija vadāmības zonā zemo temperatūru apgabalā ir tik liela, ka praktiski nemainās līdz iestājas pašvadāmība. Šī parādība iespējama, ja piejaukumu atomu koncentrācija ir ļoti liela (ap 1%) un aktivācijas enerģija ΔE_1 kļūst maza. Pieņem, ka šādos pusvadītājos eksistē elektronu gāze, līdzīgi kā metālos [66].

10. EKSPERIMENTĀLAIS PLĀNS

7. tabulā apskatāms eksperimentālais plāns par 13 TiO₂ plastiskām masām, kuras ekstrudētas, bet tikai daļai veikta termiskā apstrāde, elektrisko un termoelektrisko īpašību pētīšana.

Pēc paraugu ekstrūzijas un žāvēšanas izvērtēta to kvalitāte pēc tehnoloģiskajiem parametriem, kā arī tie novērtēti vizuāli. Tā kā visas ekstrūzijas masas netika atzītas par kvalitatīvām, termiskā apstrāde veikta A6M un A6 (kuru pamatsastāvā ir anatāza pulveris), lai novērtētu masas kompozīcijas ietekmi uz keramikas īpašībām pēc apdedzināšanas. Kā arī veikta apdedzināšana masām A6-2M, A7 un A8, kurām pievienots reciklētais pulveris, lai izvērtētu rutila ietekmi uz keramikas paraugu īpašībām.

Savukārt pretestības un termoelektriskie mērījumi veikti A6 un A7 keramikas paraugiem.

Eksperimentālais plāns

Aktivitātes	Masas apzīmējums												
	P-14	P-13-12	I-O	P-15	P-17	P-18	A6M	A4	A6	A5	A6-2M	A7	A8
Ekstrūzijas masas gatavošana													
Ekstrūzija													
Žāvēšana													
Termiskā apstrāde gaisa vidē													
Termiskā apstrāde vakuuma apstākļos													
Elektriskie mērījumi													
Termoelektriskie mērījumi													

REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

11. EKSTRŪZIJAS MASAS UN EKSTRUDĒTO PARAUGU RAKSTUROJUMS

11.1. Eksperimentālie masu sastāvi un to ietekme uz plastiskumu, ekstrūzijas procesa parametriem un paraugu blīvumu

Keramisko masu sastāvi izstrādāti un izvērtēti atkarībā no ekstrūzijas procesa parametriem un ekstrudātu kvalitātes. Katrā no sērijām gatavoti 3-4 masas sastāvi – tiem mainīta divu komponentu attiecība (iekrāsotie laukumi). Eksperimentālie masu sastāvi uzrādīti 8. tabulā.

8. tabula

Ekstrūzijas masu eksperimentālie sastāvi

Masas apzīmējums	1.sērija				2. sērija			3. sērija			4. sērija		
	P-14	P-13-12	I-O	P-15	P-17	P-18	A6M	A4	A6	A5	A6-2M	A7	A8
TiO ₂ , masas %	73.95	75.45	75.85	76.15	76.25	76.4	77.3	78.6	79.2	79.7	71.25	63.88	41.45
TiO ₂ R, masas %											6.95	15.32	41.75
H ₂ O, masas %	23.1	21.6	21.2	20.9	20.9	20.9	20.9	19.6	19.0	18.5	20	19	15
Saistv., masas %	1.35	1.35	1.35	1.35	1.25	1.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Eļļa, masas %	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6

Eļļas masas daļa sastāvos netiek mainīta, jo tā nodrošina optimālu berzi starp masu un ekstrūdera korpusa cilindriem ekstrūzijas laikā. Uzmanība vērsta uz to, lai pēc iespējas samazinātu ūdens un piedevu saturu, kas ekstrudēto paraugu žūšanas un termiskās apstrādes laikā izraisa nevēlamu porainību un deformāciju. Bet jāņem vērā arī tehnoloģiski aspekti, lai masa būtu kvalitatīva un ekstrudējama.

Khasanov et al. savos pētījumos iesaka atrast iespējas iegūt blīvus paraugus, neizmantojot saistvielas vai plastifikatorus, jo tie ir vispārzināmie piesārņotības avoti [22].

Saistvielas jāpievieno nepieciešamā minimālā daudzumā. Optimālais saistvielu daudzums acīmredzami ir atkarīgs no izejmateriālu veida un saistvielu tipa. Ja saistvielu daudzums ir mazāks par optimālo, tad ir apgrūtināta ekstrudāta formas saglabāšana.

Lai iegūtu kvalitatīvus paraugus, jāizstrādā ekstrūzijas masas sastāvi ar iespējami mazāku piedevu daudzumu, pretējā gadījumā - pēc piedevu izdegšanas procesa termiskās apstrādes laikā - var veidoties nevēlama porainība un defekti mikrostrukturā. Tas palielina nekvalitatīvu paraugu risku.

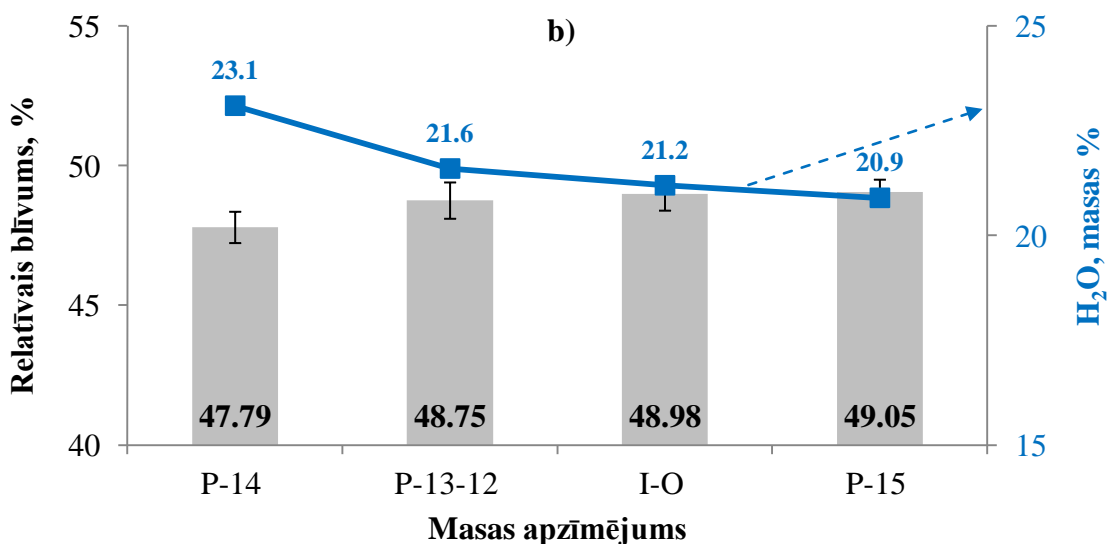
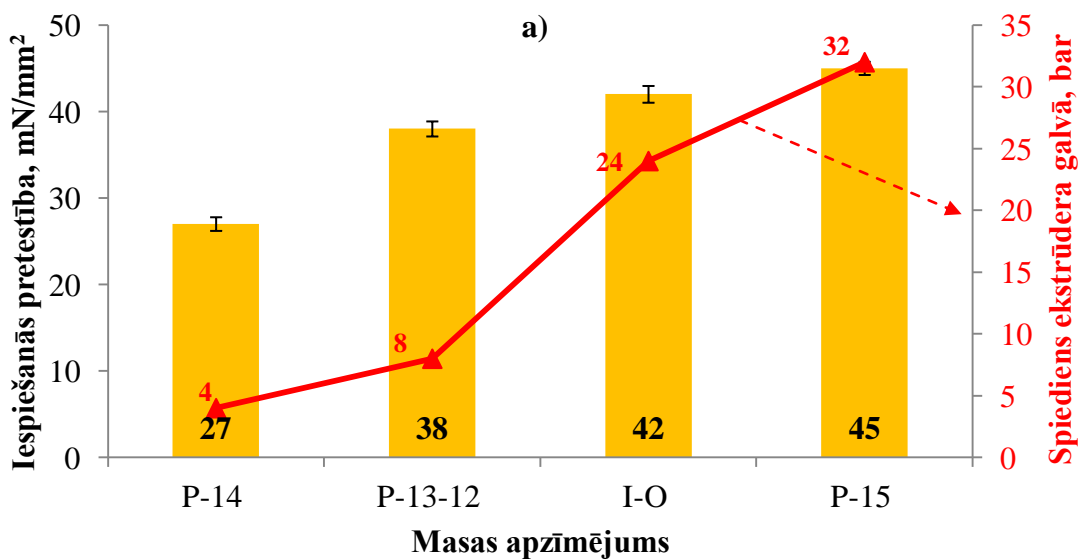
Paraugu blīvums noteikts pēc izžāvēšanas, kad iestājas mitruma līdzsvars – visām paraugu sērijām tas nav vienāds, sīkāk par to 10.2. nodaļā.

1. sērija. Šajā sērijā mainītas TiO_2 anatāza un ūdens masas daļas attiecība (skat. 8. tabulu, mainīgie iekrāsoti). TiO_2 pulvera daļa samazināta (no 76.15 līdz 73.95 masas %) un palielināta ūdens daļa (no 20.9 līdz 23.1 masas %).

42. (a) attēlā redzams, ka ūdens samazināšana ietekmējusi masas plastiskumu - masa kļuvusi viskoza (penetrometra sensora iespiešanās pretestība palielinās no 27 līdz 45 mN/mm^2), līdz ar to arī spiediens ekstrūdera galvā ekstrūzijas procesā palielinās. Masai P-13-12 un P14 ekstrūzijas laikā (pie ekstrūdera galvas) novērota masas šķidrās fāzes atdalīšanas.

Rezultātā 42. (b) attēlā redzams, ka līdz ar ūdens daudzuma samazināšanu masā (attiecībā pret TiO_2 pulveri), iegūst blīvākus paraugus. Ja ūdens daudzums tiek samazināts līdz 20.9 masas % (P-15), tad paraugu relatīvais blīvums (RB) palielinās par aptuveni 1.3 %, salīdzinājumā ar masu P-14, kur ūdens daudzums ir 23.1 masas %.

Novērots, ka sērijas P-14, P-13-2 un I-O paraugi pēc žūšanas ir mazliet deformējušies, kas saistīts ar nevienmērīgu žūšanu, ko izraisa pārāk lielais ūdens vai saistvielas saturs masā.



42. att. 1. sērija: masas plastiskums, spiediens ekstrūdera galvā (a) un paraugu relatīvais blīvums atkarībā no pievienotā H₂O daudzuma

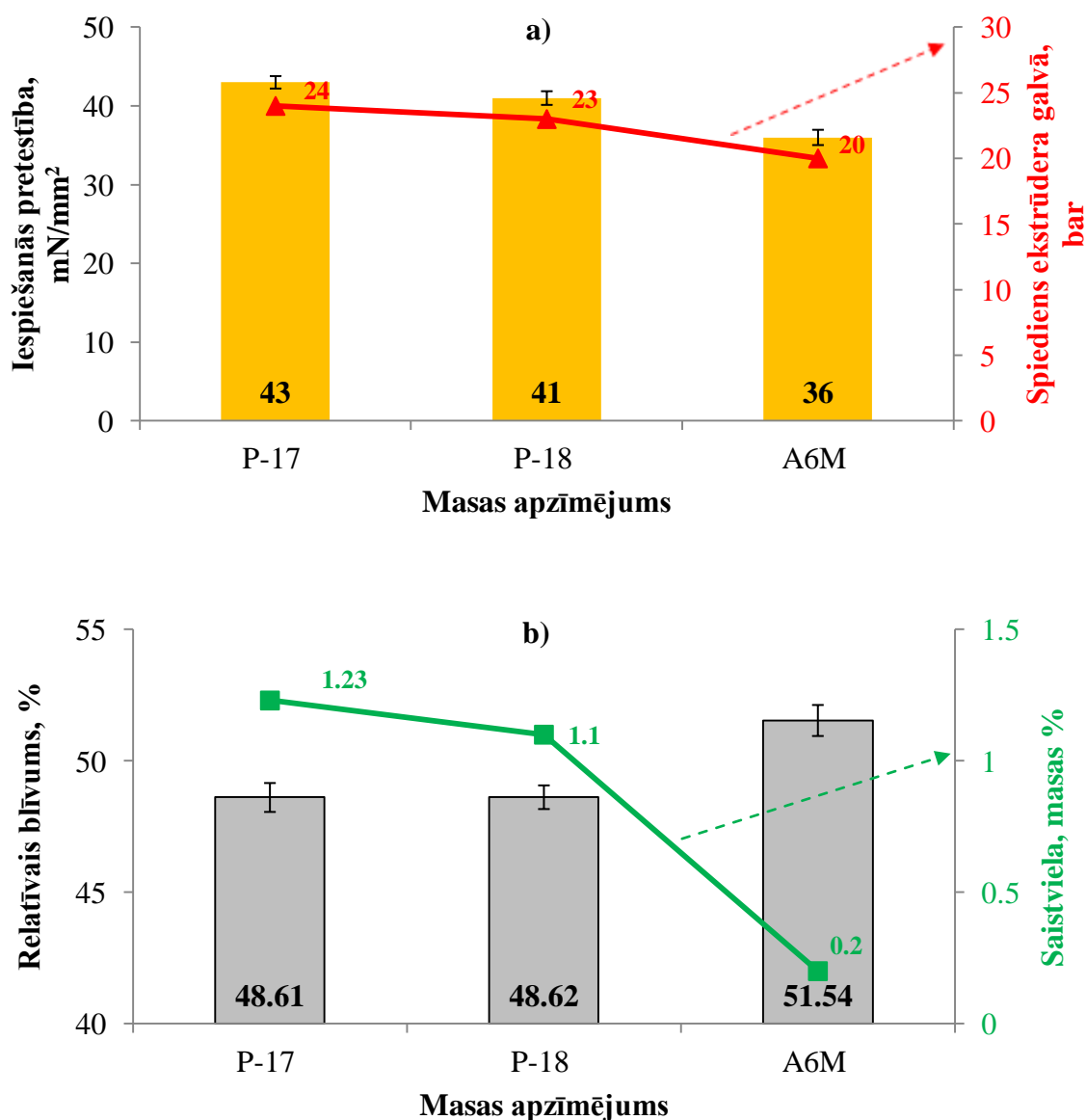
Izvērtējot 1. sērijas masu sastāvus, to plastiskumu, ekstrūzijas procesu parametrus, ekstrudātu relatīvo blīvumu un novērtējot vizuāli paraugus pēc žūšanas, secināts, ka optimālākā masa šajā eksperimentālajā sērijā ir P-15.

2. sērija. Šajā eksperimentā mainītas TiO₂ anatāza un saistvielas masas daļu attiecība – katrā nākamajā masas gatavošanas reizē palielināts TiO₂ pulvera daļa (no 76.25 līdz 77.3 masas %) un samazināta saistvielas daļa (no 1.25 līdz 0.2 masas %). Ūdens daudzums izvēlēts, ņemot vērā 1. sērijas blīvākā ekstrudētā parauga rezultātus.

43. (a) attēlā redzams, ka saistvielas samazināšana ietekmējusi masas plastiskumu – penetrometra iespiešanās pretestība samazinās no 43 līdz 36 mN/mm², līdz ar to arī spiediens

ekstrūdera galvā samazinās, jo masa vieglāk pārvietojas pa ekstrūdera iekšieni, bet šajā gadījumā izmaiņas nav tik būtiskas kā 1. sērijā.

43. (b) attēlā redzams, ka līdz ar saistvielas satura samazināšanu masā (attiecībā pret TiO₂ pulveri), iegūst blīvākus paraugus. Saistvielu samazināšana no 1.25 līdz 1.1 masas % būtisku relatīvā blīvuma palielināšanos neuzrāda (P-17 un P-18). Savukārt, ja saistvielas daudzumu samazina par aptuveni 6 reizēm, tad relatīvais blīvums palielinās gandrīz par 3% (A6M). Salīdzinot ar 1. sēriju, iegūts vēl lielāks relatīvais blīvums – 51.54 %.



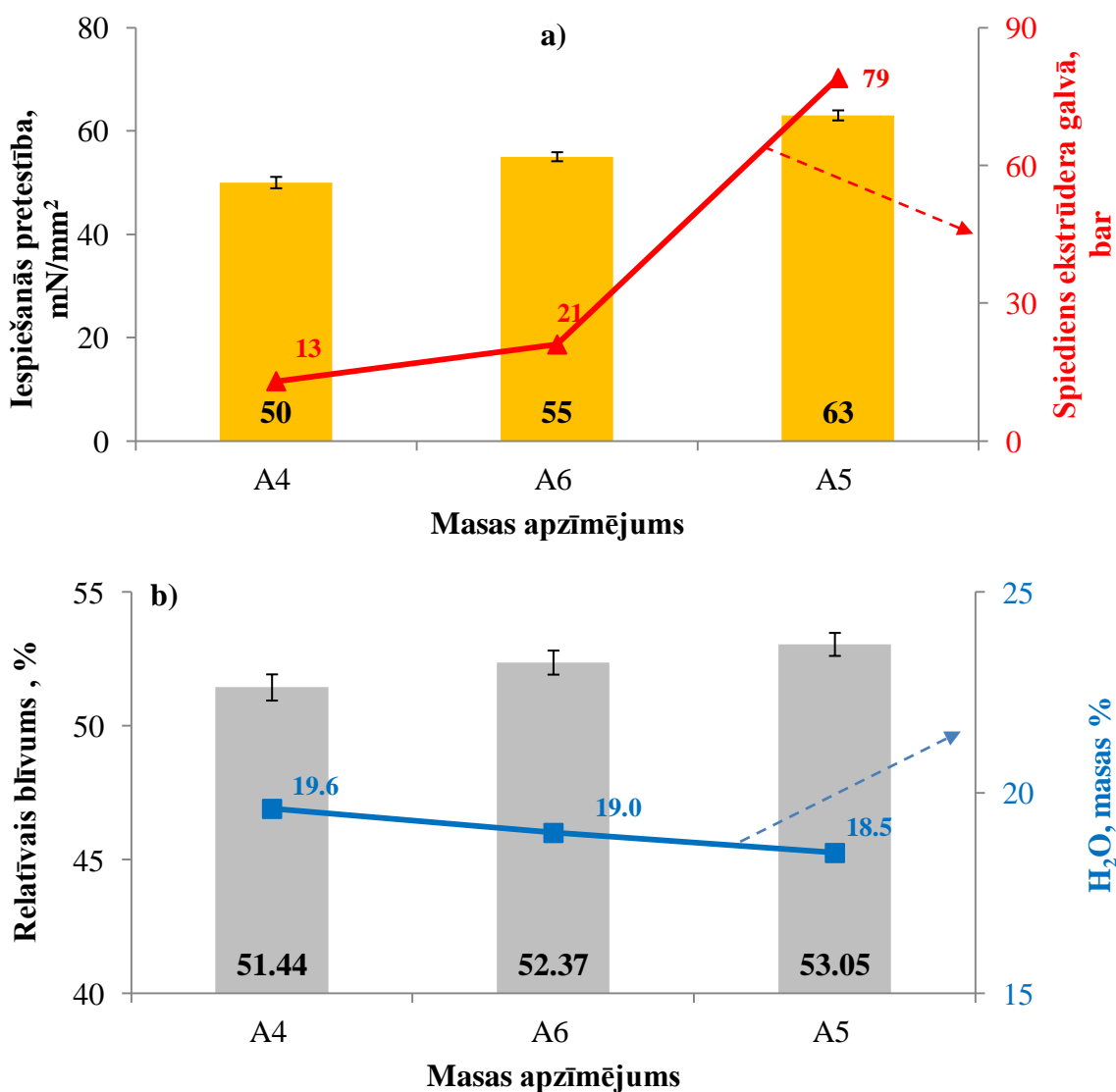
43. att. 2. sērija: masas plastiskums, spiediens ekstrūdera galvā (a) un paraugu relatīvais blīvums (b) atkarībā no pievienotā saistvielas daudzuma

Pēc 2. sērijas rezultātiem secināts, ka perspektīvākais masas sastāvs ir A6M, kuram būtiski ir samazināts piedevu daudzums.

3. sērija. Šajā eksperimentā atkārtoti mainīta TiO₂ anatāza un ūdens masas daļu attiecība (7. tabula), ņemot vērā iepriekšējo sēriju rezultātus – saistviela ir 0.2 masas % un ūdens saturs samazināts no 19.6 līdz 18.5 masas %.

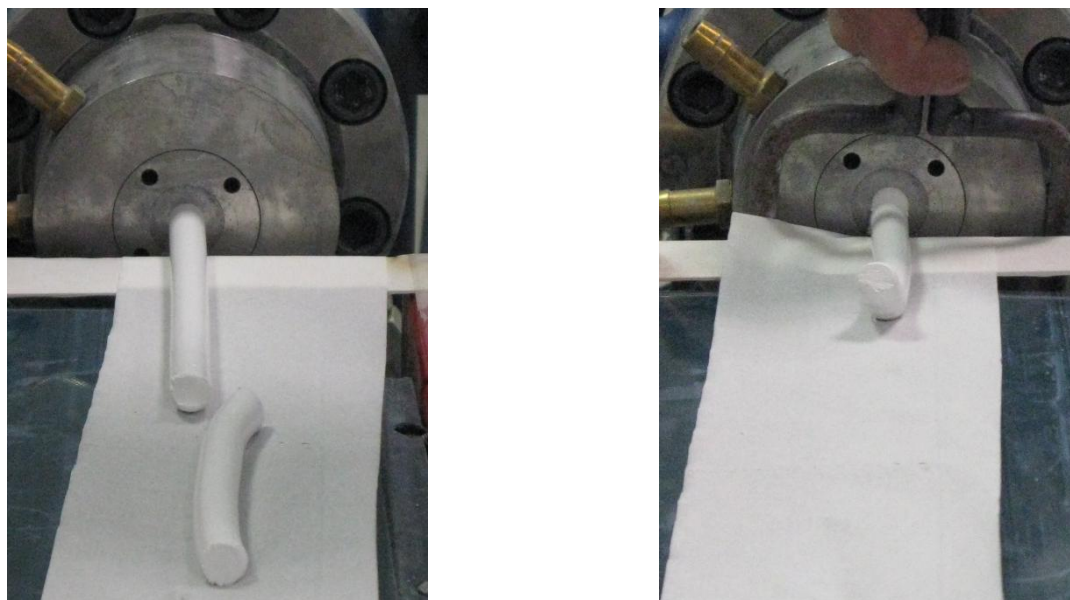
44. (a) attēlā redzams, ka H₂O samazināšana būtiski ietekmējusi masas plastiskumu, salīdzinot ar iepriekšējiem eksperimentiem, - masa kļuvusi mazāk plastiska (penetrometra sensora iespiešanās pretestība palielinās no 50 līdz 63 mN/mm²), līdz ar to arī spiediens ekstrūdera galvā A5 masai palielinājies vairākas reizes – gandrīz līdz 80 bar – tas apgrūtināja ekstrūzijas procesu.

44. (b) attēlā redzams, ka ūdens samazināšana ietekmē blīvuma palielināšanos. Salīdzinot ar 2. sēriju lielāko blīvuma rādītāju (51.54%), šajā eksperimentā iegūti vēl par aptuveni 2% blīvāki ekstrudētie paraugi masai A5 – 53.05.



44. att. 3.sērija: masas plastiskums, spiediens ekstrūdera galvā (a) un paraugu blīvums (b) atkarībā no pievienotā H₂O daudzuma

Bet šajā posmā A5 masai ekstrūzijas procesu apgrūtināja mazais masas plastiskums, kas saistīts ar ūdens daudzuma samazināšanu, jo paraugi ekstrūzijas laikā deformējās - veidojās plaisas un izliekumi (45. att.).



45. att. Masas A5 ekstrūzijas piemēri

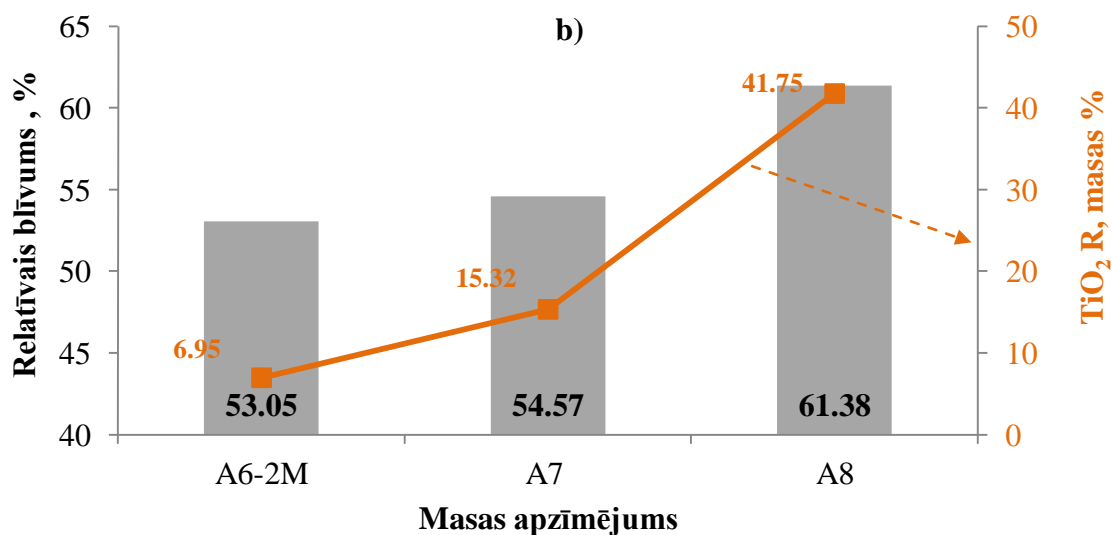
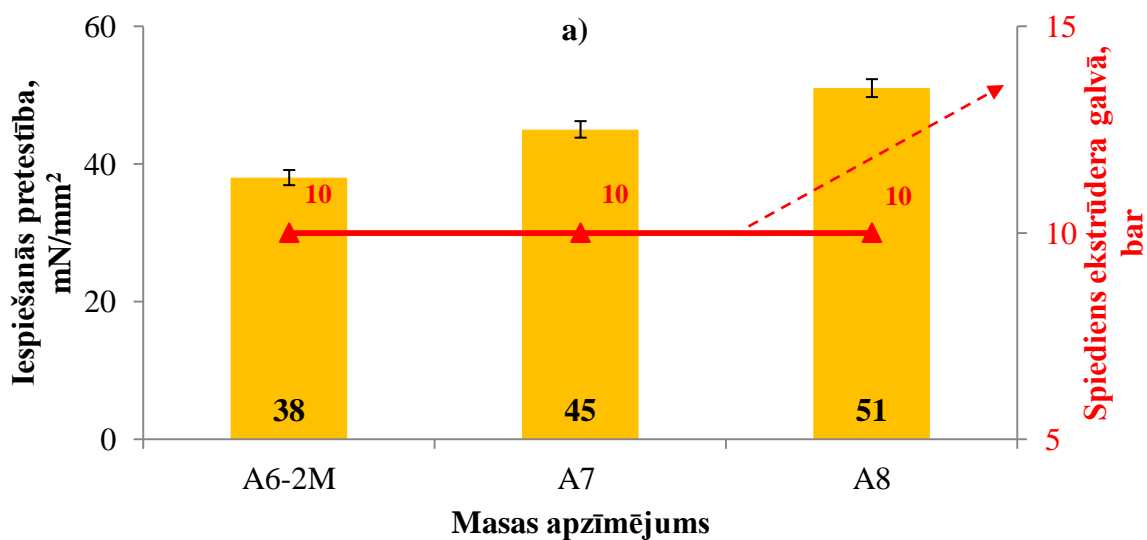
Secināts, ka 3.sērijas optimālie masas sastāvi un tehnoloģiskie parametri ekstrūzijas procesā ir masai A6.

4. sērija. Šajā eksperimentā mainīta TiO_2 anatāza un TiO_2 rutila (TiO_2R) masas daļu attiecība, līdz ar to mainās H_2O daudzums, jo noteicošais faktors šajā gadījumā ir TiO_2R daļiņas, kuras ir lielākas par TiO_2 anatāza daļiņām.

46. (a) attēlā redzams, ka TiO_2R pievienošana nav būtiski ietekmējusi masas plastiskumu, salīdzinot ar iepriekšējiem eksperimentiem (penetrometra sensora iespiešanās pretestība palielinās no 38 līdz 51 mN/mm^2), bet tehnoloģisks parametrs ir spiediens, kas šajā gadījumā ir 10 bar. Tas pierāda, ka TiO_2R pievienošana nodrošina labu masas plūstamību ekstrūdera iekšienē, neskatoties uz to, ka ūdens saturs ir samazināts no 19 līdz 15 masas %.

46. (b) attēlā redzams, ka līdz ar TiO_2R pievienošanu varam iegūt paraugus ar lielāku relatīvo blīvumu (53.05%) nekā iepriekšējos eksperimentos (izņemot A5 masu). Ja TiO_2R saturu palielina vēl divas reizes, tad blīvums pieaug vēl par 1.5% (A7). Savukārt, ja TiO_2R un TiO_2 anatāzs ir gandrīz vienādās masas % attiecībās, tad relatīvais blīvums jau sasniedz 61.38 % (A8).

Šajā eksperimentā, aprēķinot paraugu relatīvo blīvumu, ņemts vērā gan anatāza, gan rutila teorētiskais blīvums.



46. att. 4. sērija: masas plastiskums, spiediens ekstrūdera galvā (a) un paraugu blīvums (b) atkarībā no pievienotā TiO₂ rutila daudzuma

Par 4. sērijas rezultātiem varam secināt, ka ekstrūzijas process visām masām noritējis veiksmīgi, bet pēc žūšanas novērojām, ka A8 masas ekstrudētie paraugi ir trausli, ko var saistīt ar lielo TiO₂R klātbūtni masas sastāvā. Tā kā TiO₂R daļiņas neuzsūc ūdeni – līdz ar to neveidojas pietiekama sasaiste ar TiO₂ anatāza daļiņām. Kā optimālas ekstrūzijas masas ir A6-2M un A7.

Izvērtējot iegūtos rezultātus ir pamats secināt, ka minimāla (0.2 masas %) saistvielas izmantošana sekmē ne tikai ekstrūzijas procesa kvalitāti, paraugu sablīvēšanos un formas stabilitāti pēc ekstrūzijas, bet arī termiskās apstrādes laikā apkārtējā vidē nenonāk tik daudz

CO₂ izmeši kā iepriekšējos eksperimentos, kur izmantotās saistvielas daudzums bija pat 6 reizes lielāks.

Ekstrudētajām A6M un A6 paraugu sērijām iegūti blīvākie paraugi, kur izmantots TiO₂ anatāza pulveris, parauga blīvums ir 51.54 un 52.37 % no teorētiski iespējamā. Kā atzīmēts literatūras avotā, [121] tas būtu izskaidrojams ar to, ka daļiņu pakojuma efektivitāte paraugā ir tuva ideālam, jo, teorētiski aprēķinot kubiskam sfērisku daļiņu pakojuma veidam, parauga tilpummasa ir 52.36 % no teorētiski iespējamās.

Tas panākts ar masas sagatavošanas tehnoloģiju un optimālo masas sastāvdaļu daudzuma izvēli: TiO₂ anatāzs 77.3-79.2 masas %, H₂O 19-20.9 masas %, saistviela 0.2 masas %, eļļa 1.6 masas %. Rezultātā, novērtējot plasticitāti, penetrometra iespiešanās pretestības vērtības ir robežās no 36 līdz 55 mN/mm², spiediens ekstrūdera galvā <30 bar.

Savukārt, ja ekstrūzijas masai pievieno TiO₂R, tad optimālie masas sastāvi ir sekojoši: TiO₂ anatāza pulveris 63.9-71.2 masas %, TiO₂R pulveris 6.9-15.3 masas %, saistviela 0.2 masas %, eļļa 1.6 masas %. Novērtējot plasticitāti, penetrometra iespiešanās pretestības vērtības ir robežās no 38 līdz 45 mN/mm², spiediens ekstrūdera galvā <30 bar.

11.2. Ekstrudēto paraugu žūšanas dinamika

TiO₂ ekstrudēto paraugu žūšanas dinamikas rezultāti apkopoti 9. tabulā. Žūšanas apstākļi telpā: temperatūra 18-21 °C un mitrums 48-50 %. Mitruma saturs paraugiem noteikts ik pēc 24 h. Redzams, ka minimālais mitrums 0.02 % (mitrums līdzsvars) paraugiem sasniedzams pēc 5-8 diennaktīm, atkarībā no masas sastāva.

Novērots, ka ekstrūzijas laikā vakuumbānē ekstrudāts jau zaudējis 0.7-2.05 % mitrums, kas ir 4 -10 % no sākotnējā masai pievienotā H₂O daudzuma.

Paraugu žūšanas dinamika													
Mitruma saturs paraugā, ± 0.05 %													
Žūšanas ilgums, h	P-14	P-13-12	I-O	P-15	P-17	P-18	A6M	A4	A6	A5	A6-2M	A7	A8
0	21.05	19.65	19.60	19.60	19.50	19.40	19.80	18.87	18.30	16.50	18.00	17.10	13.59
24	12.50	12.60	13.50	13.20	10.60	10.60	10.60	9.60	10.10	9.50	9.60	8.90	7.70
48	6.10	4.00	6.90	7.40	6.00	6.10	6.90	2.60	2.80	2.50	3.00	2.70	2.60
72	3.60	2.50	5.00	6.50	2.50	2.40	2.50	1.50	1.50	1.40	1.10	1.10	0.90
96	2.80	1.20	4.90	4.90	1.10	1.20	1.20	0.80	0.70	0.50	0.09	0.08	0.06
120	1.50	0.80	2.30	2.10	0.70	0.70	0.80	0.45	0.07	0.09	0.20	0.20	0.20
144	0.90	0.55	0.70	1.10	0.51	0.50	0.10	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
168	0.50	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
192	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
216	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
H ₂ O daudzuma samazinājums ekstrūzijas laikā, ± 0.05 %													
	2.05	1.95	1.60	1.30	1.40	1.50	1.10	0.73	0.70	2.00	2.00	1.90	1.41

Izvērtējot ekstrudēto paraugu mitruma satura samazināšanos laikā konstatēts, ka:

- mitruma līdzsvars visām masām, kur izmantots TiO₂ rutilis (A6-2M, A7 un A8), iestājas jau pēc 5 diennaktīm. Tas saistīts ar to, ka visos gadījumos salīdzinoši mazāk izmantots H₂O (jo vairāk TiO₂ rutilis, jo mazāk nepieciešams H₂O);

- ja masas sastāvā ūdens ir ≥ 21.6 masas % un saistviela 1.35 masas % (P-13-12 un P-14), ūdens zudumi ekstrūzijas laikā ir vislielākie 1.6–2.05 %, un spiediens ekstrūdera galvā 4–8 bar, paraugu žūšanas laiks 7–8 diennaktis;

- ja masas sastāvā ūdens ir 20.9 - 21.2 masas % un saistviela 1.1–1.35 masas % (P-15, I-I, P-17 un P-18), tad H₂O zudumi ekstrūzijas laikā ir 1.3–1.6 % un spiediens ekstrūdera galvā ir 23–32 bar, paraugu žūšanas laiks 7–8 diennaktis.

- ja ūdens daudzums masas sastāvā ir 18.5–20 masas % un saistviela tikai 0.2 masas % (A6M, A4, A6 un A5), tad ūdens zudumi ir 0.7–2.0 %, spiediens 10–79 bar. Šajos eksperimentos paraugiem mitruma līdzsvars iestājas pēc 6–7 diennaktīm.

No iegūtajiem rezultātiem izriet, ka sākotnēji noteicošais faktors paraugu žūšanai ir masas sastāva komponentu attiecība – pievienotais ūdens un saistvielas daudzums, kā arī atsevišķām masām TiO₂ rutilis. Masas sastāvs ietekmē ekstrūzijas procesa parametrus un ekstrudāta kvalitāti, ekstrūzijas procesa laikā notiek mitruma satura samazināšanās ekstrudātā.

Svarīgi nodrošināt pietiekamu paraugu izžāvēšanu, jo izstrādājums var deformēties, ūdenim strauji iztvaikojot termiskās apstrādes laikā. Izžāvētam paraugam stiprība ir zema, jo TiO₂ anatāza daļiņas savā starpā saskaras atsevišķos punktos. Bet stiprība ir pietiekama, lai

ekstrudētos paraugus varētu sagatavot nākamajam tehnoloģiskajam procesam – termiskajai apstrādei.

11.3. Ekstrudēto paraugu kvalitātes vērtējumu tabula pēc ekstrūzijas un žūšanas

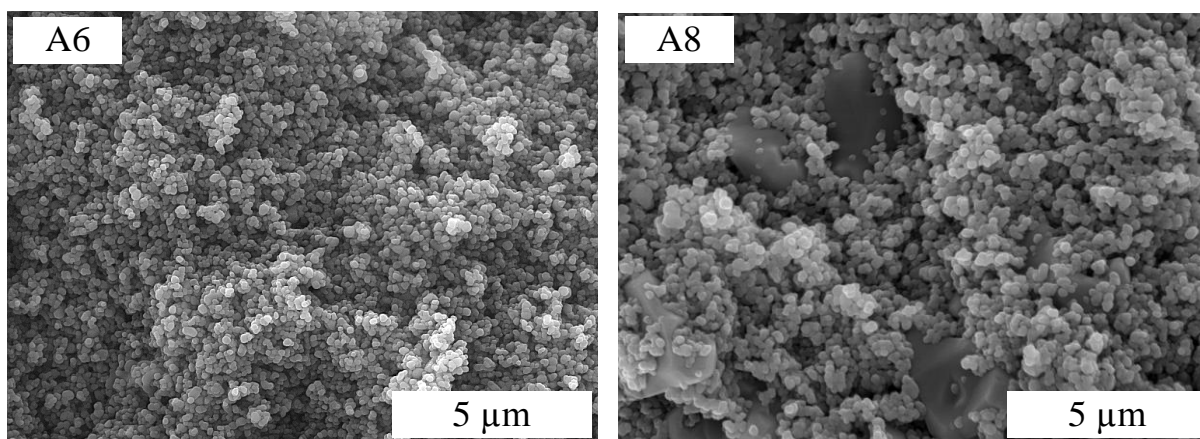
10. tabulā apkopoti novērojumi/vērtējumi par tehnoloģisko procesu kvalitāti no masas izgatavošanas līdz izžāvētu paraugu iegūšanai. Paraugu sērijām, kurām visās pozīcijās ir maksimālais vērtējumus (+++), tiek izmantotas tālākos pētījumos.

10. tabula

Ekstrūzijas masu, ekstrūzijas procesu un paraugu vērtējums

Masas apzīmējums	Masas kvalitāte	Ekstrūzijas norise	Ekstrudēto paraugu kvalitāte	
			Pēc ekstrūzijas	Pēc žūšanas
P-15	+++	++	++	++
I-O	+++	++	++	++
P-13-12	+++	+	+	+
P-14	+++	+	+	+
P-17	+++	++	++	++
P-18	+++	++	++	++
A6M	+++	+++	+++	+++
A4	+++	+++	+++	+++
A6	+++	+++	+++	+++
A5	+++	+	+	+
A6-2M	+++	+++	+++	+++
A7	+++	+++	+++	+++
A8	+++	+++	+++	++
Kvalitāte	+laba, ++ļoti laba, +++ teicama			

SEM mikrofotogrāfijās (47. att.) redzami paraugi A6 un A8 pēc ekstrūzijas, paraugiem nav novērojami vizuāli defekti – ne plaisas, ne poras.



47. att. SEM mikrofotogrāfijas A6 un A8 sērijas paraugiem pēc ekstrūzijas

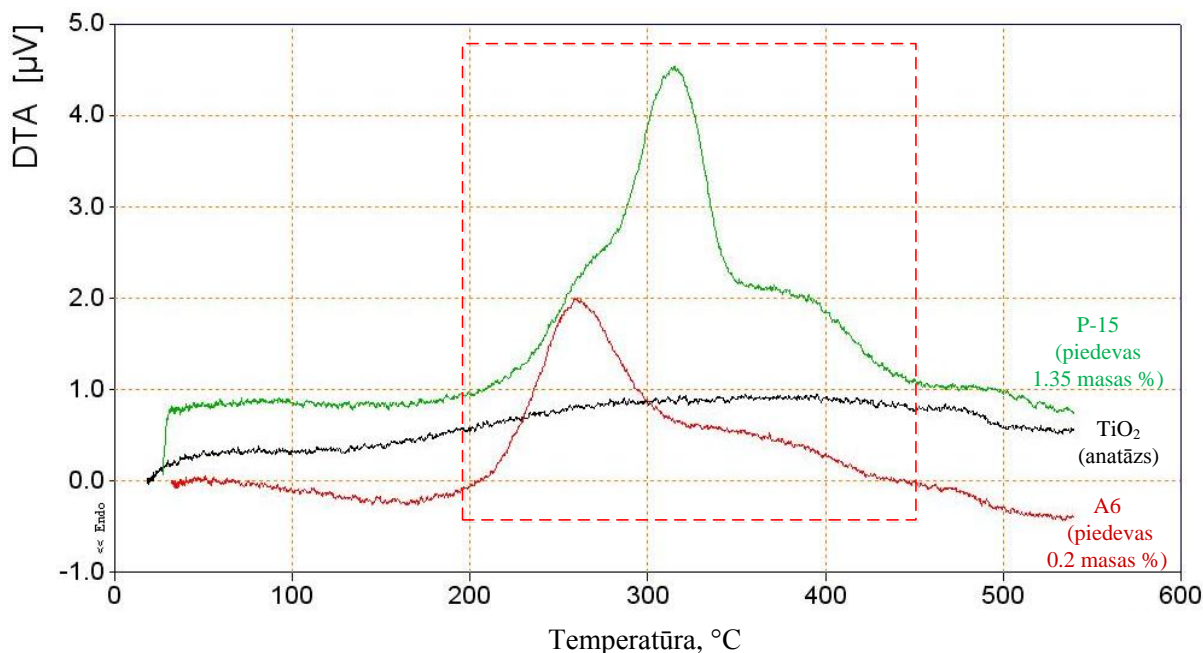
12. EKSTRUDETO TiO₂ PARAUGU TERMISKĀ APSTRĀDE

12.1. Ekstrudēto TiO₂ paraugu termiskās apstrādes režīmu izstrādāšana

Termiskā apstrāde un tās parametru ietekme eksperimentāli izvērtēta paraugiem, kuriem pēc ekstrūzijas un pēc žūšanas nav redzamu defektu. Lai veiktu kvalitatīvu termisko apstrādi, jānosaka, kādos temperatūras intervālos notiek dehidratācija, piedevu izdegšana, kad sākas saķepšana, pie kādas temperatūras notikusi fāžu transformācija. Lai izstrādātu termiskās apstrādes režīmu ar optimāliem tehnoloģiskiem parametriem, izmanto turpmāk sekojošas analīzes metodes: DTA, ATM un XRD.

12.1.1. Diferenciāli termiskā analīze (DTA)

Izvērtējot DTA datus, izmaiņas TiO₂ paraugiem konstatētas temperatūras intervālā 20 - 500 °C (48. att.) Tas izskaidrojams ar mitruma iztvaikošanu un piedevu sadalīšanos. Apdedzināšanas procesa laikā mitruma iztvaikošanu ietekmē sagataves izmēri un piedevu daudzums. Ja notiek strauja temperatūras paaugstināšana piedevu izdalīšanās laikā, tad tas var izraisīt attālumu palielināšanos starp daļiņām – var veidoties poraina mikrostruktūra, kas var ietekmēt tālāku paraugu saķepšanas procesu un negatīvi ietekmēt materiāla īpašības ekspluatācijā (piem., elektrotehnikas nozarē).



48. att. DTA līknes TiO₂ anatāzam (izejviela) un dažādiem masas paraugiem ar atšķirīgu piedevu daudzumu

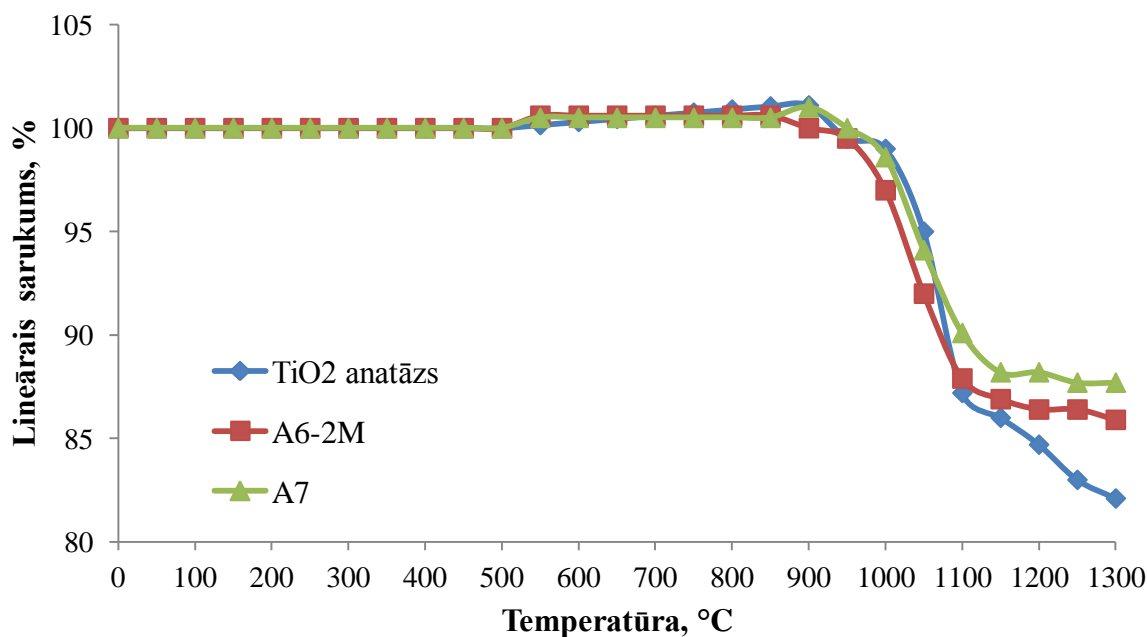
No 48. attēla redzams, ka TiO_2 izejvielai nav novērojami ne eksotermiski, ne endotermiski procesi. Piedevu sadalīšanās notiek temperatūru intervālā 200-450 °C (eksotermisks), paraugu sērijai P-15 ir lielāks eksotermiskais efekts, nekā A6 paraugu sērijai, jo P-15 paraugu sērijai ir vislielākais piedevu daudzums, respektīvi, 1.35 masas %, bet A6 tikai 0.2 masas %.

No DTA datiem konstatēts, ka atbrīvošanās no piedevām karsējot notiek līdz 500 °C temperatūrai.

12.1.2. Augsttemperatūras mikroskopija (ATM)

Izvērtējot ATM līkni (49. att. TiO_2 anatāza pulverim), var noteikt ne tikai sākuma saķepšanas temperatūru ($T_{s.sak.}$), bet arī dinamiku, kā mainās parauga izmēri. Līdz 900 °C TiO_2 anatāza paraugiem notiek lineārā izplešanās. Tālāk no $T_{s.sak.}$ (900 °C) līdz 1100 °C notiek strauja paraugu sarukšana (7.5 %/100 °C), saķepot TiO_2 anatāza daļiņām, kā arī notiek fāžu transformācija no anatāza uz rutilu un graudu augšana. Lineārais sarukums šajā posmā ir aptuveni 13 %. Paaugstinoties temperatūrai līdz ~1300 °C šis process palēninās (2.5 %/100 °C), papildus lineārais sarukums ir aptuveni 5 %. Šāds līknes raksturs ir arī ekstrūzijas masām (A6M un A6), kurām sastāvā ir anatāza pulveris un piedevas.

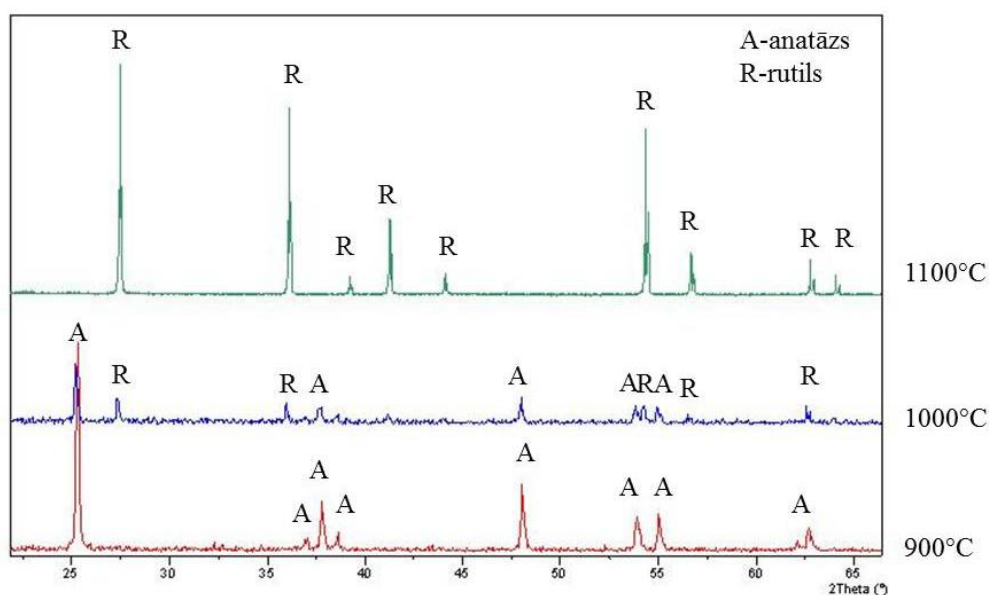
Ekstrūzijas masām, kurām pievienots reciklēts TiO_2 rutila (TiO_2R) pulveris, saķepšanas process atšķiras no iepriekš aprakstītā. Masai A6-2M ($\text{TiO}_2\text{R}= 6.95\%$) no $T_{s.sak.}$ (900 °C) līdz 1100 °C temperatūrā sarukums ir aptuveni 12 % (6 %/100 °C), bet temperatūrā no 1100 °C līdz 1300 °C papildus 4% (2 %/100 °C). Savukārt masai A7 ($\text{TiO}_2\text{R}= 15.32\%$) no $T_{s.sak.}$ (900 °C) līdz 1100 °C temperatūrā sarukums ir aptuveni 10 % (5 %/100 °C), un temperatūrā no 1100 °C līdz 1300 °C sarukums ir vēl 2 % (1 %/100 °C). No iegūtajiem rezultātiem secināts - jo vairāk ir pievienots rutils, jo mazāks ir sarukums. Augsto temperatūru intervālā (1100-1300 °C) reciklētās TiO_2 rutila daļiņas nesāķep, līdz ar to nav novērojams tik straujš sarukums kā masām, kurām sastāvā ir tikai TiO_2 anatāza pulveris.



49. att. ATM likne TiO₂ anatāza pulverim, ekstrūzijas masai A6-2M un A7

12.1.3. Rentgenstaru difrakcijas metode (XRD)

Ar XRD noteikts, pie kādas temperatūras ir notikusi TiO₂ anatāza kristāliskās modifikācijas pārejā uz rutila kristālisko modifikāciju. TiO₂ anatāza pulveris apdedzināts pie 900, 1000 un 1100 °C. Kā secināms no 50. attēla rezultātiem, pie 900 °C vēl 100% ir anatāza modifikācija, pie 1000 °C jau daļēji ir notikusi transformācija uz rutila kristālisko modifikāciju, bet pie 1100 °C – modifikāciju maiņa jau ir notikusi pilnībā. Paraugu sagatavēm, kurām masas sagatavošanas laikā izmantots tikai TiO₂ anatāza pulveris, XRD difraktogramma ir identiska - izmaiņu nav. Savukārt paraugu sagatavēm, kur izmantots reciklētais TiO₂R masas sagatavošanas laikā, pie 900 °C arī ir novērojami pievienotā rutila raksturīgie maksimumi, bet tas neietekmē ātrāku anatāza transformāciju uz rutilu.



50. att. XRD difraktogramma TiO_2 anatāza pulverim pēc termiskās apstrādes pie dažādām temperatūrām

12.1.4. Termiskās apstrādes režīmi

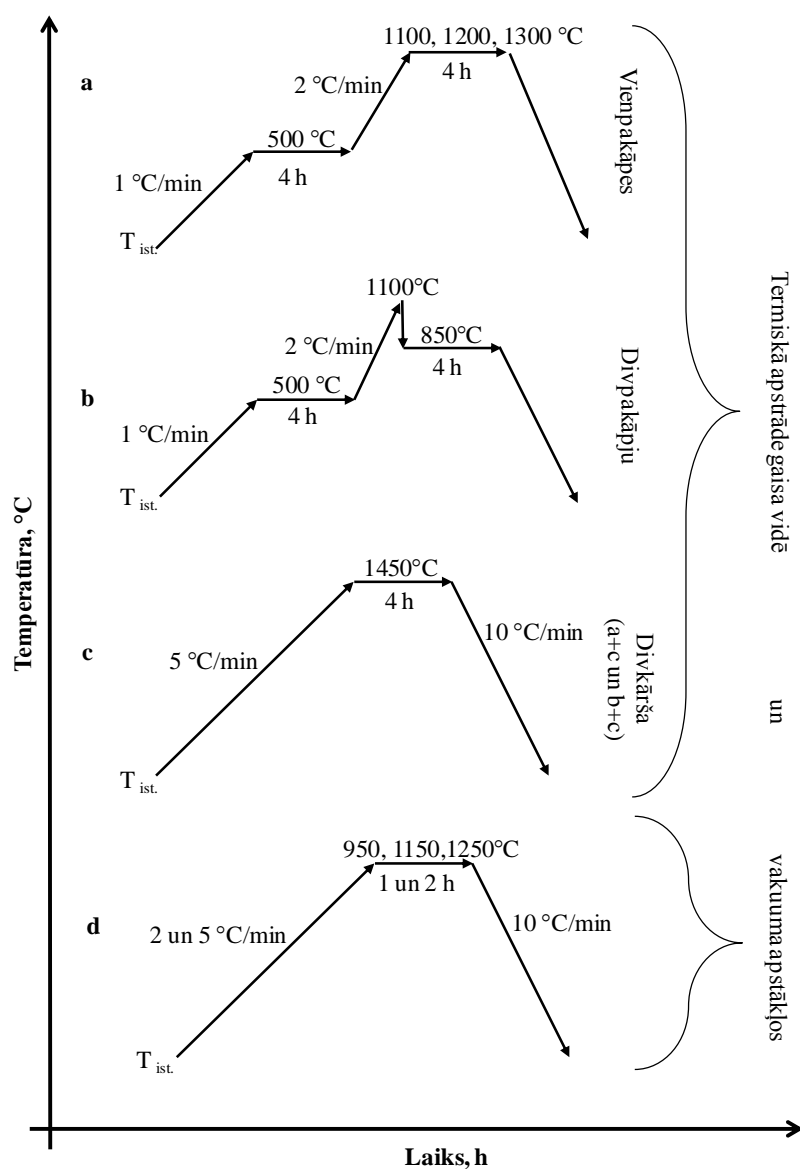
Izvērtējot DTA, ATM un XRD datus un literatūras avotos pieejamo informāciju, eksperimentāli izvēlēti sekojoši temperatūras režīmi - celšanas ātrumi un izturēšanas laiki, kuri ir parādīti 51. attēlā.

Vienpakāpes termiskā apstrāde (a) gaisa vidē veikta līdz 1100, 1200 un 1300 °C temperatūrai ar izturēšanu pie maksimālās temperatūras 4 h. Līdz ar temperatūras paaugstināšanu var iegūt blīvāku keramiku un lielākiem graudiem.

Ar divpakāpju termisko apstrādi (b) gaisa vidē –temperatūru paaugstinot līdz 1100 °C un strauji pazeminot līdz 850 °C - iespējams iegūt keramiku ar sīkgraudainu mikrostruktūru, kā arī panākt labāku daļiņu sablīvēšanos nekā ar vienpakāpju termisko apstrādi 1100 °C.

Divkārpju termisko apstrādi (c) veic papildus termiski apstrādājot paraugus pēc vienpakāpes (a) un divpakāpes (b) termiskās apstrādes. Tā panākot maksimālo paraugu blīvumu un graudu izmēru palielināšanos.

Papildus termisko apstrādi vakuumā ($6 \cdot 10^{-3}$ Pa) veic pie 950, 1150 un 1250 °C. Šajās temperatūrās var iegūt nestehiometrisku (TiO_{2-x}) keramiku, kuras elektriskās un termoelektriskās īpašības atkarīgas ne tikai no termiskās apstrādes parametriem vakuumā, bet arī no termiskās apstrādes tehnoloģiskajiem parametriem gaisā.

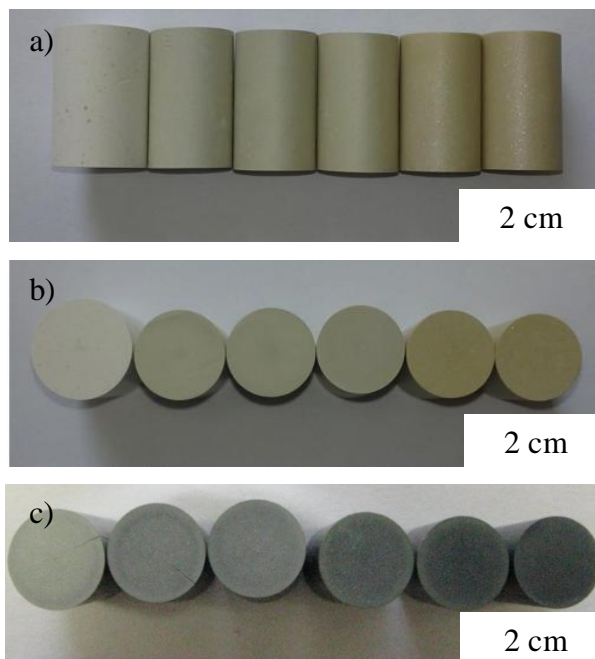


51. att. Termiskās apstrādes režīmi gaisa vidē un vakuuma apstākļos

12.2. TiO_2 un TiO_{2-x} keramikas paraugu krāsas un virsmas raksturojums atkarībā no termiskās apstrādes parametriem

Pēc termiskās apstrādes gaisa vidē 900 - 1450 °C un arī vakuumā 1250 °C 52. attēlā redzams, ka, palielinoties temperatūrai, mainās paraugu krāsa (uz virsmas un tilpumā). Paraugu krāsas maiņa visticamāk saistīta ar skābekļa vakanču veidošanos TiO_2 graudu robežvirsmā un kristālrežģī. Anjonu vakancēs lokalizējas brīvie elektroni, kuriem ir tendence absorbēt gaismu spektra redzamajā daļā, tādējādi baltais materiāls kļūst krāsains. Jo vairāk anjonu vakancu kristāliskajā režģī, jo izteiktāka kļūst materiāla krāsa – tā paliek tumšāka [30, 122].

Konstatēts arī, ka keramikas paraugiem, kas termiski apstrādāti virs 1250 °C, virsma atšķiras no parauga tilpuma. To var izskaidrot ar atomu kustīguma palielināšanos uz virsmas, paaugstinoties apdedzināšanas temperatūrai [123].



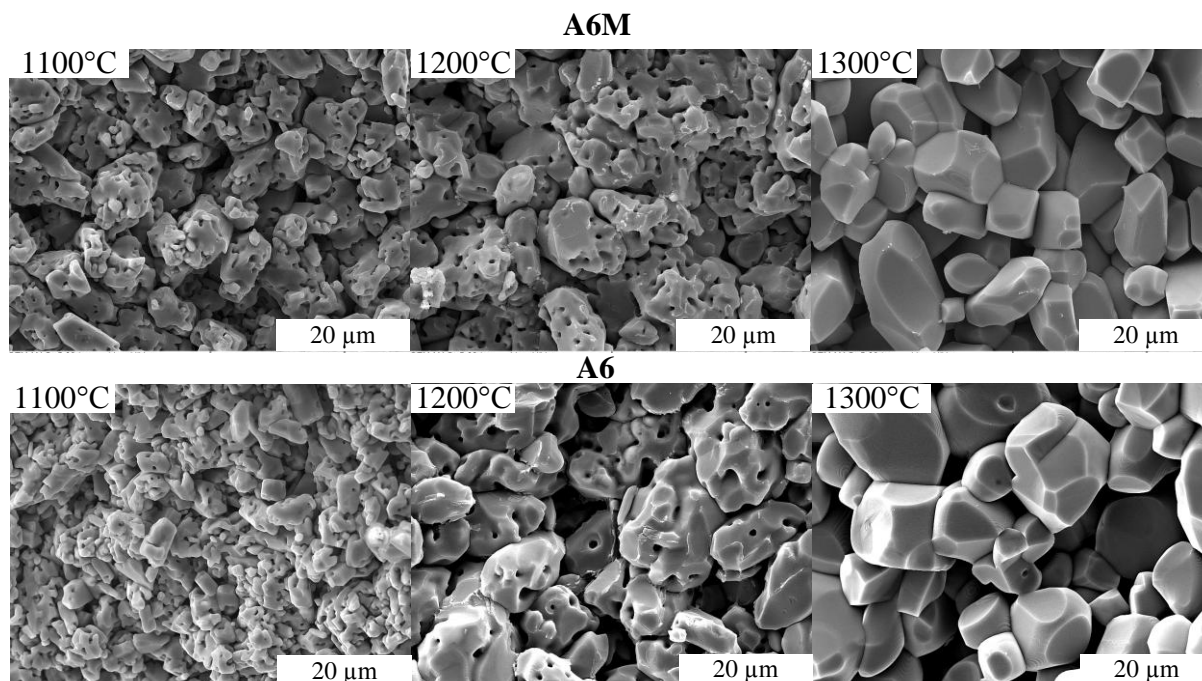
52. att. TiO₂ paraugu virsma un šķērsriezums pēc termiskās apstrādes gaisa vidē 900-1450 °C (a un b) un pēc termiskās apstrādes vakuuma apstākļos 1250 °C (c)

12.3. Termiskās apstrādes ietekme uz TiO₂ keramikas mikrostrukturā morfoloģiju

12.3.1. Vienpakāpes termiskā apstrāde gaisā

Izvērtējot SEM mikrofotogrāfiju rezultātus, secinām, ka vienpakāpes termiskās apstrādes gadījumā, paaugstinot temperatūru no 1100 līdz 1300 °C, notiek graudu augšana.

Analizējot TiO₂ keramikas lūzumu SEM mikrofotogrāfijas, pēc vienpakāpes termiskās apstrādes A6M un A6 paraugiem (53. att.) redzams, ka 1100 un 1200 °C temperatūrā keramikas mikrostrukturā ir neviendabīga, jo nav izveidojušies graudi ar noteiktu robežvirsmu. Novērojama bimodāla porainība – izolētas un savstarpēji saistītas poras. Izolētās poras ir aptuveni 0.5-2.0 μm lielas. 1300 °C šādas poras vairs nav novērojamas, jo ir izveidojušies 7-20 μm lieli graudi. Būtiska atšķirība starp A6M un A6 mikrostrukturā nav novērojama.



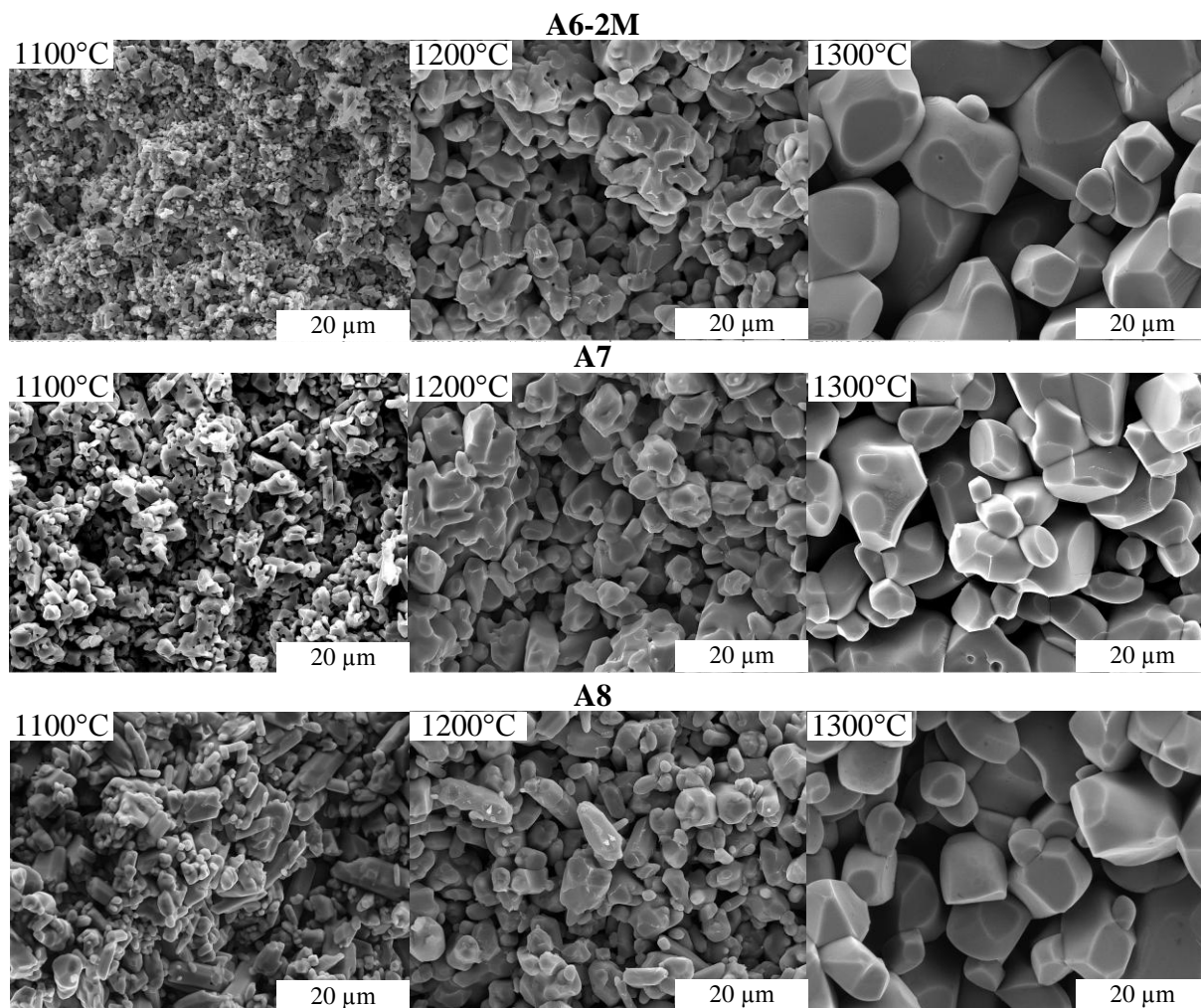
53. att. A6M un A6 paraugu SEM mikrofotogrāfijas pēc vienpakāpes termiskās apstrādes pie 1100, 1200 un 1300 °C

Salīdzinot paraugu sērijas A6-2M un A7 lūzuma virsmas (54. att), kur sākotnēji masai pievienots TiO₂ rutils (6.95 un 15.32 masas %), pēc apstrādes 1100 °C temperatūrā redzams, ka rutila pievienošana veicina sīkgraudainas mikrostrukturās veidošanos, salīdzinot ar iepriekš aprakstītajiem paraugiem, kur masas pamatsastāvā ir tikai TiO₂ anatāzs. A7 lūzumam ir gan izolētas (0.2-0.5 μm), gan savstarpēji saistītas poras, bet A6-2M slēgto poru ir ļoti maz.

Savukārt A8 sērijas lūzumam (TiO₂ rutils 41.75 masas %) 1100 °C temperatūrā izveidojušies graudi, kurus pēc izmēriem var iedalīt divos izmēru diapazonos mazākie 1-5 μm un lielākie 10-15 μm. Lielāko graudu veidošanos sekmē pievienotais TiO₂ rutils (jo paraugu sērijām, kur sākotnēji ir tikai TiO₂ anatāzs, lielu graudu veidošanās nav novērojama).

1200 °C temperatūrā A6-2M un A7 paraugu sērijām turpinās graudu veidošanās, novērojamas arī dažas slēgtās poras. A8 lūzumam slēgtās poras nav novērojamas, bet saglabājas mikrostrukturās īpatnība, ka ir gan lieli, gan mazie graudi. Tas, iespējams, saistīts ar to, ka katrai graudu izmēru diapazonu grupai notiek atšķirīgi saķepšanas procesi.

1300 °C temperatūrā visām paraugu sēriju lūzumiem raksturīga līdzīga mikrostrukturā ar graudu izmēriem robežās no 7-20 μm.

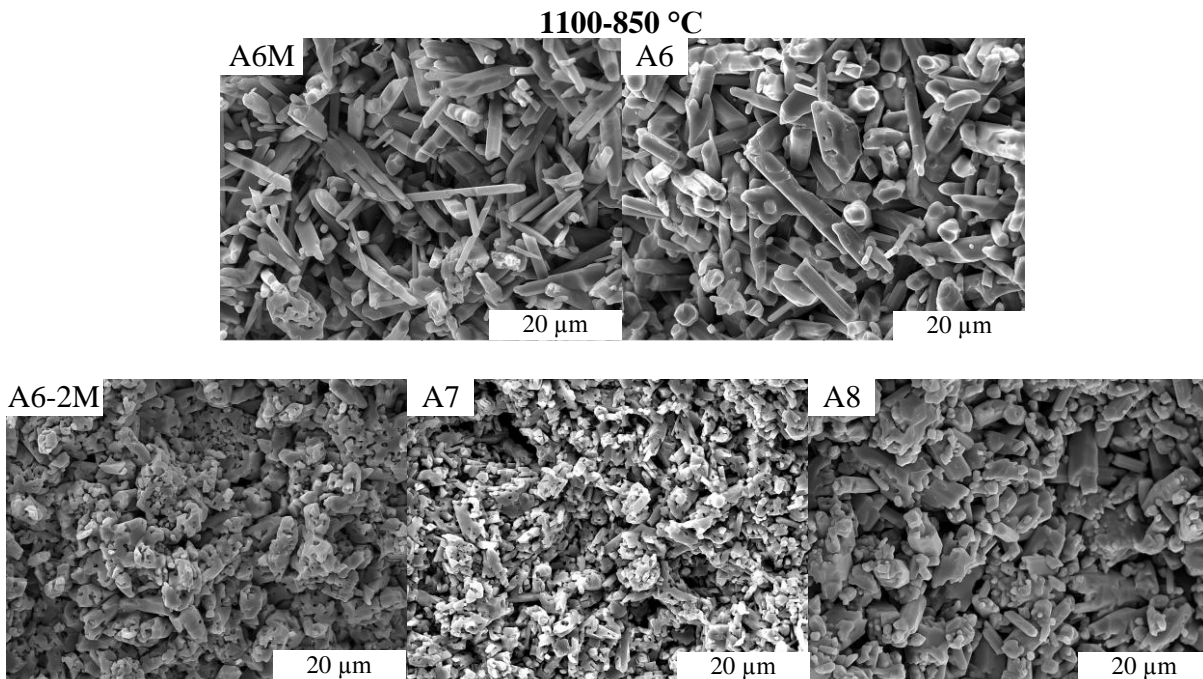


54. att. A6-2M, A7 un A8 paraugu SEM mikrofotogrāfijas pēc vienpakāpes termiskās apstrādes pie 1100, 1200 un 1300 °C

12.3.2. Divpakāpju termiskā apstrāde gaisā

Raksturojot TiO₂ lūzumu virsmas pēc divpakāpju termiskās apstrādes (55. att.), redzams, ka A6M un A6 paraugu sērijai izveidojusies mikrostruktūra ar adatveida kristāliskiem graudiem. Abu sēriju paraugiem pēc termiskās apstrādes (1100-850 °C) mikrostruktūra būtiski neatšķiras. Adatveida graudi ir platumā 1-32 μm, garumā 7-25 μm. Kopumā šo mikrostruktūru var uzskatīt par sīkgraudainu, salīdzinot ar vienpakāpju termisko apstrādi. Sākotnēji, kad temperatūra tiek paaugstināta, notiek daļiņu sablīvēšanās, turpinot termisko apstrādi ar strauju dzesēšanu, panāk, ka sablīvēšanās turpinās un šajā stadijā arī ir izveidojusies sīkgraudaina mikrostruktūra, neskatoties uz zemo temperatūru otrajā stadijā, ilgstošs apdedzināšanas laiks šajā temperatūrā, kurā aktivizējas kinētiskais efekts, ļauj pilnīgi anatāzam transformēties rutilā [22].

Pārējām paraugu sērijām adatveida graudu veidošanās nav konstatēta, visticamāk, ka šo procesu traucējusi TiO₂ rutila pievienošana. Mikrostruktūra izveidojusies ļoti līdzīga kā pie vienpakāpes termiskās apstrādes.

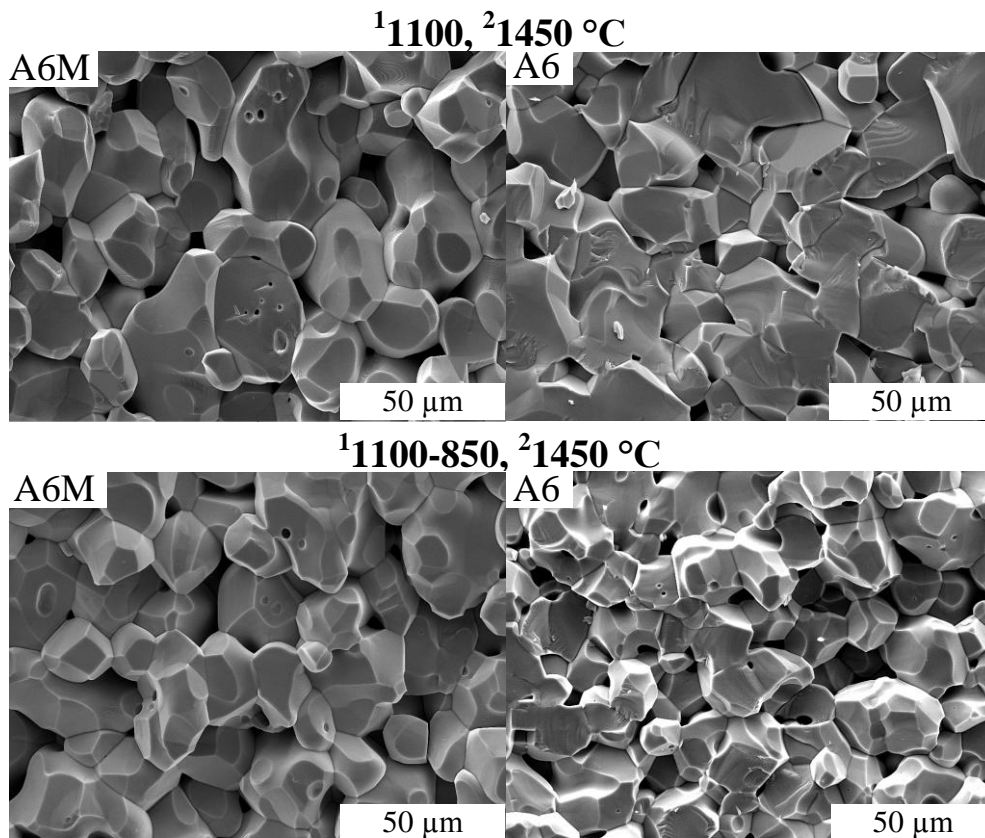


55. att. SEM mikrofotogrāfijas paraugiem pēc divpakāpju termiskās apstrādes 1100-850 °C

12.3.3. Atkārtota termiskā apstrāde gaisā

Pāpildus termiskā apstrāde 1450 °C veikta paraugiem, kas pirms tam apdedzināti gan vienpakāpes (pie 1100 °C), gan divpakāpju (1100-850 °C) termiskajā apstrādē.

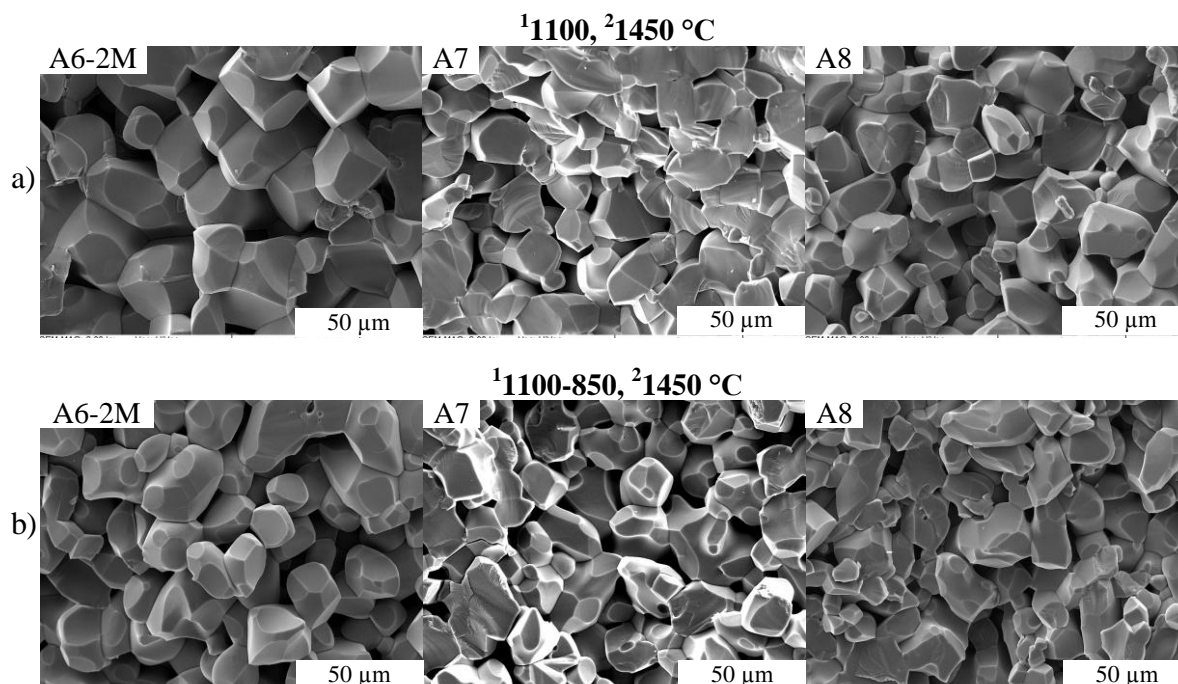
Paraugu sēriju A6M un A6 lūzuma mikrostruktūrā nav novērojamas būtiskas atšķirības, abos gadījumos izveidojusies 20-50 μm lieli graudi un keramikas lūzums bijis gan pa graudu robežām, gan graudu tilpumā (56. att.). Var secināt, ka keramika ir ļoti blīvi saķepusi.



56. att. A6 un A6M paraugu SEM mikrofotogrāfijas pēc dubultās termiskās apstrādes pie (1100)1450 °C un (1100-850)1450 °C

Aplūkojot A6-2M, A7 un A8 paraugu sēriju mikrostruktūras 57. attēlā pēc dubultās termiskās apstrādes, redzams, ka izveidojušies 20-50 μm lieli graudi. Un arī šiem paraugiem lūzums bijis gan pa graudu robežām, gan tilpumā.

No šī termiskā apstrādes režīma secināms, ka 1450 °C temperatūrā notiek mikrostruktūras homogenizēšanās un nav novērojamas atšķirības starp paraugu sērijām, atkarībā no tā, vai masas sagatavošanas procesā sastāva pamatā bija TiO₂ anatāza pulveris (A6M un A6) vai pievienots reciklēts TiO₂ rutila pulveris (A6-2M, A7 un A8).



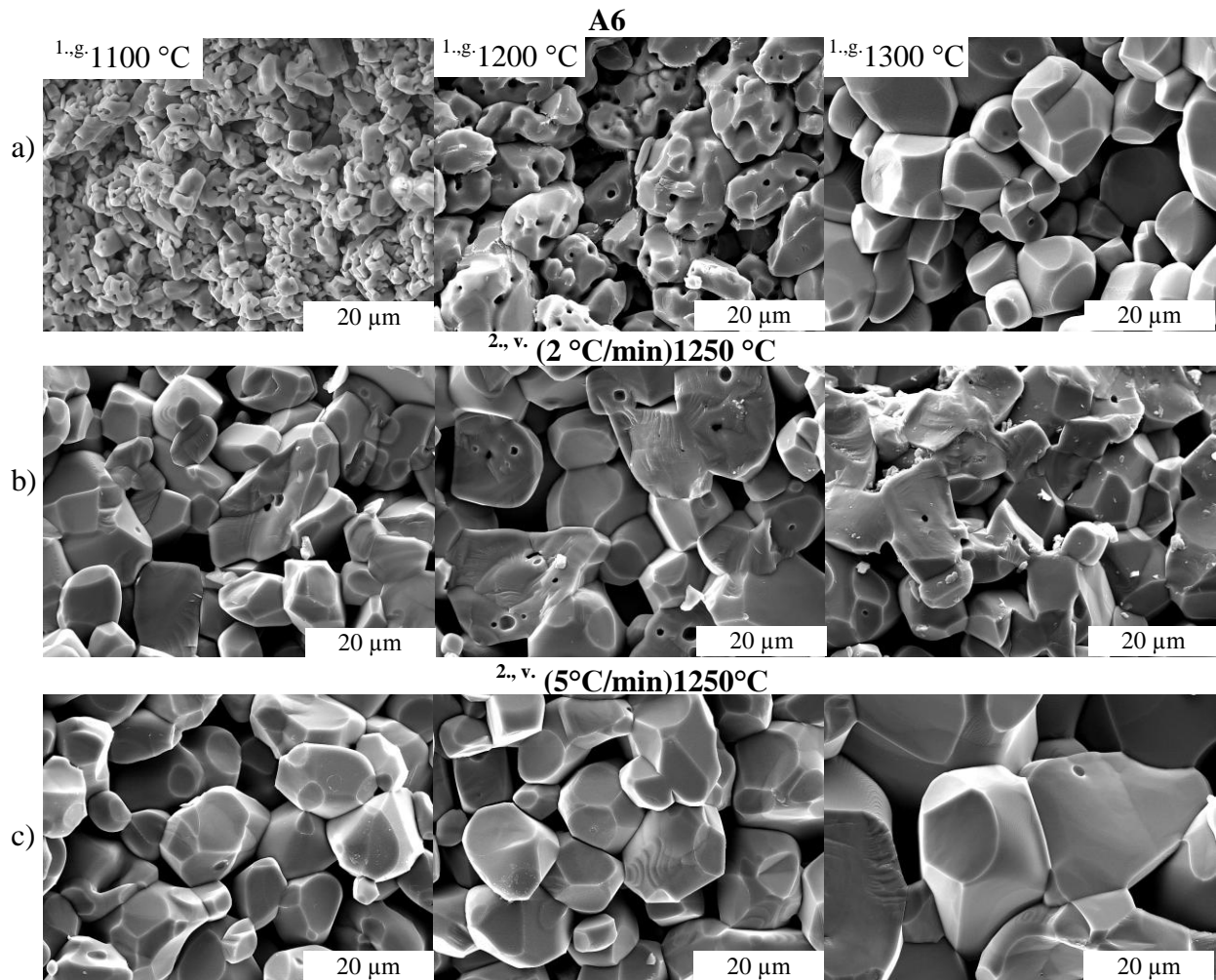
57. att. A6-2M, A7 un A8 paraugu SEM mikrofotogrāfijas pēc dubultās termiskās apstrādes pie (1100)1450 °C un (1100-850)1450 °C

12.3.4. Termiskā apstrāde vakuuma apstākļos

58. (a) attēlā redzama A6 sērijas paraugu lūzuma mikrostruktūra pēc termiskās apstrādes gaisā, bet b) un c) attiecīgi pēc apstrādes vakuuma apstākļos pie dažādiem temperatūras celšanas ātrumiem – 2 un 5 °C/min.

Analizējot paraugu mikrostruktūru pēc termiskās apstrādes vakuuma apstākļos (58.(b) un (c) att.), redzams, ka graudi turpinājuši augt arī vakuuma apstrādes laikā. Ja paraugi pēc termiskās apstrādes gaisā vidē 1100 °C ir sīkgraudaini, ar neizteiktu graudu formu, tad pēc vakuuma apstrādes keramikas parauga lūzuma mikrostruktūrā novērojami līdz pat 20 μm lieli graudi. Bet, ja apdedzināšana veikta 1300 °C gaisā vidē un papildus vakuumā 1250 °C, tad keramikas parauga mikrostruktūrā konstatēti pat līdz 40 μm lieli graudi.

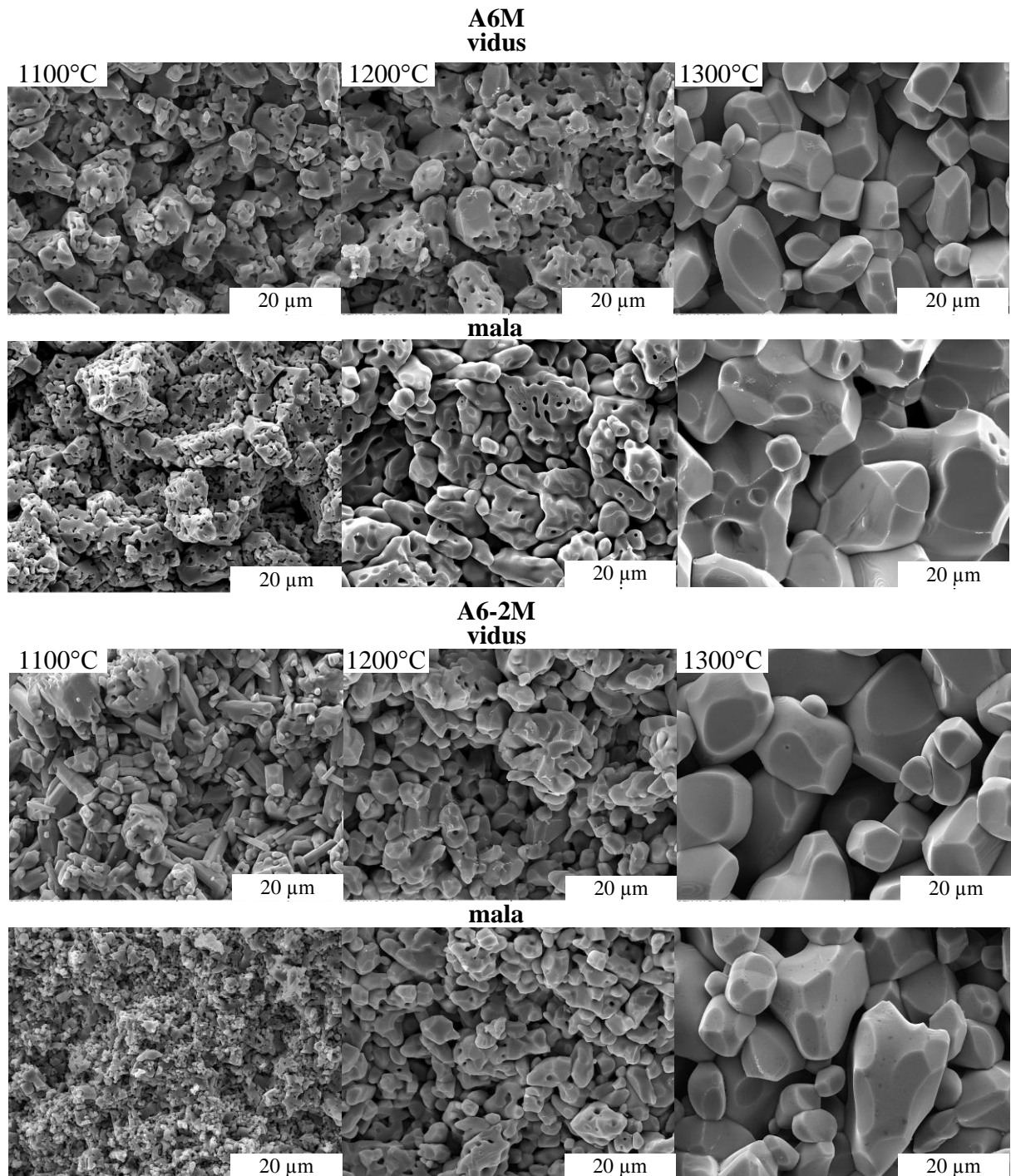
Lūzums ir vizuāli blīvāks tiem paraugiem, kur temperatūras celšanas ātrums ir bijis 2 °C (58. (b) att.), keramika ir vairāk saķepusi, par to liecina lūzuma raksturs, kas bijis gan pa graudu robežām, gan tilpumā. Redzamas arī atsevišķas 1-3 μm lielas slēgtas poras.



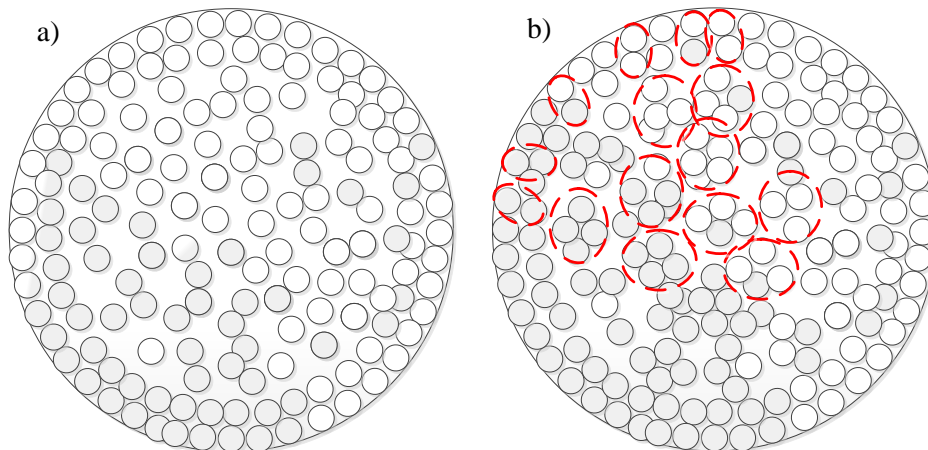
58. att. Sastāva A6 keramikas lūzums pēc termiskās apstrādes gaisā (a), pēc papildus apstrādes vakuuma apstākļos 1250 °C (b un c)

12.3.5. Keramikas paraugu mikrostrukturā nehomogenitāte šķērsgrīzumā atkarībā no temperatūras

SEM mikrofotogrāfijās (59. att.) redzams, ka pēc termiskās apstrādes gaisā vidē 1100 °C A6M un A6-2M paraugiem šķērsgrīzumā izveidojusies nevienmērīga mikrostrukturā – aptuveni 2 mm no cilindriskā parauga malām izveidojusies blīvāka, smalkgraudaināka strukturā nekā vidū. Šādas mikrostrukturā veidošanās pēc termiskās apstrādes varētu būt saistīta gan ar termiskās apstrādes režīmu, jo paraugs nav paspējis izsilt vienmērīgi visā tilpumā, gan paraugu izgatavošanas procesu (ekstrūziju), jo daļiņas vairāk sablīvējas malā. 60. attēlā parādīts cilindriskā parauga šķērsgrīzuma modelis pēc ekstrūzijas ar iespējamo pulvera daļiņu izkārtotumu, kas ietekmē mikrostrukturā termiskās apstrādes laikā. Tā kā vidū daļiņas „brīvāk” izkārtotās, tad temperatūras ietekmē ir vairāk telpas tām pārvietoties, kā rezultātā izveidojot lielākus graudus, nekā parauga malā.



59. att. SEM mikrofotogrāfijas A6M un A6-2M paraugu vidum un malai pēc vienpakāpes termiskās apstrādes gaisā vidē 1100, 1200 un 1300 °C



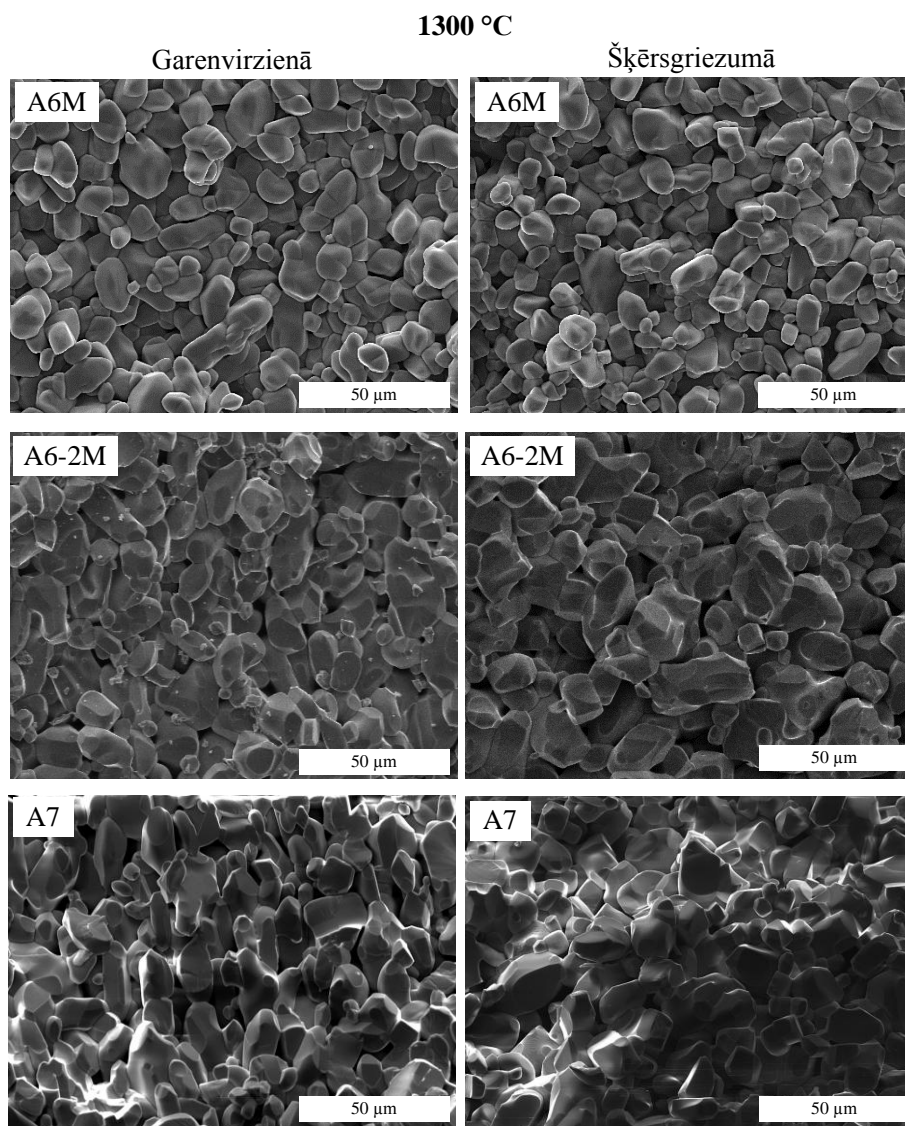
60. att. TiO₂ cilindriskā parauga šķērsriezuma modelis –
a) daļiņu izkārtojums pēc ekstrūzijas un b) graudu veidošanās

Savukārt pēc termiskās apstrādes 1200 °C iepriekšminētā atšķirība nav tik izteikta, un pie 1300 °C (vai augstākās temperatūrās) mikrostruktūra izveidojusies vienmērīga visā parauga šķērsriezumā.

Pēc atkārtotas termiskās apstrādes gaisā (divkārtā termiskā apstrāde) un pēc apstrādes vakuuma apstākļos atšķirība parauga šķērsriezumā nav novērota. Tas nozīmē, ka temperatūras ietekme (izturēšanas ilgums) ir bijusi pietiekama, lai izlīdzinātos mikrostruktūras neviendabīgums.

12.3.6. Keramikas paraugu mikrostruktūras nehomogenitāte garenvirzienā pēc termiskās apstrādes

Pētot mikrostruktūru A6 un A6M paraugu sērijām (61. att.) garenvirzienā un šķērsriezumā pēc termiskās apstrādes 1300 °C gaisa vidē, novērojam haotiski izvietojušos graudus. Savukārt paraugiem, kuriem masas sastāvā pievienots TiO₂R (A6-2M sērijai 6.95 %, A7 sērijai 15.32 %), pēc termiskās apstrādes 1300 °C novērojama mikrostruktūras teksturēšanās garenvirzienā (ekstrūzijas virzienā). Būtiska teksturēšanas novērojama A7 paraugu sērijai.



61. att. Sastāva A6M, A6-2M un A7 keramikas paraugu mikrografijas (garenvirzienā un šķērsgriezumā) pēc termiskās apstrādes gaisa vidē 1300 °C

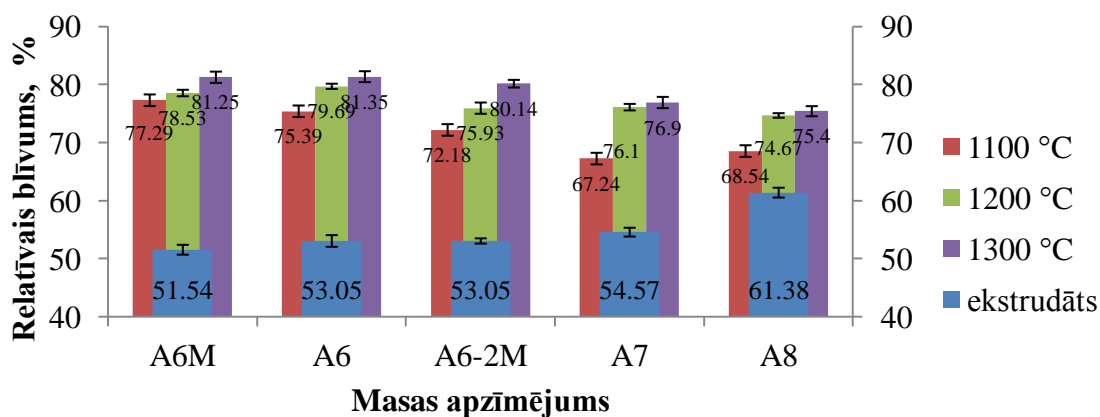
12.4. Termiskās apstrādes ietekme uz TiO₂ keramikas paraugu relatīvo blīvumu un porainību

12.4.1. Vienpakāpes termiskā apstrāde

62. attēla diagrammā attēloti visu eksperimentālo paraugu sēriju relatīvie blīvumi pirms un pēc vienpakāpes termiskās apstrādes. Paraugi, kuru masas sastāvā pievienots TiO₂ rutils, pirms termiskās apstrādes uzrāda lielāku relatīvo blīvumu (53.05-61.38 %) nekā paraugi, kuriem masas sastāvā ievadīts tikai TiO₂ anatāzs (51.54 - 53.05 %). Bet pēc termiskās apstrādes – pretēji, piemēram, 1100 °C temperatūrā A6M paraugiem relatīvais blīvums pieaug par ~26 %, bet tai pašā laikā A6-2M paraugiem – par ~19 %. Konstatēts arī, jo vairāk masai pievienots TiO₂ rutils, jo mazāka ir šī starpība, respektīvi, A8 paraugiem relatīvā blīvuma

pieaugums tikai ~ 7 %. Šāda sakarība jau bija prognozējama, jo pievienotais rutils jau iepriekš apdedzināts augstās temperatūrās (1100-1450 °C), kā arī daļiņas nav smalkas (kā TiO₂ anatāzam) – tas nozīmē, ka saķepšanas procesā sablīvēšanās nenotiek tik efektīvi.

Vienpakāpes termiskā apstrāde

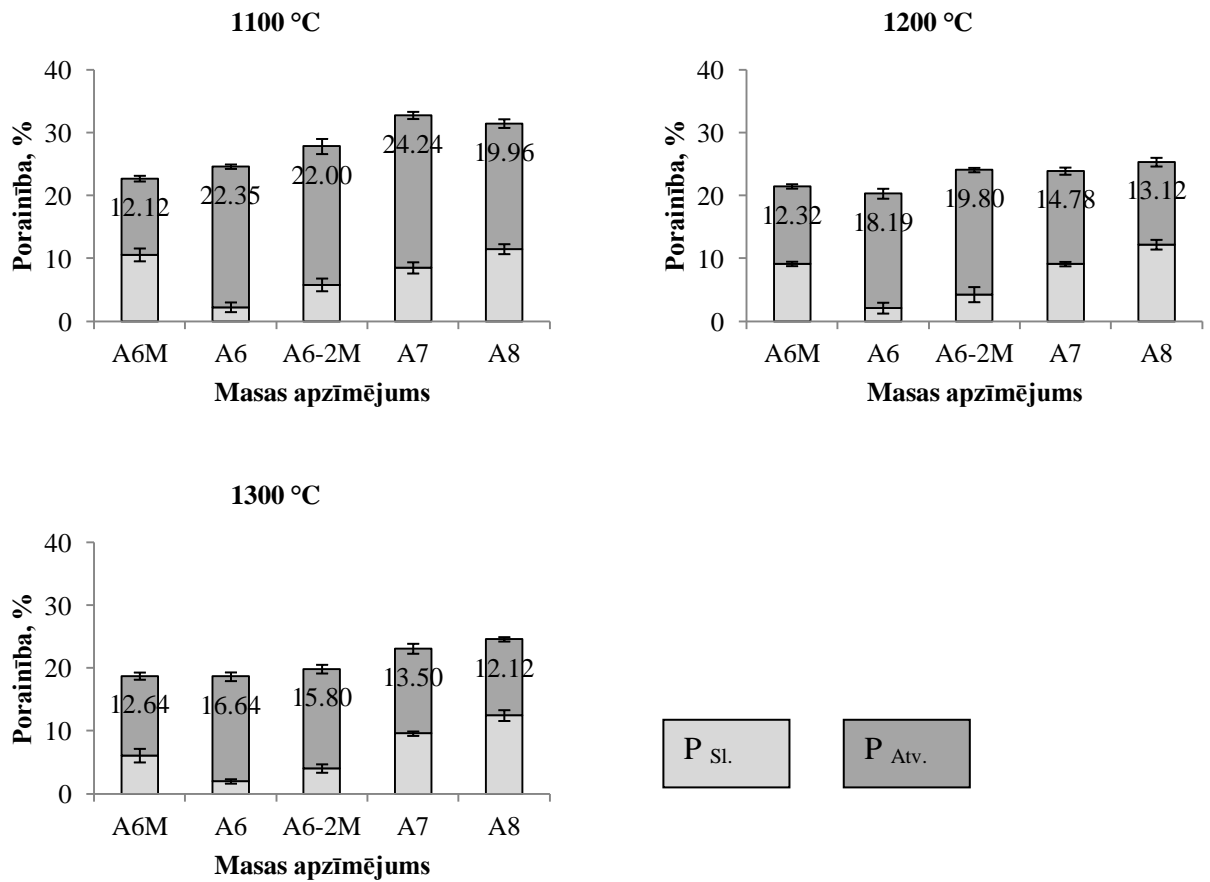


62. att. TiO₂ keramikas relatīvais blīvums pirms un pēc termiskās apstrādes 1100, 1200 un 1300 °C temperatūrā

Izvērtējot paraugu porainību (63. att.) un atsevišķi slēgtās un atvērtās porainības attiecību (vienas temperatūras diapazonā), secināts, ka paraugiem A6 slēgtā porainība attiecībā pret atvērto ir ievērojami mazāka nekā A6M, kas, iespējams, saistīts ar samazināto ūdens daudzumu ekstrūzijas masā.

Ja salīdzina paraugu sērijas starp dažādām temperatūrām (1100, 1200 un 1300 °C), tad redzams, ka visiem paraugiem līdz ar porainības samazināšanos, samazinās atvērtā porainība, bet slēgtā porainība paliek gandrīz nemainīga, kā arī visos temperatūras režīmos atvērtās porainības īpatsvars ir lielāks. Slēgtās poras izveidojas līdz 1100 °C.

Salīdzinot porainības izmaiņas 1100 ar 1200 °C un 1200 ar 1300 °C, tad pirmajā gadījumā novērota lielāka starpība, kas saistīta ar saķepšanas procesa dinamiku, kas ir straujāka, bet otrā gadījumā - vairs nenotiek intensīva sablīvēšanas.

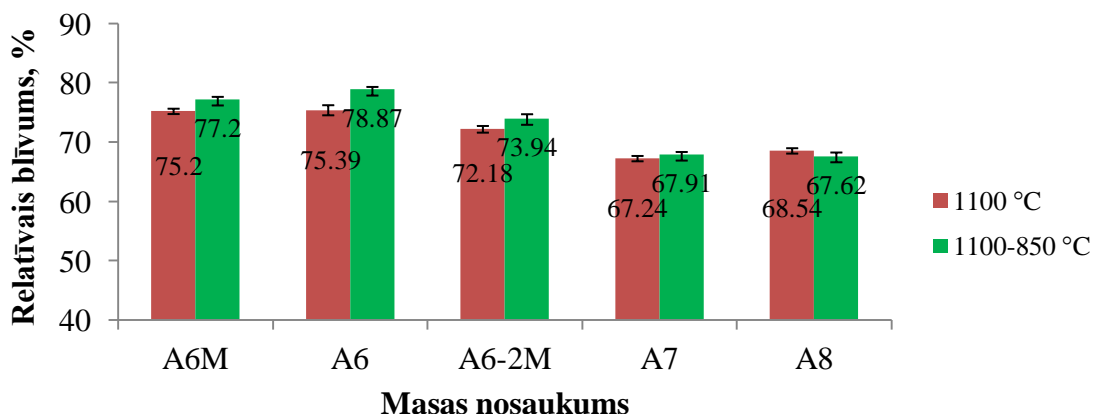


63. att. TiO₂ keramikas paraugu porainība (slēgtās un atvērtās porainības attiecība) pēc termiskās apstrādes 1100, 1200 un 1300 °C temperatūrā

12.4.2. Divpakāpju termiskā apstrāde

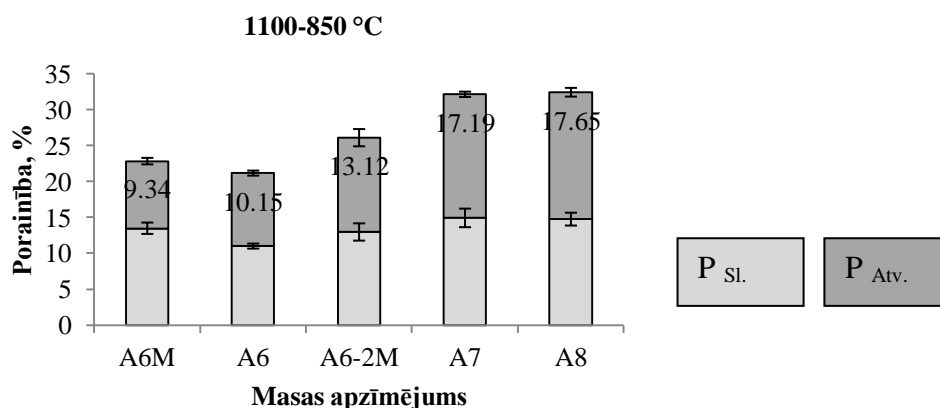
Izvērtējot keramikas paraugu relatīvā blīvuma rezultātus (64. att.) pēc divpakāpju termiskās apstrādes, secināts, ka sablīvēšanās notiek līdzīgi kā pēc vienkāpes termiskās apstrādes, respektīvi, ar TiO₂ rutila pievienošanu keramiskam masas sastāvam nevar panākt tik lielu blīvumu kā paraugiem, kuri bija izgatavoti tikai no TiO₂ anatāza pulvera. Salīdzinot keramisko paraugu blīvumu termiskās apstrādes gaisā pie 1100 °C un 1100-850 °C, tad ar pēdējo sastāviem A6, A6-2M un A7 konstatēts lielāks blīvums, it īpaši A6 keramikas paraugam (par ~3.5 %).

Vienpakāpes un divpakāpes termiskā apstrāde



64. att. TiO₂ keramikas paraugu relatīvais blīvums pēc vienpakāpes 1100 °C un divpakāpes 1100 - 850 °C termiskās apstrādes gaisa vidē

Izvērtējot paraugu porainību pēc divpakāpju termiskās apstrādes, konstatēts, ka slēgtās porainības vērtības ir gandrīz tikpat lielas (A6-2M, A7 un A8) vai pat lielākas (A6M un A6) kā atvērtā porainība visām paraugu sērijām (65. att.). Salīdzinot ar vienpakāpes termisko apstrādi, ir pamats secināt, ka šajā temperatūras režīmā, strauji pazeminot temperatūru, notiek intensīvāka slēgto poru veidošanās.

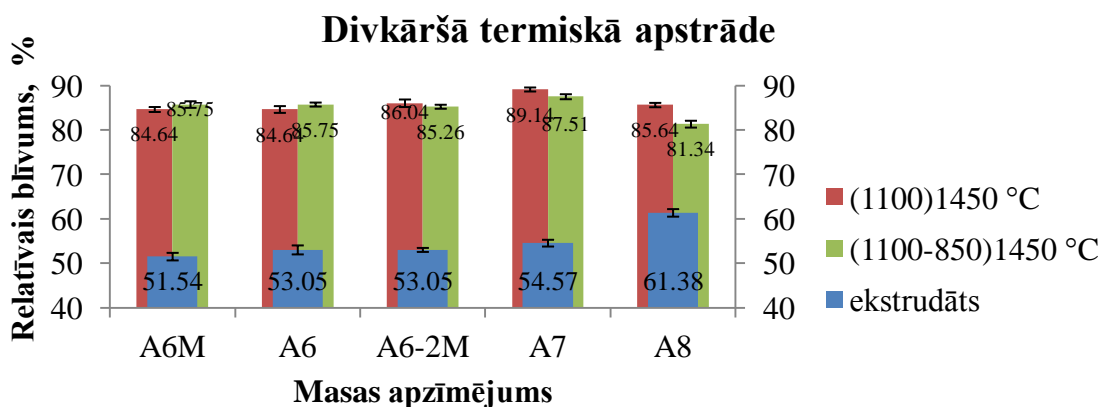


65. att. TiO₂ keramikas paraugu porainība (slēgtās un atvērtās porainības attiecība) pēc divpakāpju termiskās apstrādes 1100 - 850 °C

12.4.3. Divkāršā termiskā apstrāde

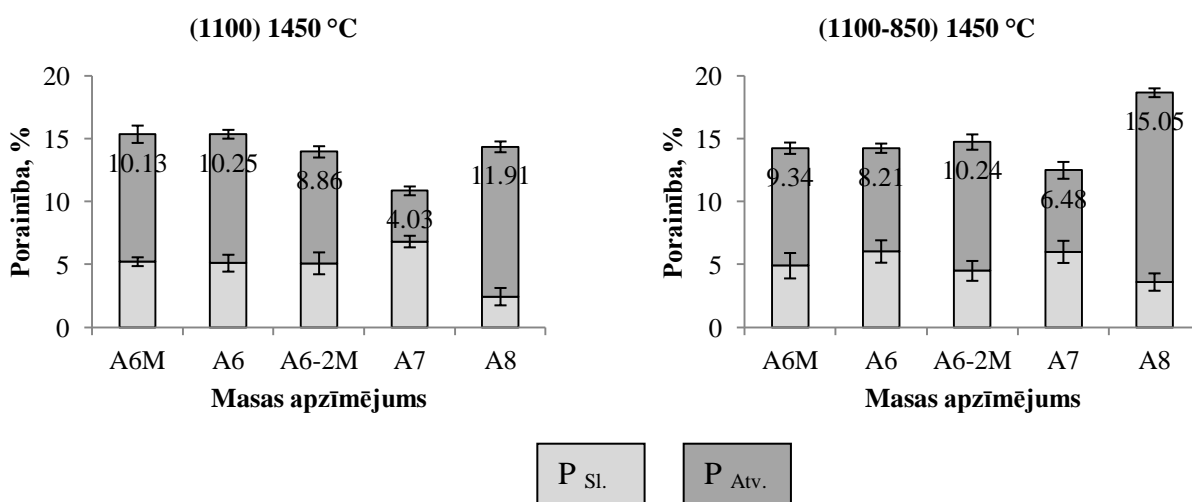
Pēc papildus termiskās apstrādes gaisa vidē, ja salīdzina A6M un A6 paraugu aprēķinātos relatīvos blīvumus % (66. att.), tad pie divkāršā temperatūras režīma (1100-850)1450 °C var panākt lielāku blīvumu nekā pie (1100)1450 °C režīma. Savukārt A6-2M,

A7 un A8 paraugiem, kur pievienots TiO₂ rutils, lielāku blīvumu var iegūt pie (1100)1450 °C režīma. Bet, ja pēdējās trīs sērijas salīdzina savā starpā, tad redzam, ka A7 paraugu sērijai ir augstākie rādītāji, tātad pievienojot 15.32 masas % TiO₂ rutila, var sasniegt relatīvo blīvumu gandrīz 90%.



66. att. TiO₂ keramikas relatīvais blīvums pirms un pēc divkārsšās termiskās apstrādes (1100)1450 °C un (1100-850)1450 °C temperatūrā

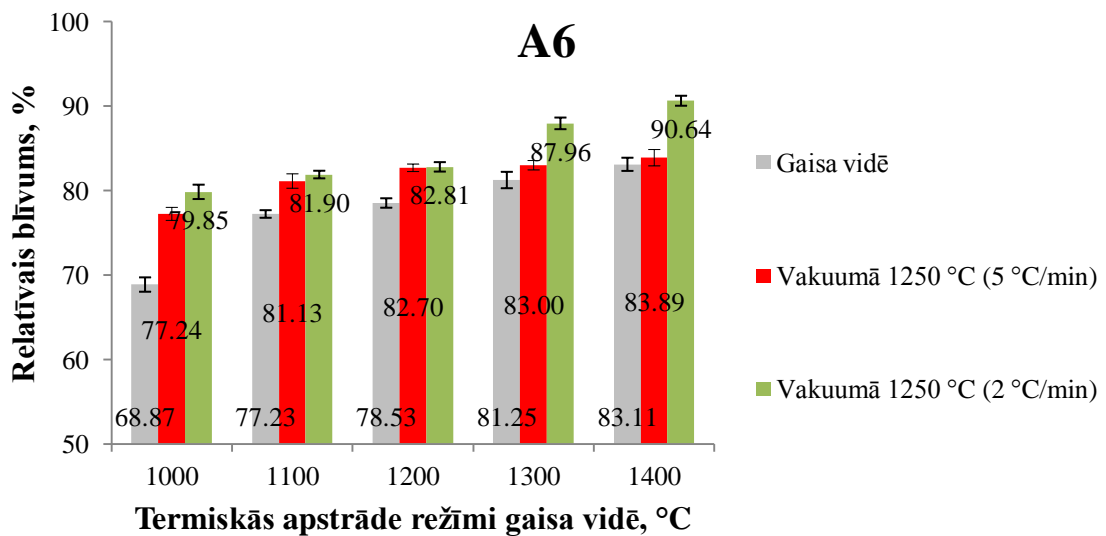
67. att. redzami porainības rezultāti pēc divpakāpju termiskās apstrādes, abos gadījumos slēgto un atvērto poru sadalījums ir līdzīgs. Visos temperatūras režīmos atvērta porainība ir lielāka nekā slēgtā, izņemot paraugus A7. Tas, iespējams, saistīts gan ar pirmapstrādi, gan ar pievienotā rutila daudzumu.



67. att. TiO₂ keramikas paraugu porainība (slēgtās un atvērta porainības attiecība) pēc divkārsšās termiskās apstrādes 1100 un 1100 -850 °C, un papildus 1450 °C temperatūrā

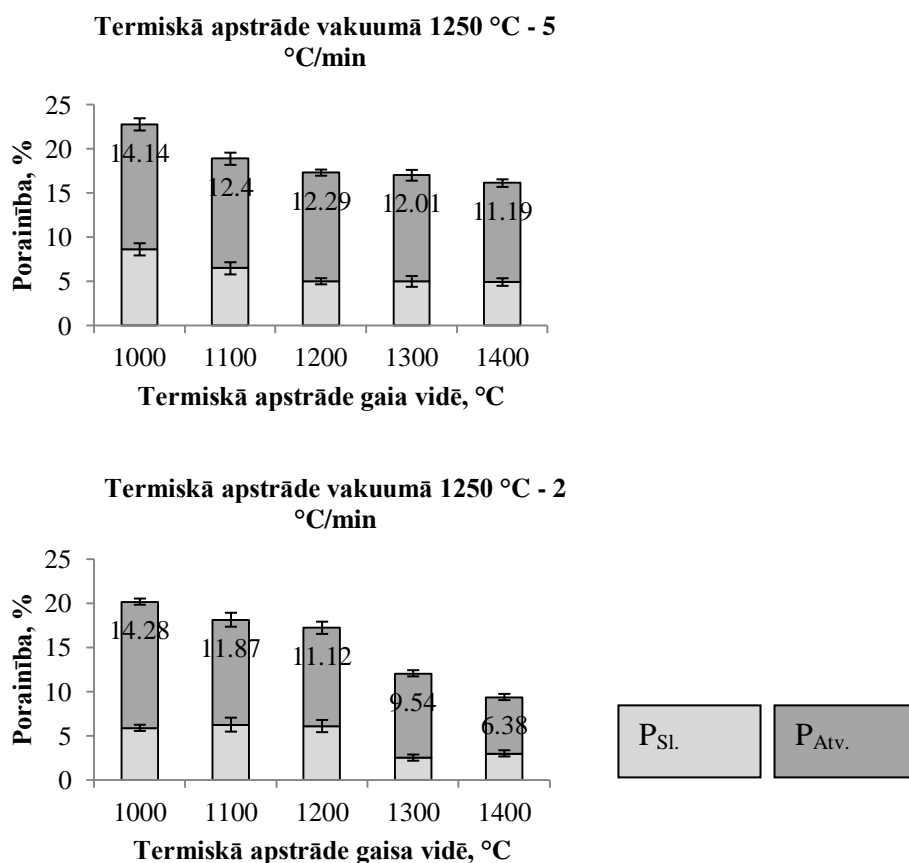
12.4.4. Termiskās apstrāde vakuuma apstākļos

68. attēlā redzami eksperimentālie dati apliecina to, kas aprakstīts iepriekšējā nodaļā par mikrostruktūru, ka pie augstākām temperatūrām un pie mazāka temperatūras celšanas ātruma iespējams panākt labāku sablīvēšanos. Paraugiem, kas gaisā apdedzināti 1100 °C, var iegūt relatīvo blīvumu par ~11 % lielāku, ja karsē vakuuma apstākļos ar 2 °C/min nekā ar 5 °C/min (~8%). Bet paraugiem, kas iepriekš apdedzināti 1400 °C, relatīvais blīvums palielinās par ~7 % (2 °C/min) un par ~1% (5 °C/min).



68. att. TiO₂ keramikas relatīvais blīvums pēc termiskās apstrādes gaisā un pēc vakuuma apstākļiem

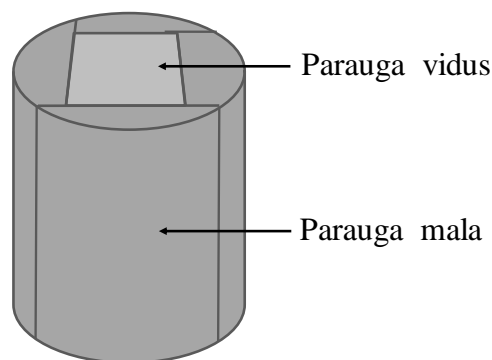
Pētot 69. attēlā redzamos datus par porainību A6 paraugiem, secinām, ka pie abiem temperatūras celšanas ātrumiem 5 un 2 °C/min slēgtā porainība ir mazāka nekā atvārtā porainība. Paaugstinot temperatūru ar 5 °C/min diapazonā no 1000 līdz 1200 °C, gan slēgtā, gan atvārtā porainība samazinās straujāk, bet 1300 un 1400 °C vairs nav novērojamas būtiskas izmaiņas. Savukārt, ja paaugstina temperatūru ar ātrumu 2 °C/min, tad temperatūras intervālā 1000 - 1200 °C straujāk samazinās atvārtā porainība, bet intensīvāka slēgtās porainības samazināšanās novērojama 1300 un 1400 °C.



69. att. Sastāva A6 paraugu porainība (slēgtās un atvērtās porainības attiecība) pēc papildus termiskās apstrādes vakuuma apstākļos 1250 °C ar temperatūras celšanas ātrumu 5 un 2 °C/min

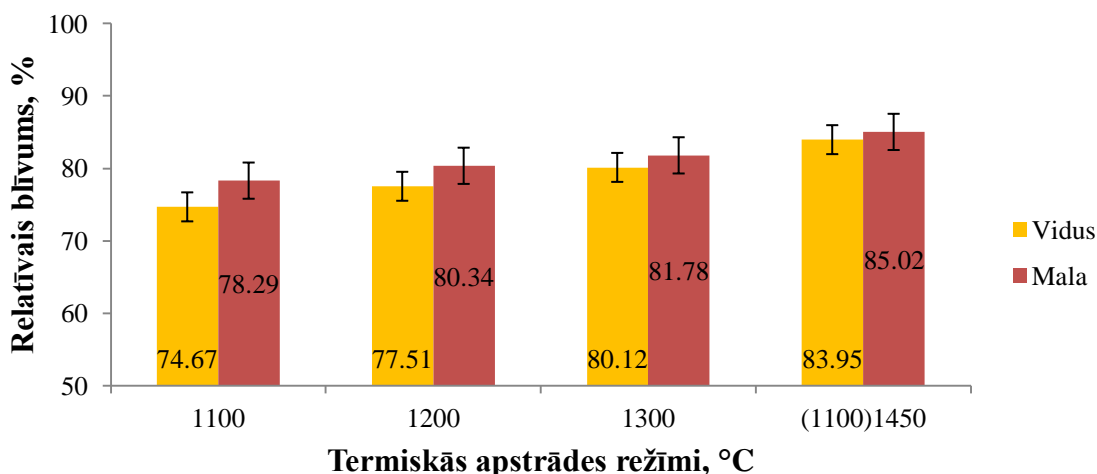
12.4.5. Keramikas paraugu malas un vidusdaļas relatīvais blīvums atkarībā no temperatūras

Lai izvērtētu keramikas paraugu blīvumu tilpumā, veikts sekojošs eksperiments paraugu sērijai A6M. Pēc termiskās apstrādes (1100, 1200, 1300 un (1100)1450 °C) no cilindriskajiem paraugiem ar mazapgriezīnu zāģa palīdzību nogriezti 1 cm gari posmi (kopumā 5 paralēlie paraugi no katras temperatūras). No tiem relatīvā blīvuma un porainības noteikšanai paņemti pētāmie paraugi - no vidus izzāģēts ~ 5×5×10 mm liels taisnstūrveida paraugs un nozāģētās malas (70. att.).



70. att. Paraugu sagriešana porainības noteikšanai parauga malai un vidum

Iegūtie rezultāti apkopoti 71. attēlā. Kā jau varēja paredzēt, pie zemākās temperatūras ir lielāka relatīvā blīvuma atšķirība nekā augstākās temperatūrās, kas saistīts ar paraugu formēšanu – ekstrūziju. Pēc termiskās apstrādes 1100 °C parauga mala ir aptuveni par 3.6% blīvāka nekā vidus, 1200 °C – 2.8%, 1300 °C – 1.7%, bet pie divkārtšās termiskās apstrādes (1100)1450 °C atšķirība ir tikai 1%.

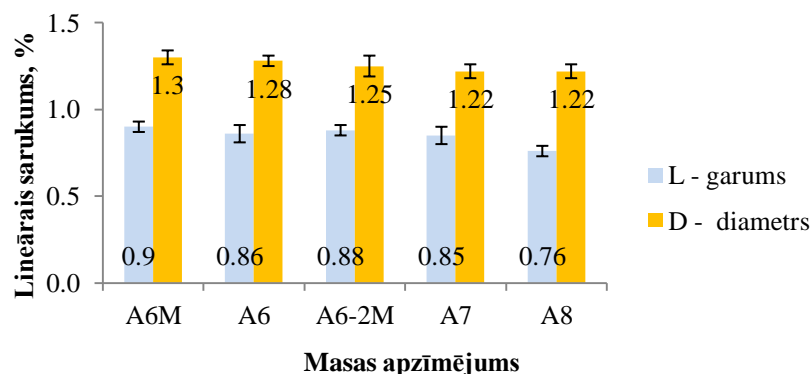


71. att. Relatīvais blīvums A6M keramikas paraugu malai un vidum atkarībā no termiskās apstrādes režīma

12.5. Temperatūras ietekme uz paraugu lineāro sarukumu

Katrai paraugu sērijai pēc žūšanas noteica sarukumu (72. att.). Žūšanas laikā notiek ūdens iztvaikošana no parauga līdz ar to tā garums (L) sarūk par aptuveni 0.9%, bet diametrs (D) – 1.3%. Šo atšķirību, ka parauga sarukums garumā ir mazliet mazāks kā radiālais, var izskaidrot ar to, ka ekstrūzijas laikā masa ekstrūderī pārvietojas nevienmērīgi – gar cilindriskā parauga malām masa ir sablīvējusies vairāk kā parauga vidū. Līdz ar to, žūstot straujāk, izmainās radiālie izmēri, jo šajā virzienā ir lielāks brīvais tilpums. Tas ir viens no būtiskajiem faktoriem, kas var ietekmēt kvalitatīvu paraugu veidošanos žāvēšanas posmā.

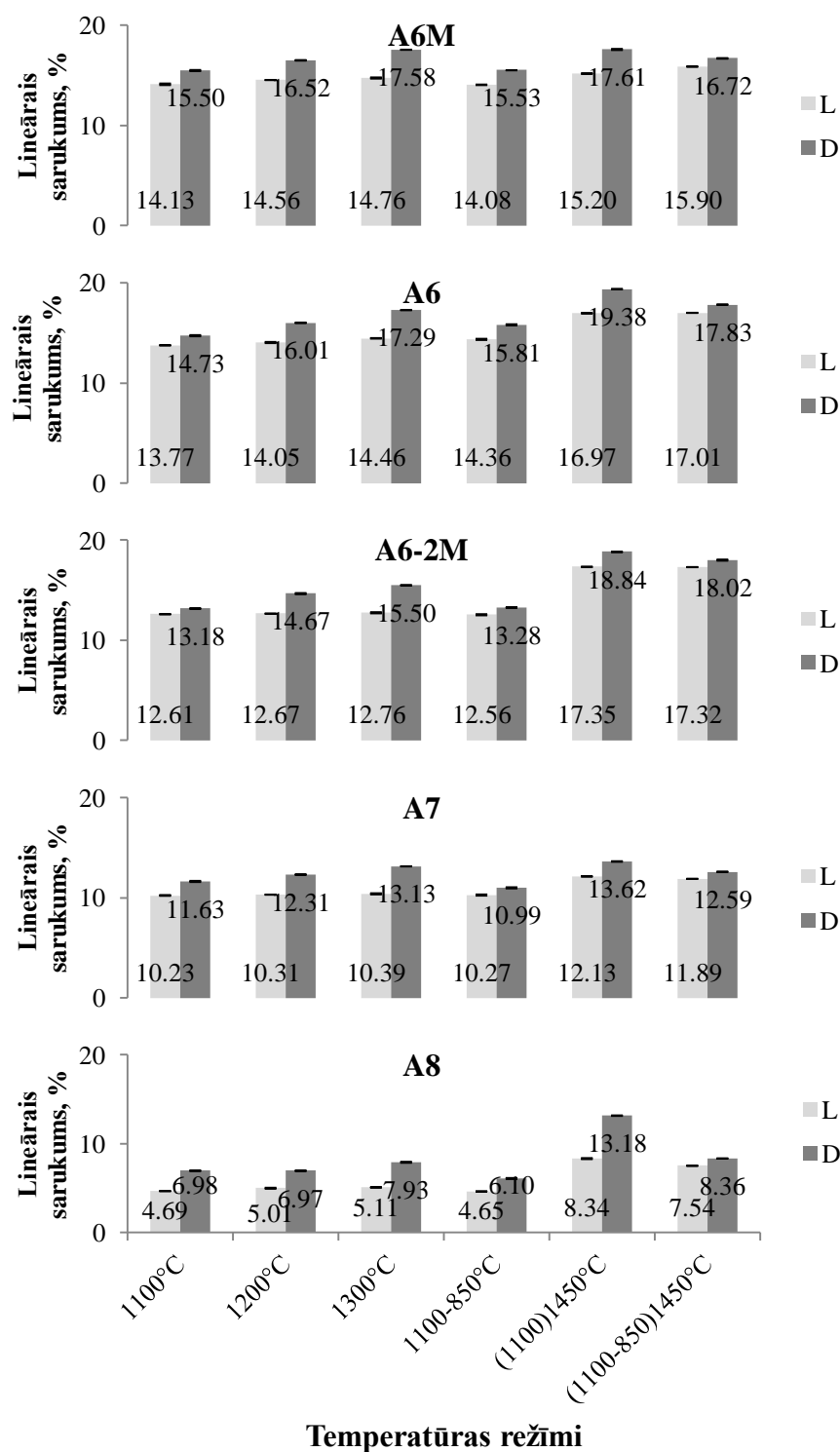
Pēc parauga žāvēšanas aprēķinātais sarukums ir mazs, tas liecina par to, ka daļiņas ir kompakti sablīvējušās un ūdens iztvaikošana būtiski neietekmē tā formu.



72. att. Lineārais sarukums ekstrudētajiem paraugiem pēc žāvēšanas

Pēc visiem termiskās apstrādes režīmiem gaisa vidē novērojams, ka paraugu garuma sarukums (L) ir mazāks par aptuveni 1-3 % nekā diametra sarukumu (D) (73. att.). Paraugiem temperatūras režīmos 1100, 1200 un 1300 °C sarukums palielinās lineāri. Temp. režīmā 1100-850 °C sarukuma vērtības ir līdzīgas kā 1100 °C. Savukārt, salīdzinot paraugus savā starpā, A6M un A6 paraugiem lielākas atšķirības novērojamas pie pēdējiem diviem termiskās apstrādes režīmiem, A6 paraugiem sarukums lielāks par apm. 1-2 %.

Pētot lineāros sarukumus paraugiem, kuriem pievienots TiO₂R, novērojams, ka temperatūras režīmos 1100, 1200 un 1300 °C sarukums ir mazāks nekā A6M un A6 paraugiem, it īpaši atšķirība novērojama A8 paraugiem. Tas skaidrojams ar salīdzinoši lielo rutila daudzumu, kas apdedzināšanas laikā vairs nesaņem pie iepriekšminētajām temperatūrām.



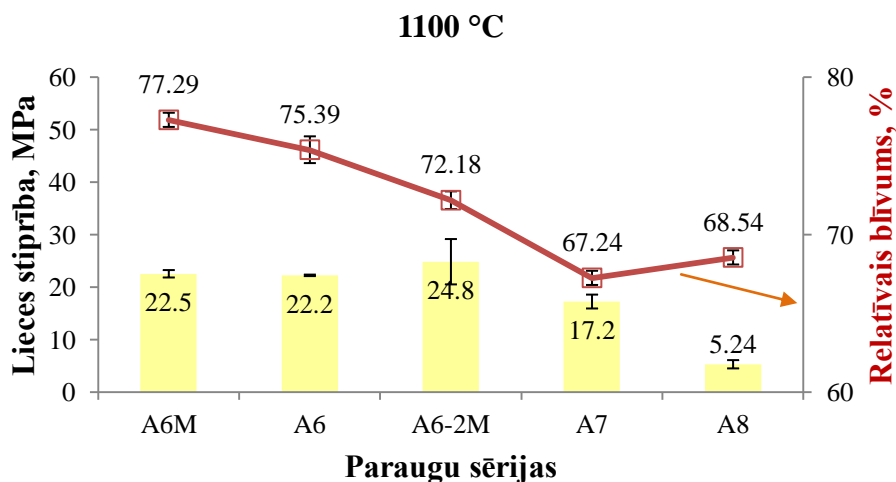
73. att. Lineārais sarukums TiO₂ keramikas paraugiem pēc termiskās apstrādes (L-garums, D-diametrs)

12.6. Termiskās apstrādes ietekme uz keramikas paraugu mehāniskajām īpašībām

Lieces stiprības rezultāti TiO₂ keramikas paraugu sērijām pēc termiskās apstrādes gaisa vidē 1100 °C redzami 74. attēlā. Paraugu sērijām A6M un A6, kuru sastāvā pamatā ir tikai

anatāzs, nav novērojamas būtiskas atšķirības starp lieces stiprības rādītājiem, lieces stiprība - aptuveni 22 MPa. Kā arī paraugu sērijai A6-2M (kuras sastāva pievienots 6.95 % TiO₂R) ir līdzīga lieces stiprība (~25 MPa). Bet paraugu sērijām A7 un A8 redzama būtiska stiprības samazināšanās līdz ar TiO₂R satura palielināšanu (A7-15.32 %, A8-41.75 %), kas saistīts ar TiO₂R granulometrisku sastāvu un nepietiekami augstu saķepināšanas temperatūru. Kā arī novērojama stiprības rādītāju un relatīvā blīvuma korelācija.

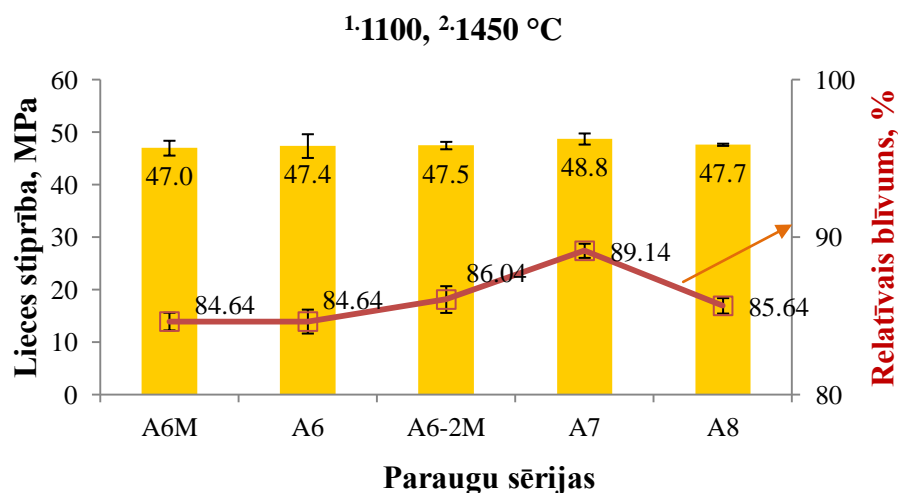
Elastības modulis pēc termiskās apstrādes gaisa vidē 1100 °C A6M un A6 paraugu sērijām ir aptuveni 18 GPa, bet deformācija attiecīgi 0.2 %. Pārējām paraugu sērijām, līdz ar TiO₂R satura palielināšanu elastības modulis samazinās no 17 līdz 5 GPa, bet deformācija samazinās no 0.2 līdz 0.1 %.



74. att. Lieces stiprība un relatīvais blīvums TiO₂ keramikas paraugu sērijām pēc termiskās apstrādes gaisa vidē 1100 °C

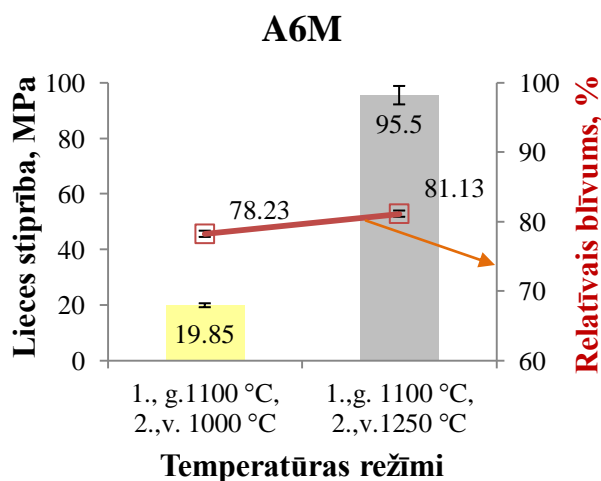
Pēc divkārtšās termiskās apstrādes (1100 un 1450 °C) TiO₂ keramikas paraugu sērijām savā starpā lieces stiprības rezultāti nav tik krasi atšķirīgi, un tie ir robežās no 28 līdz 49 MPa (75. att.), Kā arī relatīvais blīvums starp paraugu sērijām nav izteikti atšķirīgs.

Elastības modulis pēc divkārtšās termiskās apstrādes gaisa vidē ir robežās no 20 līdz 28 GPa, bet deformācija attiecīgi 0.2 %.



75. att. Lieces stiprība un relatīvais blīvums TiO₂ keramikas paraugu sērijām pēc divkārtšās termiskās apstrādes gaisa vidē ¹·1100, ²·1450 °C

Savukārt 76. attēlā redzami lieces stiprības rādītāji A6M paraugu sērijai pēc papildus termiskās apstrādes vakuumā 1000 un 1250 °C. Novērojām, ka papildus termiskā apstrāde vakuumā 1000 °C neietekmē lieces stiprību, un tā saglabājas ap 20 MPa. Bet pēc termiskās apstrādes vakuumā 1250 °C lieces stiprība ir pieaugusi gandrīz četras reizes, relatīvajam blīvumam paaugstinoties tikai par aptuveni 3%.



76. att. Lieces stiprība un relatīvais blīvums keramikas paraugu sērijai A6M pēc termiskās apstrādes gaisa vidē (1100 °C) un papildus vakuumā (1000 un 1250 °C)

A6M paraugu sērijas relatīvais blīvums pēc divkārtšās termiskās apstrādes ir lielāks (84.64 %) nekā pēc papildus termiskās apstrādes vakuumā 1250 °C (81.13 %), bet lieces

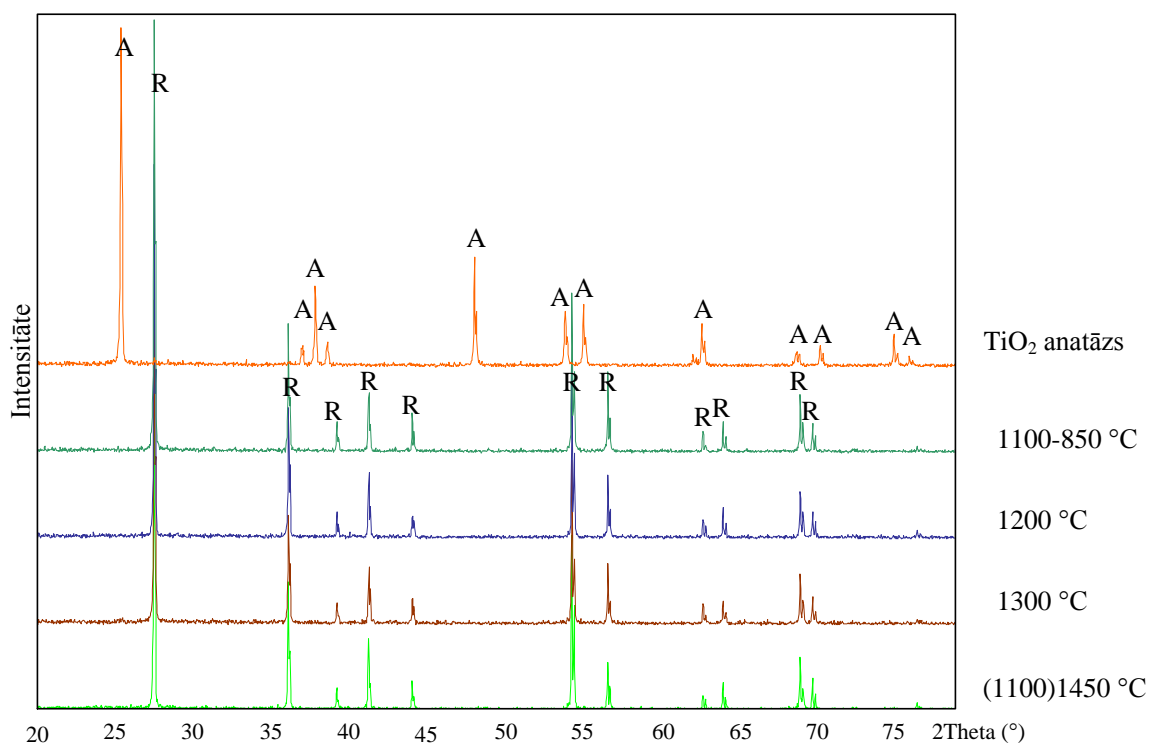
stiprības rādītāji ir gandrīz divas reizes lielāki paraugam, kas papildus termiski apstrādāts vakuumā.

Elastības modulis pēc papildus termiskās apstrādes vakuumā 1000 °C ir aptuveni 21 GPa, bet deformācija – 0.2 %, savukārt pēc papildus termiskās apstrādes vakuumā 1250 °C elastības modulis ir 26 GPa, bet deformācija 0.3 %.

12.7. Fāžu sastāva un struktūras analīze

12.7.1. TiO₂ keramikas paraugu rentgendifrakcijas analīze pēc termiskās apstrādes gaisa vidē

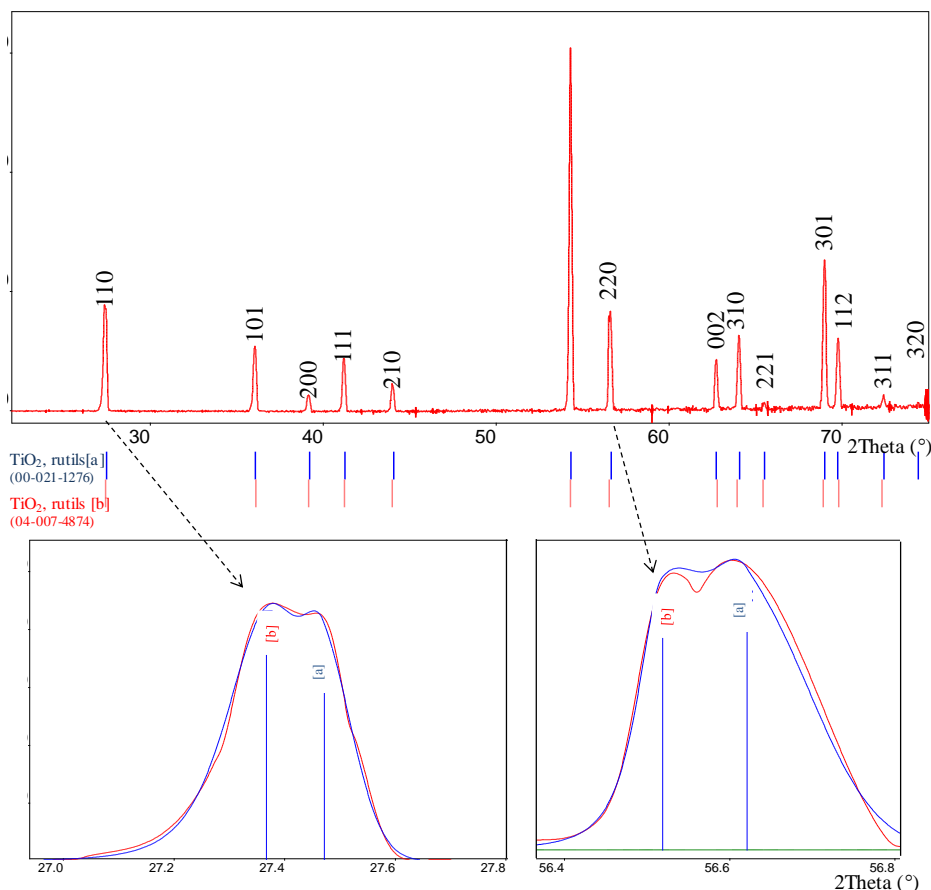
Izmantojot XRD iekārtu *PANalytical X'Pert PRO*, uzņemtas difraktogrammas TiO₂ anatāzam (izejviela) un paraugu sērijai A6 pēc dažādiem termiskās apstrādes režīmiem (77. att.). Konstatēts, ka paraugi pēc vienpakāpes (1200, 1300 °C), divpakāpju (1100-850 °C) un divkārsās ((1100)1450 °C) termiskās apstrādes uzrāda tikai rutilam raksturīgos maksimumus, citas kristāliskās fāzes netiek detektētas. Pārējās paraugu sērijas uzrāda tādus pašus rezultātus.



77. att. XRD difraktogrammas TiO₂ izejvielai un sastāva A6 keramikas paraugiem pēc termiskās apstrādes dažādās temperatūrās un režīmos gaisa vidē

Pēc papildus difrakcijas maksimumu pētījumiem ar *Rigaku SmartLab* noteicām, ka TiO₂ keramikas paraugiem (pēc termiskās apstrādes gaisa vidē 1100°C) ir rutila fāze (78. att.). Atsevišķi izdalot difrakcijas maksimumu profilus, piemēram, (110) un (220), redzam, ka

paraugs sastāv no divām TiO_2 rutila fāzēm (datu bāzes kartes Nr.: 00-021-1276 [a] un 04-007-4874 [b]). Katrai no fāzēm ir atšķirīgi kristāliskā režģa parametri, attiecīgi pirmajai fāzei $a=4.591884 \text{ \AA}$, $b=4.591884 \text{ \AA}$, $c=2.960341 \text{ \AA}$, bet otrajai $a=4.599978 \text{ \AA}$, $b=4.599978 \text{ \AA}$, $c=2.957185 \text{ \AA}$, abām fāzēm $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$. Tas saistīts ar struktūras izmaiņām rutila kristāliskajā režģī, piemēram, skābekļa vakanču rašanos un līdz ar to nestehiometriskā sastāva TiO_{2-x} veidošanos.



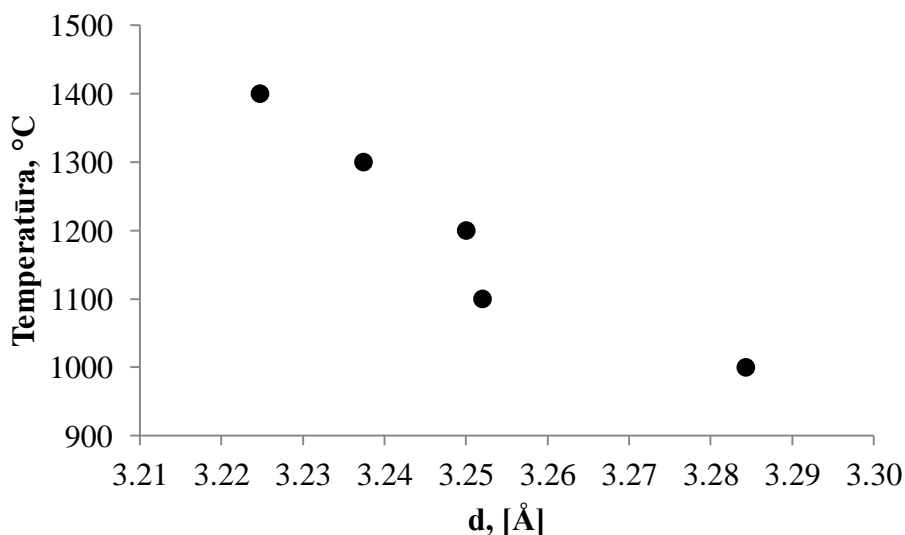
78. att. XRD difraktogramma un divi atsevišķi rutila maksimumu profili (110) un (220) sastāva A6 keramikas paraugam pēc termiskās apstrādes 1100°C

12.7.2. TiO_{2-x} keramikas paraugu rentgendifrakcijas analīze pēc papildus termiskās apstrādes vakuuma apstākļos

Lai noteiktu precīzētu TiO_2 keramikas paraugu fāžu sastāvu pēc papildus termiskās apstrādes vakuumā, izmantoja *Rigaku SmartLab* ar monohromatoru.

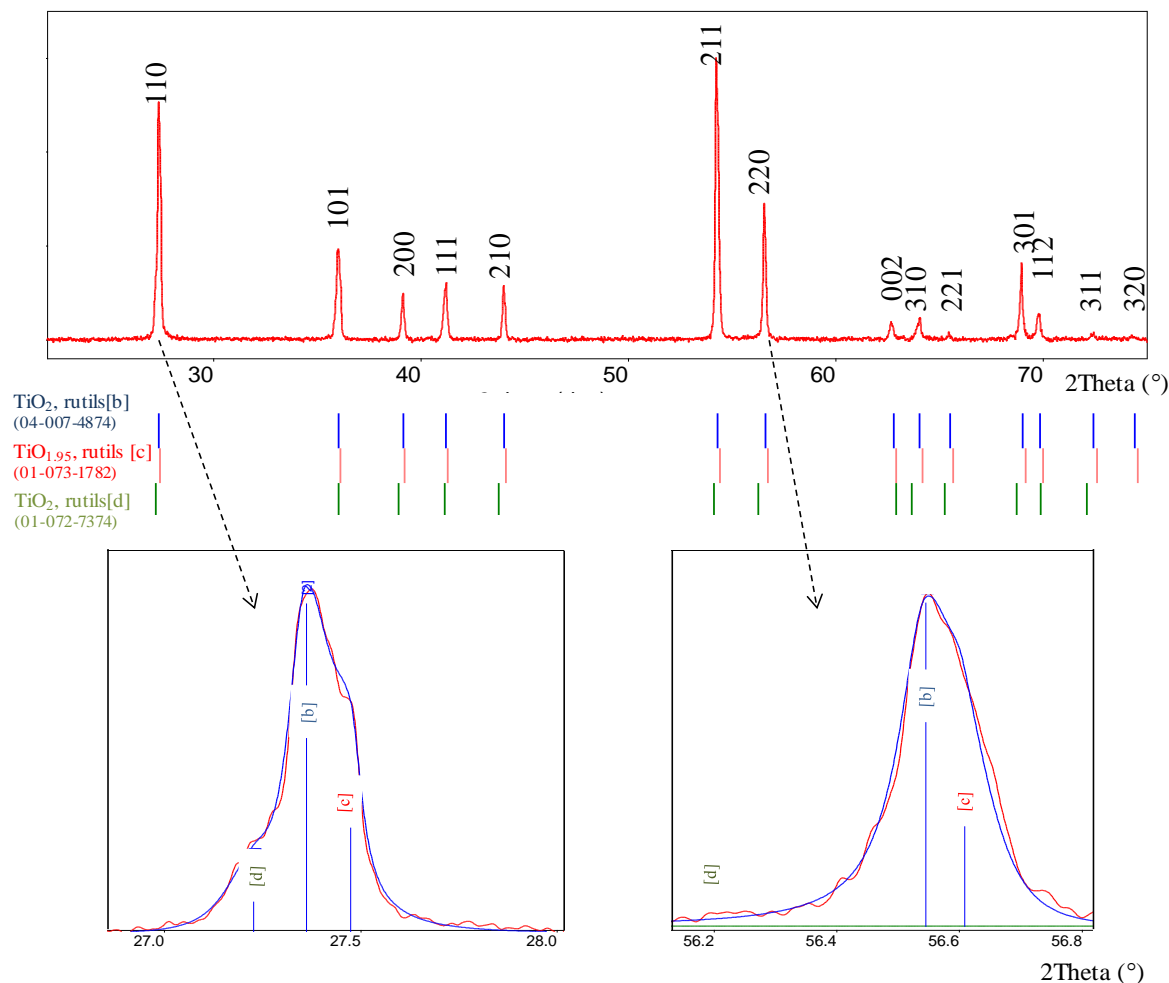
Dati par starpplakņu attāluma d izmaiņām (110) virzienā pēc termiskās apstrādes gaisā dažādās temperatūrās ($1000\text{-}1400^\circ\text{C}$) un papildus termiskās apstrādes vakuumā (1250°C) apkopoti 79. attēlā.

Iegūtie rezultāti norāda, ka līdz ar saķepināšanas temperatūras paaugstināšanu gaisā (kas veido blīvāku mikrostruktūru un lielāku graudu robežvirsmu), bet nemainīgu termisko apstrādi vakuumā, notiek starplakņu attālumu samazināšanās.



79. att. TiO₂ starplakņu attālums d (110) atkarībā no termiskās apstrādes gaisa vidē (1000-1400 °C) un papildus vakuumā (1250 °C)

TiO₂ keramikas paraugiem, kuri termiski apstrādāti gaisā augstākās temperatūrās (1200-1400 °C) un vakuumā pie 1250 °C, difraktogramma (80. att) uzrāda rutila struktūru, kura sastāv no trim fāzēm: divām TiO₂ rutila fāzēm (datu bāzes kartes Nr.: 04-007-4874 [b] un 01-072-7374 [d]) un nestehiometrisko TiO_{1.95} (01-073-1782 [c]). Arī šeit starp visām fāzēm ir novērojami atšķirīgi režģa parametri. Fāzes [b] režģa parametri: $a=4.600702$ Å, $b=4.600702$ Å, $c=2.961479$ Å; fāzei [c]: $a=4.591784$ Å, $b=4.591784$ Å, $c=2.956293$ Å; fāzei [d] $a=4.625430$ Å, $b=4.625430$ Å, $c=2.956111$ Å. Visām fāzēm režģa leņķi $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$.



80. att. XRD difraktogramma un divi atsevišķi maksimumu profili (110) un (220) sastāva A6 keramikas paraugam pēc termiskās apstrādes gaisa vidē un papildus termiskās apstrādes vakuuma apstākļos

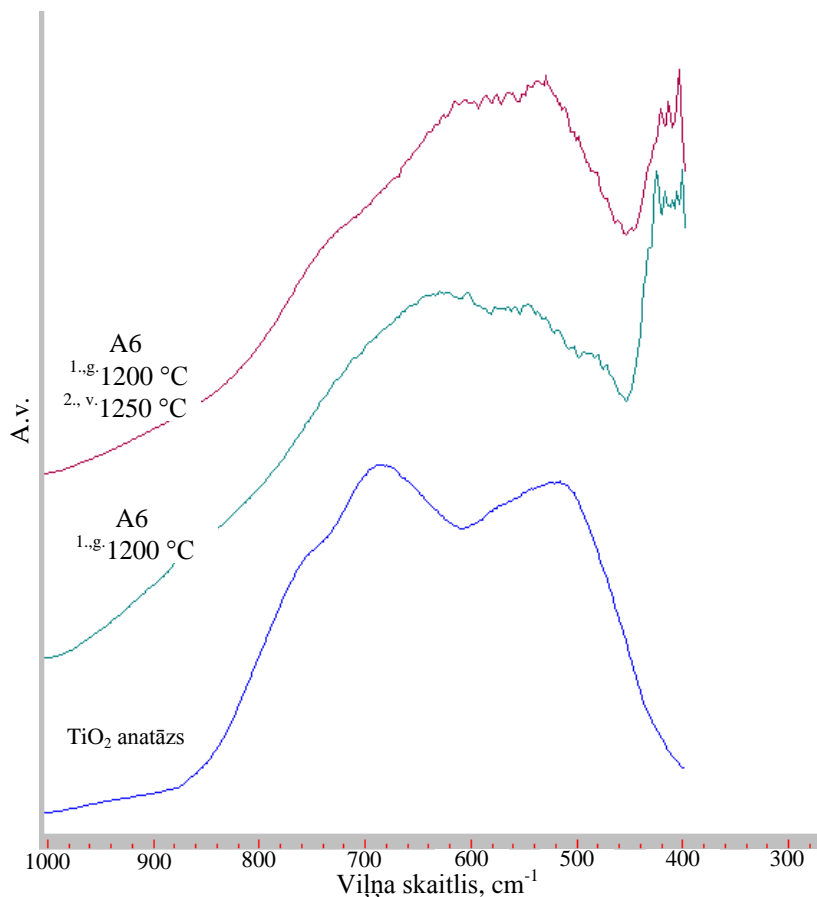
12.7.3. TiO_2 un TiO_{2-x} keramikas paraugu FT-IR spektroskopijas analīze pēc termiskās apstrādes gaisa vidē un vakuumā

TiO_2 raksturīgas absorbcijas joslas intervāla no 400 līdz 1000 cm^{-1} . TiO_2 anatāza raksturīgā absorbcijas josla no 400 līdz 850 cm^{-1} ar trīs izteiktām virsotnēm 510, 690 un 760 cm^{-1} (81. att.).

TiO_2 paraugu sērijām pēc termiskās apstrādes gaisa vidē 1200 °C, kā arī pēc papildus termiskās apstrādes vakuumā 1250 °C novērojamas divas absorbcijas joslas: plata josla no 450 līdz 800 cm^{-1} ar saplūdušām un neizteiksmīgām virsotnēm un papildus josla no 400 līdz 450 cm^{-1} , kas norāda uz rutila fāzes izveidošanos.

Bet novērojama atšķirība pēc papildus termiskās apstrādes vakuumā joslai no 400 līdz 450 cm^{-1} , kuras intensitāte samazinās attiecībā pret otru joslu. Savukārt joslā no 450 līdz 800

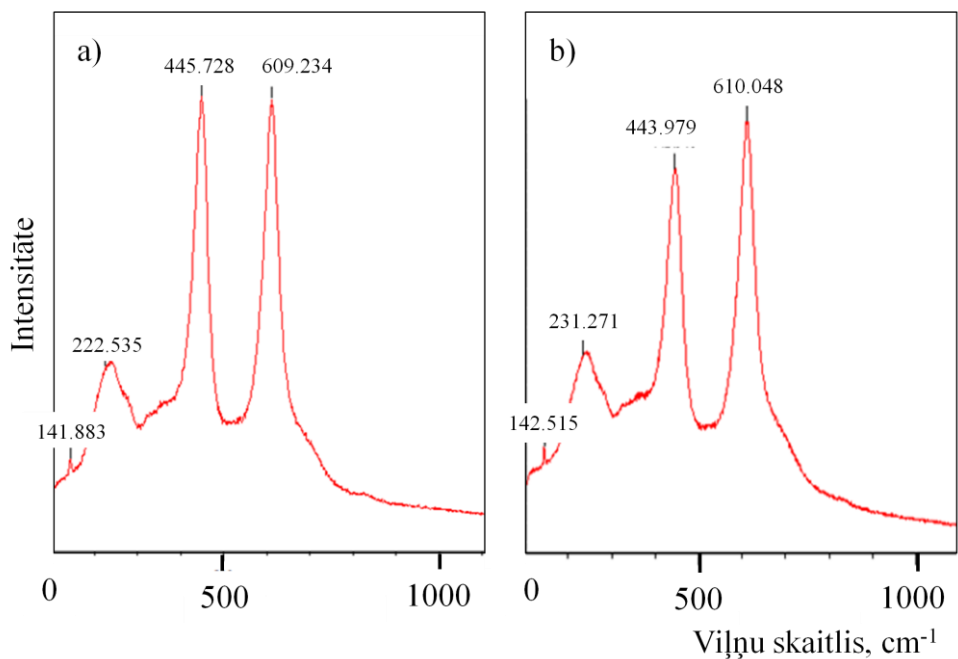
cm^{-1} novērojama papildus pleca veidošanās ($720\text{-}760\text{ cm}^{-1}$) un joslas formas izmaiņas. No tā varam secināt, ka, termiski apstrādājot paraugus vakuumā, notiek saišu Ti-O pārkārtošanās, pārstrukturēšanos veicina defektu veidošanās TiO_2 kristāliskajā režģī.



81. att. FTIR spektri TiO_2 izejvielai un A6 masas paraugiem pēc termiskās apstrādes gaisā 1200 °C un papildus termiskās apstrādes vakuumā 1250 °C

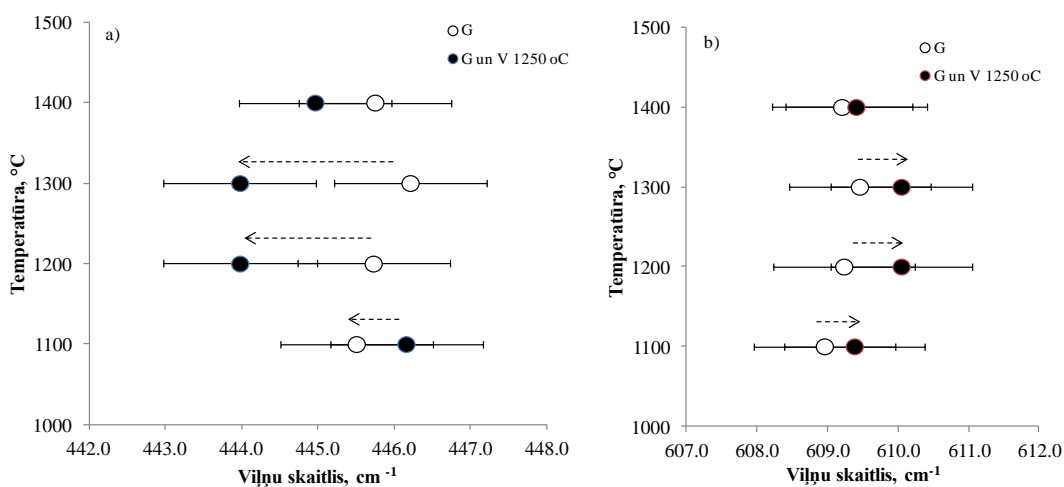
12.7.4. TiO_{2-x} keramikas paraugu Raman spektroskopijas analīze pēc termiskās apstrādes gaisa vidē un papildus vakuumā

Pētot paraugus ar Raman spektroskopiju, noteicām, ka visi spektri uzrāda rutila fāzi $140, 235, 446, 610$ un 820 cm^{-1} (82. att.) [124]. Atsevišķi izvērtētas $443\text{-}445\text{ cm}^{-1}$ un $608\text{-}610\text{ cm}^{-1}$ joslas atkarībā no TiO_2 keramikas termiskās apstrādes temperatūras.



82. att. Raman spektrs A6 paraugam pēc termiskās apstrādes a)gaisa vidē 1200 °C un b)papildus vakuumā 1250 °C

Sevišķi jutīga pret apdedzināšanas temperatūru (1100-1300 °C) ir josla 443-445 cm^{-1} (83. attēlā), kur novērojam, ka maksimumu novietojumam ir tendence pārbīdīties uz lielāku viļņa garumu, bet joslai 608-610 cm^{-1} tas nav tik izteikti. Savukārt pēc papildus termiskās apstrādes vakuumā, josla 443-445 cm^{-1} novirzās uz mazāku viļņa skaitli, bet josla 608-610 cm^{-1} uz lielāko viļņa skaitli attiecībā pret joslu novietojumu gaisā apdedzinātajām paraugu joslām. To varētu izskaidrot ar lielāku novirzi no stehiometrijas (skābekļa vakanču veidošanos).



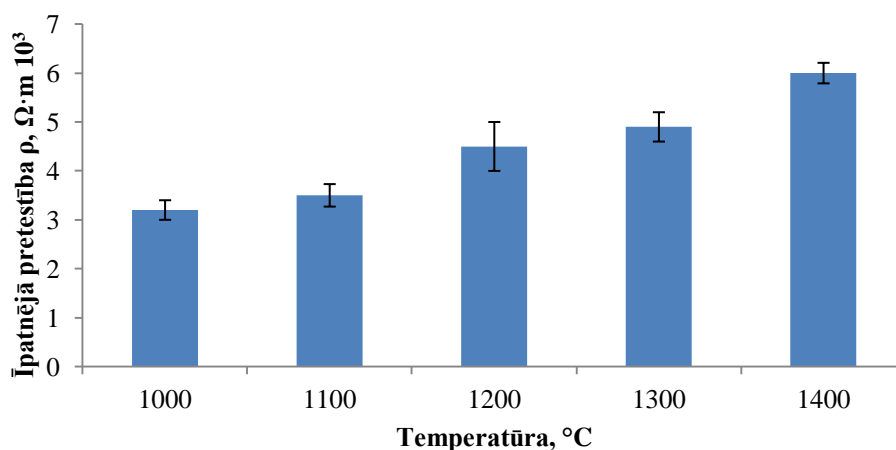
83. att. Raman joslu nobīde A6 paraugiem dažādās temperatūrās

13. GAISA VIDĒ UN VAKUUMAPSTĀKĻOS APSTRĀDĀTA TiO₂ KERAMIKAS ELEKSTRISKĀS UN TERMOELEKTRISKĀS ĪPAŠĪBAS

13.1. TiO₂ keramikas elektriskā vadītspēja pēc termiskās apstrādes gaisa vidē

Keramikas paraugu īpatnējā elektriskā pretestība pēc termiskās apstrādes gaisa vidē redzama 84. attēlā. Palielinot paraugu termiskās apstrādes temperatūru gaisa vidē (saķepšanas rezultātā pieaug paraugu blīvums un graudu izmērs), paraugu elektriskā pretestība palielinās. Iespējams, ja paraugi ir termiski apstrādāti tikai gaisa vidē, vadīšana galvenokārt notiek pa graudu robežām. Pieaugot termiskās apstrādes temperatūrai, keramikas graudu izmērs palielinās, kā rezultātā kopējais graudu robežu laukums samazinās un paraugu vadītspēja varētu samazināties.

Līdzīgus rezultātus ieguvuši *S.-H. Song et al.*, mērot paraugu pretestību ar 10 Hz maiņspriegumu [24].

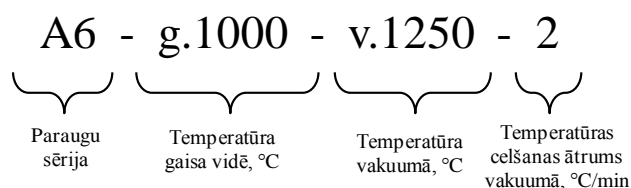


84. att. A6 keramikas paraugu īpatnējā pretestība pēc termiskās apstrādes gaisa vidē

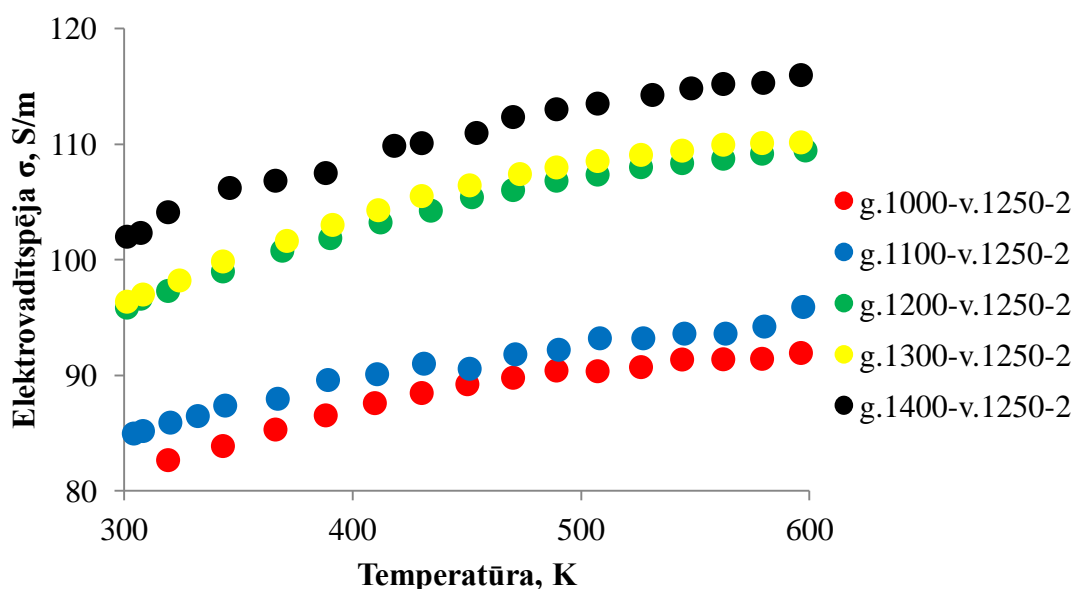
13.2. TiO_{2-x} keramikas elektrovadāmība, Zēbeka koeficients un jaudas faktors pēc papildus termiskās apstrādes vakuuma apstākļos

Visi paraugi (pēc saķepināšanas gaisa vidē un papildus termiskās apstrādes vakuuma apstākļos), kuriem mērīts Zēbeka efekts, uzrāda n vadāmības tipu, ko novērojuši arī citi zinātnieki, pētot termoelektriskās īpašības „viegli” reducētam TiO₂ [24, 41, 73].

1. paraugu sērijai A6 termiskā apstrāde veikta dažādās temperatūrās gaisa vidē no 1000 līdz 1400 °C un papildus vakuumā 1250 °C, temperatūras celšanas ātrums 2 °C/min. Turpmāk pieraksts sekojošs:

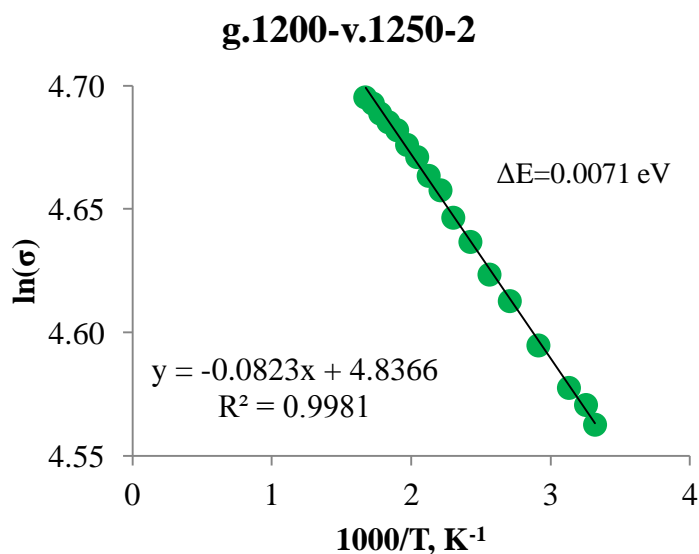


85. attēlā redzama 1. paraugu sērijas elektrovadītspēja atkarībā no temperatūras. Novērojama sakarība, ka, pieaugot termiskās apstrādes temperatūrai gaisa vidē, kādā paraugi pirms termiskās apstrādes vakuumā tika saķepināti, to elektrovadītspēja palielinās. Iespējams, šajā gadījumā vadīšanu galvenokārt nodrošina defekti graudu tilpumā, kuri veidojušies paraugu vakuuma termiskās apstrādes laikā. Visaugstāko elektrovadītspēju temperatūru intervālā no 300 līdz 600 K uzrāda paraugs A6-g.1400-v.1250-2 (~100 līdz 115 S/m).



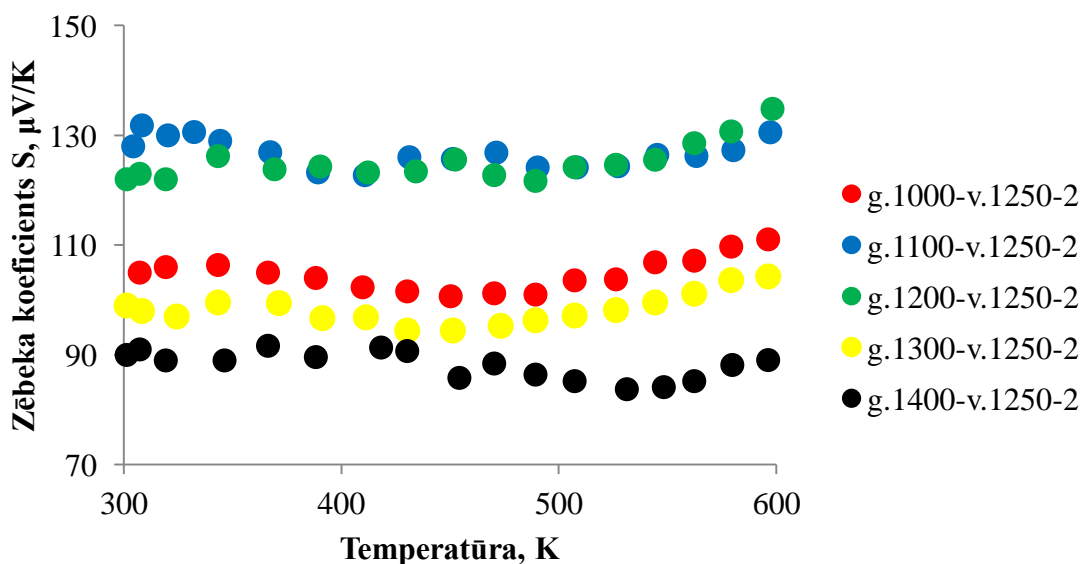
85. att. Sastāva A6 keramikas paraugu elektrovadītspēja atkarībā no temperatūras

Konstruējot Arēniusa diagrammu (*Arrhenius plot*), noteikta paraugu elektrovadītspējas aktivācijas enerģija. Visiem 1. sērijas paraugiem aktivācijas enerģija ir robežās no 0.0053 līdz 0.0074 eV un ir raksturīgs vakanču vadāmības mehānisms. 86. attēlā redzama Arēniusa diagramma paraugam A6-g.1200-v.1250-2.



86. att. Arēniusa līkne keramikas paraugam A6-g.1200-v.1250-2

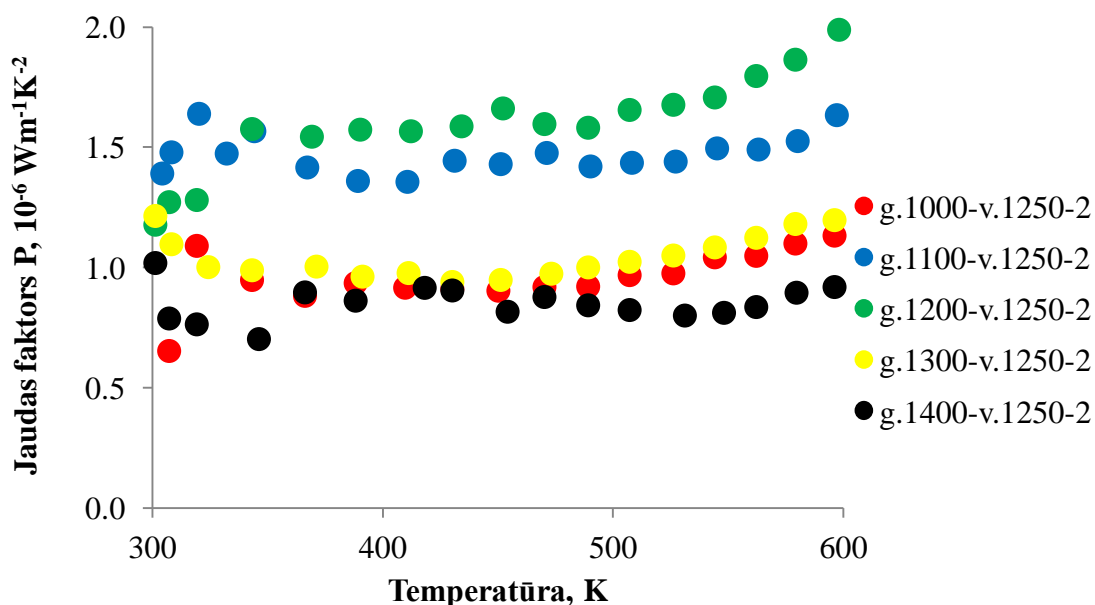
Tā kā Zēbeka koeficienta vērtība ir atkarīga no lādiņnesēju koncentrācijas (Zēbeka koeficients pieaug, samazinoties lādiņnesēju koncentrācijai [125]), tad augstākās Zēbeka koeficienta vērtības (87. att.) uzrāda paraugi, kuru elektrovadītspēja ir zemāka (85. att.). Augstākās Zēbeka koeficienta vērtības ir paraugiem A6-g.1100-v.1250-2 un A6-g.1200-v.1250-2 (125-140 $\mu\text{V/K}$), savukārt zemākās paraugam A6-g.1400-v.1250-2 (85-100 $\mu\text{V/K}$).



87.att. A6 paraugu sērijas Zēbeka koeficients atkarībā no temperatūras

88. att. redzams paraugu termoelektriskais jaudas faktors ($S^2\sigma$) atkarībā no temperatūras. Augstākais termoelektriskais jaudas faktors piemīt paraugam A6-g.1200-

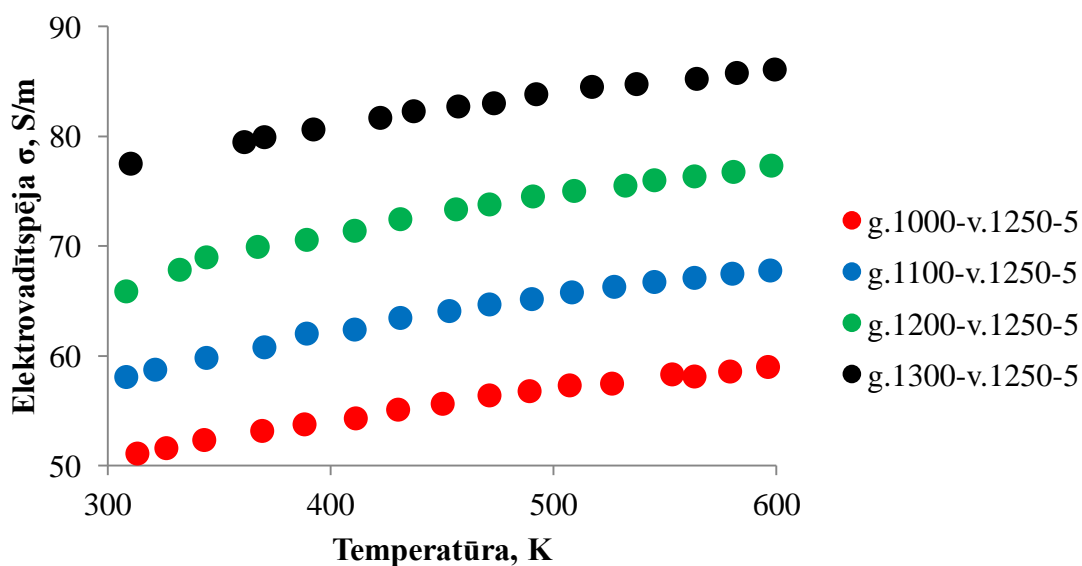
v.1250-2 ($1.2-2.0 \cdot 10^{-6} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$), bet zemākais, līdzīgi kā Zēbeka koeficientam, paraugam A6-g.1400-v.1250-2 ($0.7-0.9 \cdot 10^{-6} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$).



88. att. Sastāva A6 keramikas paraugu jaudas faktors atkarībā no temperatūras

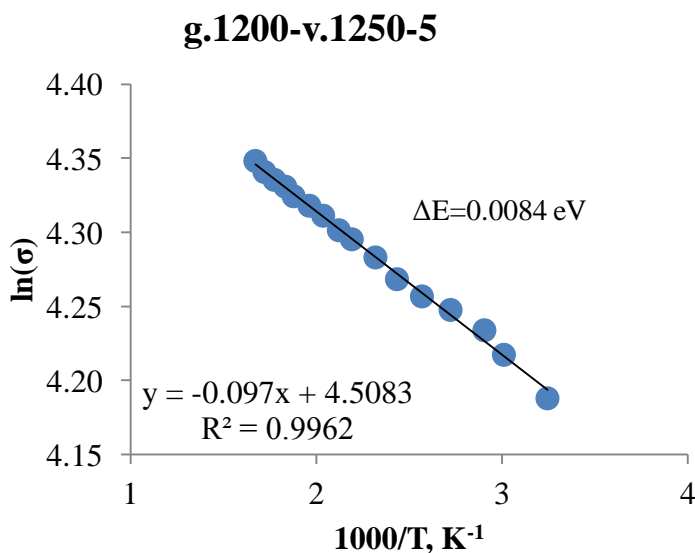
2. paraugu sērijai, kuri izgatavota no masas A6, termiskā apstrāde gaisa vidē veikta no 1000 līdz 1400 °C, ar sekojošu termisko apstrādi vakuumā 1250 °C. Šajā eksperimentā temperatūras celšanas ātrums vakuuma termiskās apstrādes laikā bija 5 °C/min. Turpmāk 2. sērijas paraugu pieraksts sekojošs, piemēram, A6-g.1000-v.1250-5... A6-g.1400-v.1250-5.

89. attēlā redzama 2. paraugu sērijas elektrovadītspēja atkarībā no temperatūras. Labāko elektrovadītspēju uzrāda paraugs A6-g.1300-v.1250-5, t.i., 78-85 S/m, taču caurmērā visi paraugi uzrāda par ~20-25% zemāku elektrovadītspēju nekā 1. paraugu sērijā. Iespējams, tas varētu būt saistīts ar kopējo termiskās apstrādes laiku vakuuma apstākļos, kas 1. sērijas paraugiem ar lēnāku karsēšanas ātrumu ir ilgāka. Līdz ar to paraugu tilpumā, kuri ilgāk karsēti vakuumkrāsnī, varētu būt vairāk defektu, kas varētu izskaidrot, kāpēc šie paraugi uzrāda augstākas elektrovadītspējas vērtības. Tāpat jāņem vērā fakts, ka 1. paraugu sērijai bija mazāks temperatūras celšanas ātrums, līdz ar to sasniegts lielāks relatīvais blīvums, kas arī nodrošina labāku vadītspēju [24]. 1. paraugu sērija vakuuma apstākļos kopumā atradās divas reizes ilgāk, kas, iespējams, arī radīja lielāku defektu skaitu graudu robežās.



89. att. Sastāva A6 keramikas paraugu elektrovadītspēja atkarībā no temperatūras

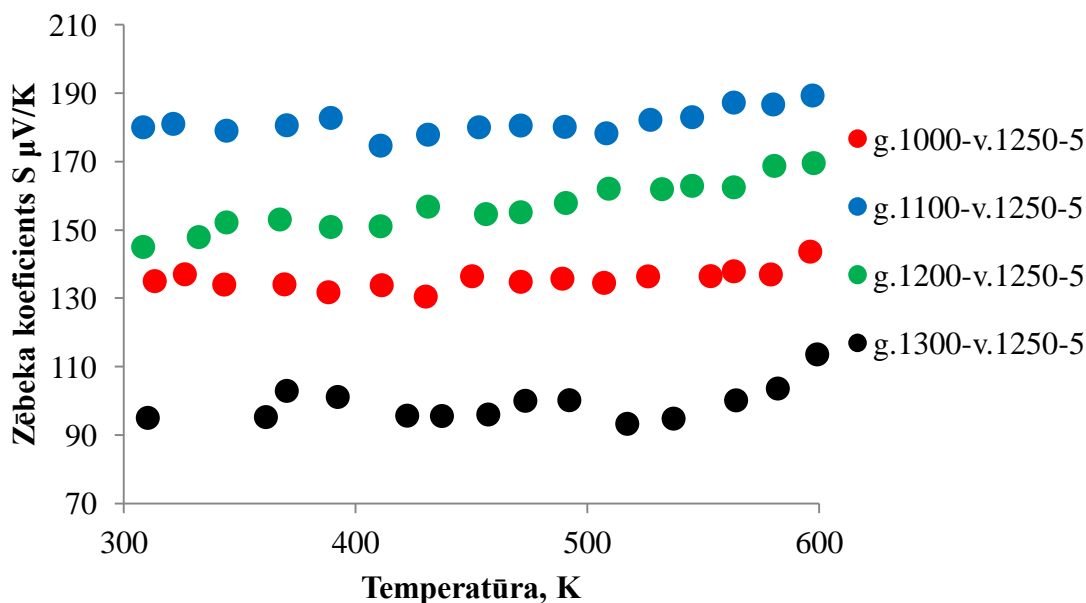
Konstruējot Arēniusa diagrammu (90. att.), secināts, ka arī 2. sērijas paraugiem novērojams vakanču vadāmības mehānisms attiecīgajā temperatūru intervālā. Aprēķinātā aktivācijas enerģija visiem 2. sērijas paraugiem, salīdzinot ar 1. paraugu sēriju ir mazliet lielāka, t.i., 0.0059-0.0086 eV.



90. att. Arēniusa līkne A6 keramikas paraugam 1100-v.1250-5

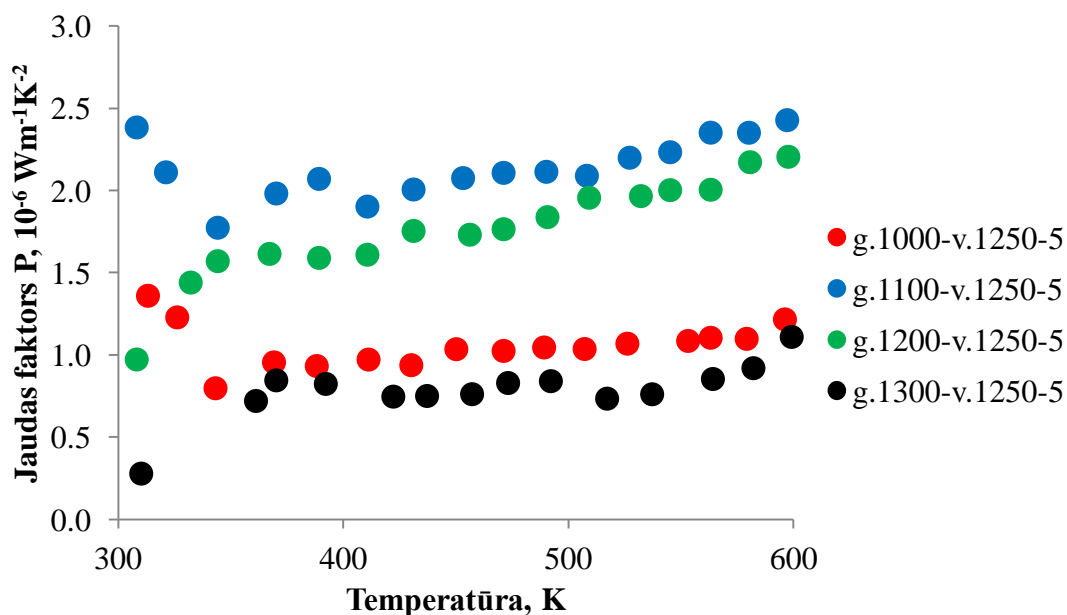
Augstākās Zēbeka koeficienta vērtības starp 2. sērijas paraugiem (91. att.), piemīt paraugam A6-g.1100-v.1250-5 (170-190 μV/K), bet zemākās paraugam A6-g.1300-v.1250-5 (90-120 μV/K). Kopumā iegūtās Zēbeka koeficienta vērtības 2. sērijas paraugiem ir augstākas

nekā 1. sērijas paraugiem. Tā kā 2. sērijas paraugiem ir zemāka elektrovadītspēja, arī to lādiņnesēju koncentrācija ir zemāka, kā rezultātā Zēbeka koeficients pieaug.



91. att. Sastāva A6 keramikas paraugu Zēbeka koeficients atkarībā no temperatūras

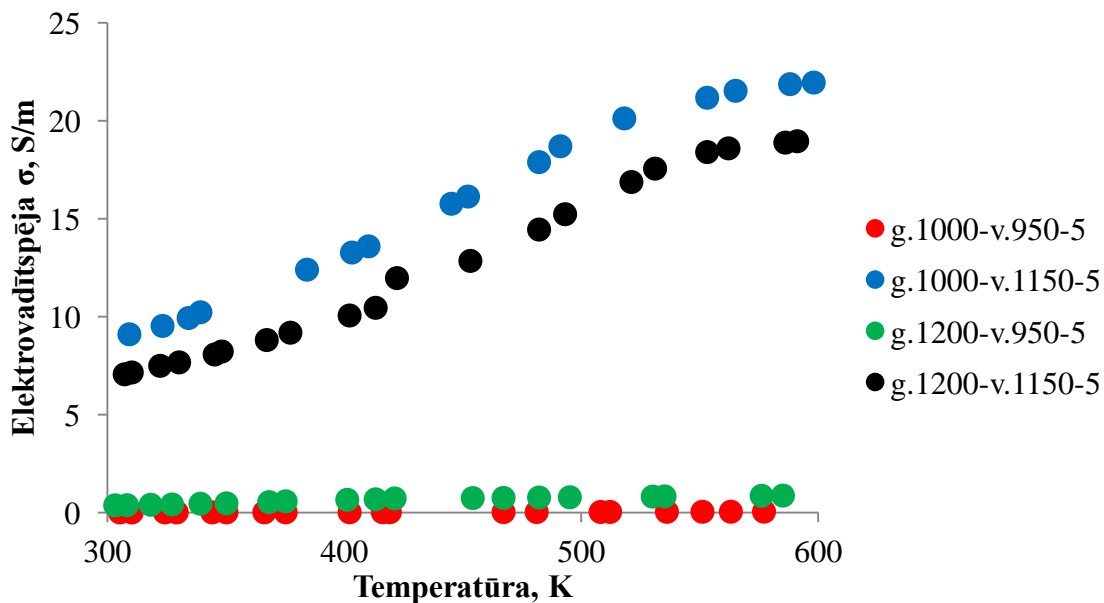
92. attēlā redzams 2. paraugu sērijas termoelektriskais jaudas faktors atkarībā no temperatūras. Iegūtie rezultāti ir ļoti līdzīgi kā 1. paraugu sērijas gadījumā, jo salīdzinoši zemāko 2. paraugu sērijas elektrovadītspēju jaudas faktora gadījumā kompensē augstākās Zēbeka koeficienta vērtības. Augstākais jaudas faktors aprēķināts paraugam, kas gaisa vidē termiski apstrādāts pie zemākas temperatūras, t.i., A6-g.1100-v.1250-5 ($1.8-2.5 \cdot 10^{-6} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$), savukārt zemākais - paraugam, kas gaisā vidē termiski apstrādāts pie augstākās temperatūras - A6-g.1300-v.1250-5 ($0.7-1.0 \cdot 10^{-6} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$).



92. att. Sastāva A6 keramikas paraugu jaudas faktors atkarībā temperatūras

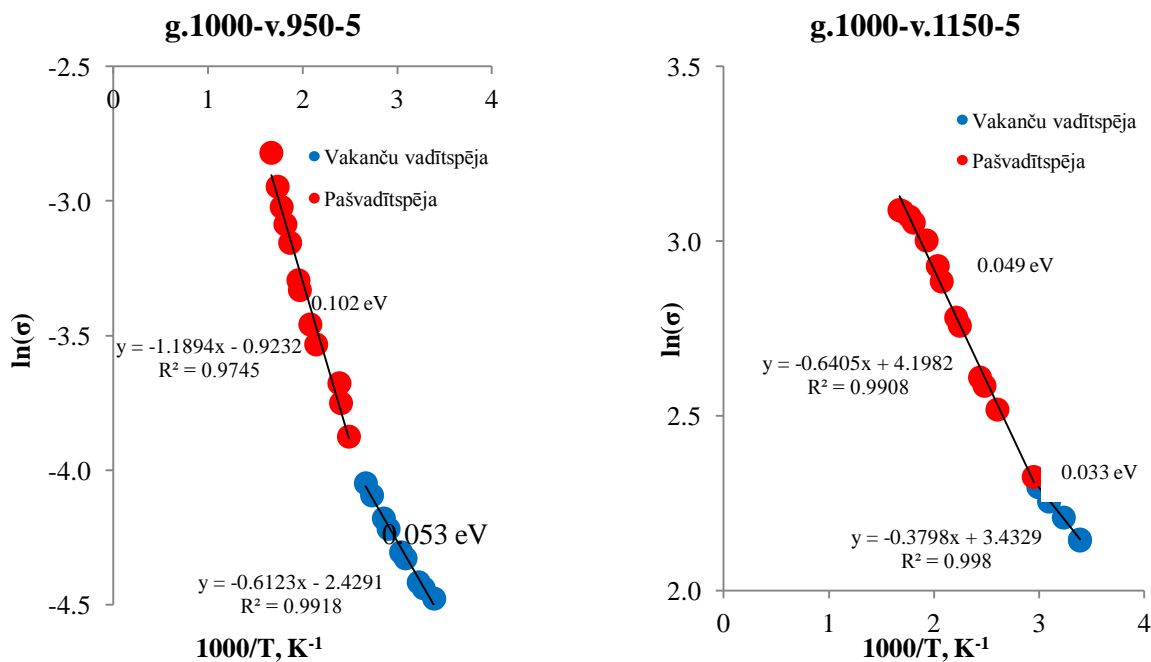
3. paraugu sērijai (masa A7) termiskā apstrāde veikta divās dažādās temperatūrās gaisa vidē 1000 un 1200 °C ar sekojošu termisko apstrādi vakuumā 950 °C vai 1150 °C temperatūrā. Temperatūras celšanas ātrums vakuuma termiskās apstrādes laikā 5 °C/min. Turpmāk pieraksts sekojošs, piemēram, A7-g.1000-v.950-5... A7-g.1200-v.1150-5.

No vakuuma termiskās apstrādes temperatūras galvenokārt ir atkarīgs ģenerēto defektu skaits (skābekļa vakances, Ti^{3+} joni, u.c.) TiO_2 kristālrežģī un līdz ar to tā elektrovadītspēja. Tā kā 3. paraugu sērija vakuumā termiski apstrādāta zemākā temperatūrā (950 vai 1150 °C) nekā 1. un 2. sērijas paraugi (1250 °C), 3. paraugu sērijas elektrovadītspēja ir zemāka (93. att.). Tāpat 3. sērijas paraugi, kuri termiski apstrādāti vakuumā 1150 °C uzrāda augstāku elektrovadītspēju nekā paraugi, kuri vakuumā termiski apstrādāti 950 °C temperatūrā. Attiecīgi paraugiem A7-g.1000-v.1150-5 un A7-g.1200-v.1150-5 elektrovadītspēja ir 7-22 S/m, bet A7-g.1000-v.950-5 un A7-g.1200-v.950-5 mazāka par 1 S/m.



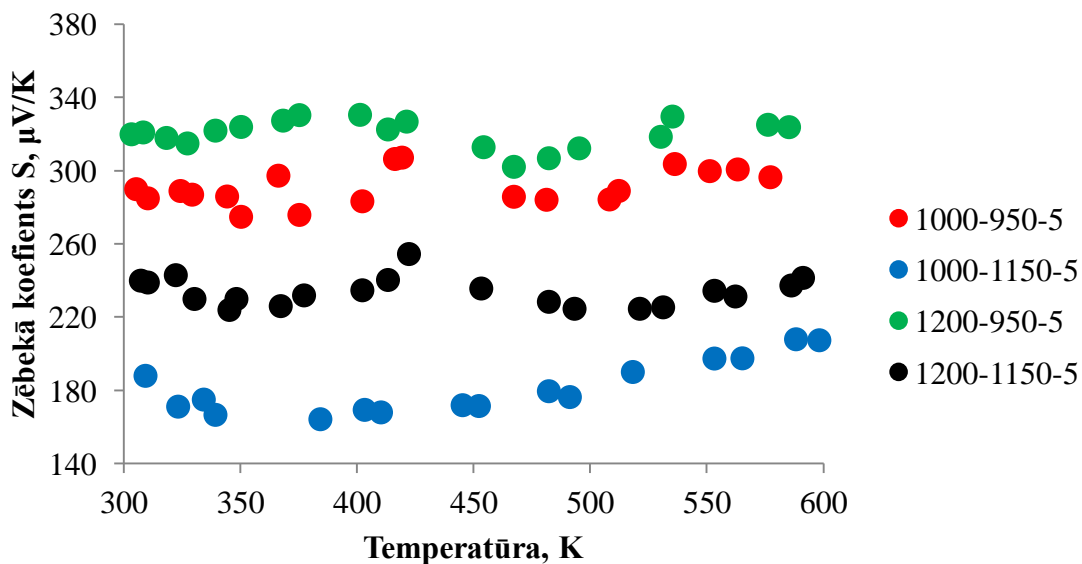
93. att. Sastāva A7 keramikas paraugu elektrovadītspēja atkarībā temperatūras

Konstruējot Arēniusa diagrammu 3. sērijas paraugiem, konstatēts, ka zemo temperatūru reģionā dominē vakanču vadāmības mehānisms, kamēr augsto temperatūru reģionā – pašvadāmības mehānisms (94. att.). Grafiku var iedalīt divos reģionos, pirmajā (pie zemākām temperatūrām) aktivācijas enerģija ir 0.033-0.053 eV (atkarībā no izvēlēta termiskās apstrādes režīma, savukārt otrajā 0.043-0.102 eV).



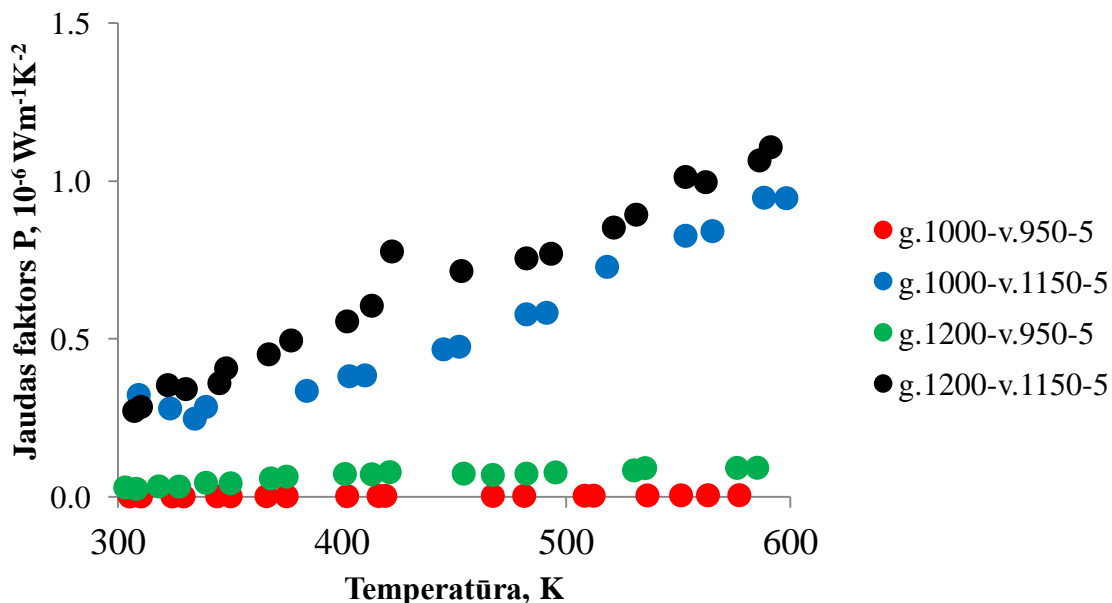
94. att. Arēniusa līknes keramikas paraugiem A7-g.1000-v.950-5 un A7-g.1000-v.1150-5

Tā kā 3. paraugu sērijas elektrovadītspēja ir zemāka (līdz ar to zemāka to lādiņnesēju koncentrācija) nekā 1. un 2. sērijas paraugiem, to Zēbeka koeficienta vērtības ir augstākas (95. att.), piemēram, visaugstākā $\sim 330 \mu\text{V/K}$ paraugam A7-g.1200-v.950-5, kamēr zemākā $\sim 160 - 205 \mu\text{V/K}$ (A7-g.1000-v.1150-5).



95. att. Sastāva A7 keramikas paraugu Zēbeka koeficients atkarībā temperatūras

Termoelektriskais jaudas faktors (96. att.) šīs sērijas paraugiem A7-g.1000-v.1150-5 un A7-g.1200-v.1150-5 attiecīgi ir $0.3-1.1 \cdot 10^{-6} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$.



96. att. Sastāva A7 keramikas paraugu jaudas faktors atkarībā no temperatūras

No eksperimentālajiem rezultātiem secināts, ka, lai iegūtu augstu jaudas faktoru, ir vajadzīgs gan augsts Zēbeka koeficients, gan augsta elektrovadītspēja. Optimālie termiskās apstrādes apstākļi termoelektrisko materiālu iegūšanai ir sekojoši: termiskā apstrāde gaisa vidē 1100-1200 °C un vakuumā 1250 °C.

Savukārt TiO_{2-x} keramikas paraugi, kas gaisa vidē apdedzināti 1300-1400 °C un papildus vakuumā 1250 °C uzrāda augstākās elektriskās vadītspējas vērtības, līdz ar to šo keramikas paraugu iespējamais potenciālais pielietojums elektrodmateriālos [126-128].

SECINĀJUMI

1. Izstrādāta oriģināla sastāva ekstrūzijas masa - TiO_2 (anatāzs) masas saturs 77.3-79.2 masas %, ūdens 19-20.9 masas %, saistviela 0.2 masas % un eļļa 1.6 masas %, kur TiO_2 anatāza pulvera daļiņu pakojuma efektivitāte pārsniedz 50 tilpuma procentus. Attiecīgā sastāva masas nodrošina sekmīgu ekstrūzijas procesu un bezdefekta ekstrudātus.
2. Izstrādāta tehnoloģija, ar kuras palīdzību TiO_2 keramikas ražošanas atlikumus iespējams izmantot ekstrūzijas masu izgatavošanā. Izmantojot ražošanas atlikumus, izgatavotas masas ar attiecīgu sastāvu: TiO_2 anatāzs 63.9-71.25 masas %, reciklēts TiO_2 rutils 6.9-15.3 masas %, ūdens 19-20 masas %, saistviela 0.2 masas % un eļļa 1.6 masas %.
3. Reciklētā TiO_2 rutila pulvera pievienošana ekstrūzijas masai izraisa keramikas mikrostrūras teksturēšanos ekstrūzijas virzienā, kas īpaši izteikti novērojams pēc ekstrudātu termiskās apstrādes 1100 līdz 1300 °C temperatūrā.
4. Pēc TiO_2 ekstrudātu termiskās apstrādes gaisa vidē virs 1300 °C nav novērojama masas sastāva būtiska ietekme uz TiO_2 keramikas mikrostruktūru, blīvumu un mehāniskajām īpašībām.
5. Izvērtējot paraugu elektrisko pretestību, termoelektriskās īpašības un XRD rezultātus pēc to termiskās apstrādes vakuuma apstākļos, noskaidrots, ka vakuuma termiskās apstrādes laikā, TiO_2 kristālrežģī veidojas punktveida defekti.
6. Ekstrudētos TiO_2 keramikas paraugus, kuri termiski apstrādāti gaisa vidē 1300-1400 °C un papildus vakuumā 1250 °C, iespējams pielietot kā elektrodu materiālu elektrolīzes procesos ūdens attīrīšanai.
7. Ekstrudētie TiO_2 keramikas paraugi, kuri termiski apstrādāti gaisa vidē 1100-1200 °C un papildus vakuumā 1250 °C, ir pielietojami kā n-tipa termoelektriski materiāli.

PUBLIKĀCIJU SARAKSTS

Publikācijas zinātniskajos žurnālos

1. Agnese Pura, Janis Locs, Indulis Freimanis and Liga Berzina-Cimdina. The effect of thermal processing parameters on the microstructure of extruded and sintered TiO₂ ceramics. *Journal of Physics: Conference Series (JPCS)*, 2012 dec. (iesniegts)
2. Kristaps Rubenis, Jurijs Ozoliņš, Agnese Pūra, Jānis Ločs, Madars Reimanis, Inga Narkevica, Līga Bērziņa-Cimdiņa, The influence of thermal treatment on the properties of TiO₂ ceramics obtained by extrusion, *RTU zinātniskie raksti*, **2012**, 25, 71-75. ISSN: 1407-7353.
3. Agnese Pura, Kristaps Rubenis, Dmitrijs Stepanovs, Liga Berzina-Cimdina, Semiconducting properties of nonstoichiometric TiO_{2-x} ceramics. *Processing and Application of Ceramics*, **2012**, 6 [2], 91-95. (ISSN: 1820-6131).
4. Agnese Pavlova, Aigars Reinis, Liga Berzina-Cimdina, Juta Kroica *Staphylococcus epidermidis* and *Pseudomonas aeruginosa* adhesion intensity on a TiO₂ ceramic in an *in vitro* study. *Advanced Materials Research*, **2011**, 222, 301-304. Pieejamība datubāzēs - <http://www.scientific.net>, SCOPUS.
5. A.Pavlova, L.Berzina-Cimdina, J.Locs, J.Barloti, V.Teteris, Investigation of the electrical properties of vacuum annealed titanium oxide-containing ceramics, *Processing and Application of Ceramics*, **2009**, 3 [4], 187-190. Pieejamība datubāzēs - <http://scindeks.nb.rs>(ISSN: 1820-6131).
6. A.Pavlova, L. Berzina-Cimdina, J. Locs, D. Loca, J.Bossert. Preparation and characterisation of dense TiO₂ ceramics. *Advances in Science and Technology*, **2008**, 54, 261-264. Pieejamība datubāzēs - <http://www.scientific.net>, SCOPUS.

Raksti pilna teksta konferenču rakstu krājumos

1. Jānis Ločs, Agnese Pūra, Kristaps Rubenis, Līga Bērziņa-Cimdiņa, Jurijs Ozoliņš, The influence of extrusion process on the microstructure of ceramic obtained. *Proceedings of the 12th Conference of the European Ceramic Society – ECerS XII, Stockholm, Sweden – 2011*. 4 pp. (CD ROOM, Nr. 2081) (ISBN: 978-83-60958-54-4)
2. Pavlova A., Mironova-Ulmane N., Berzina-Cimdina L., Locs J., Micro-Raman spectroscopy of TiO₂, ФТТ-2009 «АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО

TEJIA», **2009**, *Tom 3*, 90-92. Pieejamība datubāzēs <http://www.physics.by/news.php> (ISBN 978-985-6929-26-0)

PATENTS

1. A.Pūra, L.Bērziņa-Cimdiņa, J.Ločs, I.Freimanis. Titāna dioksīda keramikas masa. *Pat.*, Nr. 14365 (11.04.2011)

Tēzes konferencēs

1. A.Pura, K.Rubenis, I.Narkevica, J.Ozolins, J.Locs. Extrusion and thermal treatment of TiO₂ ceramic for various applications. Book of abstract Symposium: Bioceramics and Cells for Reinforcements of Bone, Riga, October 18-20, **2012**, p.41.(ISBN: 978-9984-793-18-4).

2. Agnese Pura, Janis Locs, Indulis Freimanis and Liga Berzina-Cimdina. The effect of thermal processing parameters on the microstructure of extruded and sintered TiO₂ ceramics. Book of abstracts 2nd International Conference on Competitive Materials and Technology Processes, Miskolc-Lillafured, Hungary, October 8-12, **2012**, p.63.(ISBN: 978-963-08-4874-9)

3. D.Stepanovs, A.Pura, L.Berzina-Cimdina, Semiconducting properties of titanium oxide containing ceramics. Book of Abstracts, 9th Students' Meeting and 2nd ESR COST MP0904 Workshop, SM 2011, Novi Sad, Serbia, November 16-18, **2011**, 71. (ISBN 978-86-80995-97-7)

4. Dmitrijs Stepanovs, Jānis Barloti, Agnese Pūra, Jānis Ločs, Jurijs Ozoliņš, Līga Bērziņa-Cimdiņa, The electrical properties of semiconductor TiO_{2-x}. Abstracts of the 52nd International Scientific Conference of Riga Technical University, October 13-15, 2011, Riga, Latvia, 103. (ISBN 978-9934-10-181-6)

5. K. Rubenis, L. Mežmale, J. Ločs, A. Pavlova, L. Bērziņa-Cimdiņa. The use of electrolysis for the deposition of copper on the surface of TiO₂ ceramic. Proceedings of the XIX-th International Baltic Conference "Materials Engineering&Balttrib *2010", October 28-29, 2010, Riga, Latvia, 37.

6. M. Reimanis, A. Pavlova, J. Locs, I. Freimanis, L. Berzina-Cimdina, J. Ozolins. Dense titanium oxide ceramics for water preparation with electrolysis. Proceedings of the XIX-th International Baltic Conference "Materials Engineering&Balttrib *2010", October 28-29, 2010, Riga, Latvia, 36.

7. D. Stepanovs, V. Teteris, J. Barloti, A. Pavlova, L. Bērziņa-Cimdiņa. Thermal processing parameters effect on TiO₂. Proceedings of the XIX-th International Baltic Conference “Materials Engineering&Balttrib *2010”, October 28-29, 2010, Riga, Latvia,15.
8. Agnese Pavlova, Aigars Reinis, Liga Berzina-Cimdina, Juta Kroica *Staphylococcus epidermidis* and *Pseudomonas aeruginosa* adhesion intensity on a TiO₂ ceramic in an *in vitro* study. Book of Digest, *9th International Conference on Global Research and Education, Inter-Academia 2010*, August 9-12, **2010**, Riga, LATVIA, 164-165.
9. Madars Reimanis, Agnese Pavlova, Juris Malers, Liga Berzina-Cimdina, Jurijs Ozolins. Electrical conductive Ti_nO_{2n-1} ceramic extraction and use for water treatment with electrolysis, ELECTROCERAMICS XII, Norwegian University of Science and Technology, 13th June-16th June, 2010, Trondheim, Norway. (CD-ROOM, Nr. 155)
10. A.Pavlova, L.Berzina-Cimdina, D.Stepanovs, J.Barloti, V.Teteris. Thermal processing parametres effect on the ceramics properties composed of titanium oxides. ELECTROCERAMICS XII, Norwegian University of Science and Technology, 13th June-16th June, 2010,Trondheim, Norway. (CD-ROOM, Nr.266)
11. L.Berzina-Cimdina, J.Locs, J.Barloti, V.Teteris, A.Pavlova. Investigation of the electrical properties of vacuum annealed titanium oxide-containing ceramics, *VII Students meeting, Processing and Application of Ceramics, Book of Abstracts*, December 2-5, **2009**, Novi Sad, Serbia, 19.
12. Agnese Pavlova, Janis Locs, Rihards Neretnieks, Liga Berzina-Cimdina, Use of extrusion Technology for obtaining of dense titanium oxide ceramics, Book of Abstract for the *Fourth International Conference on Shaping of Advanced Ceramic, Shaping 4*, November 15-18, **2009**, Madrid, Spain, P1-22.
13. A.Pavlova, M.Reimanis, L.Berzina-Cimdina, J.Ozolins, T.Barloti, V.Teteris. Fabrication of a conductive ceramic and its use in water treatment technology, *Book of abstracts, Functional materiāls and nanotechnologies 2009*, Riga, Latvia, **2009**, 196.
14. A.Pavlova, D.Loca, J.Locs, L.Berzina-Cimdina. Synthesis and properties of TiO₂ ceramic. In *Abstracts of XVI-th International Baltic Conference Material Engineering & Balttrib*; Riga, Latvia, 2007, 38.

IZMANTOTĀ LITERATŪRA

1. Dubrovinsky L. S., Dubrovinskaia N. A., Swamy V., Muscat J., Harrison N. M., Ahuja, R. Holm B. and Johansson B. The hardest known oxide// Nature.-2001.-Nr. 410.- 653.-654. lpp.
2. Buchner W., Schliebs S., Winter G., Buchel K. Industrial Inorganic Chemistry.- New York: John Wiley & Sons Ltd, 1989.- 615 lpp.
3. Muscat J., Swamy V., Harrison N.M. First principles calculations of the phase stability of TiO₂// Phys. Rev. B. -2001.-Nr.65.-224112.
4. Barnard A.S., Zapol P. Effect of particle morphology and surface hydrogenation on the phase stability of TiO₂// Phys. Rev. B. -2004.- Nr.70.-235403.
5. Baraton M.I. Synthesis, Functionalization and Surface Treatment of Nanoparticles.- California:American Scientific Publishers, 2003.- 328 lpp.
6. Naval research Laboartory: TiO₂ / Internets.- <http://cst-www.nrl.navy.mil/users/sullivan/TiO2/tio2.html>
7. Walsh F.C., Wills R.G.A.. The continuing development of Magnéli phase titanium sub-oxides and Ebonex® electrodes// Electrochimica Acta. – 2010.-Nr. 55.- 6342.–6351.lpp.
8. Yakuphanoglu F., Okutan M., Korkmaz K. The electrical conductivity and microstructure properties of Ni-doped TiO₂ ceramic// J. Alloys Compd. -2008.-Nr.450.-43.-51.lpp.
9. Yunxia J., Note G.L., Zhang Y., Zhang Y. and LZhang L. Photoluminescence of anatase TiO₂ thin films achieved by the addition of ZnFe₂O₄// Phys.: Condens. Matter. - 2001.-Nr.44.- L913-L918 PII: S0953-8984(01)25585-4
10. Cornelis K. and S. Hurlbut C.S. Manual of Mineralogy, - New York: John Wiley and Sons, 1985.- 304.-305.lpp.
11. Hanaor D.A.H., Sorell C. C., Review of the anatase to rutile phase//J.Mater.Sci.-2011.-Nr.46.-855.-874.lpp.
12. Cherniak D.J., Manchester J., Watson E.B. Zr an Hf diffusion in rutile// Earth and Planetary Science Letters.- 2007.-Nr. 261.- 267.-279.lpp.
13. Banfield J. F., Veblen D.R. A TEM study of the conversion of perovskite to anatase and TiO₂ (B) and the use of fundamental building blocks to understand the relationships among the TiO₂ polymorphs// Am. Mineral.-1992-Nr. 77.- 545.-557.lpp.

14. Garciab M.F., Rodriguez J.A., Metal oxide nanoparticle.-NY: Chemistry Department Brookhaven National Laboratory, 2007.-60 lpp.
15. Li Y., Duan Y.R., Li W.H. Study on nanophase anatase-rutile transition with Raman spectrum// National Research Center of Geoanalysis.- 2001.-Nr.22.-783.-786.
16. Knite M. Jauno materiālu fizika. Lekciju konspekts.-Rīga:RTU.
17. Lu Y., Jaeckel B., Parkinson B.A. Preparation and Characterization of Terraced Surfaces of Low-Index Faces of Anatase, Rutile, and Brookite// Langmuir.-2006.-Nr. 22.- 4472.-4475.lpp.
18. Baraton M.I., Merhari L. Surface chemistry of TiO₂ nanoparticles: influence on electrical and gas sensing properties// Journal of the European Ceramic Society.-2004.-Nr. 24.-1399.-1404.lpp.
19. Lee Penn R., Banfield J.F. Formation of rutile nuclei at anatase {112} twin interfaces and the phase transformation mechanism in nanocrystalline titania// American Mineralogist.- 1999.-Nr. 84.- 871.-876.lpp.
20. Fernández-Garcia M., Rodriguez J.A. Nanomaterials: Inorganic and Bioinorganic Perspectives.-New York: Chemistry Department Brookhaven National Laboratory , 2007.-60 lpp.
21. Ahn J.P., Park J.K., Kim G. Effect of compact density on phase transition kinetics from anatase phase to rutile phase during sintering of ultrafine titania powder compacts// Nanostructured Materials.- 1998.-Nr. 10, 1087.-1096.lpp.
22. Mazaheri M., Zahedi A.M., Haghightzadeh M., Sadrnezhad S.K. Sintering of titania nanoceramic: Densification and grain growth// Ceramics International.- 2009.Nr. 35.- 685.-691.lpp.
23. Ivanov V.V., Ivanov S.N., Karban O.V., Taranov A.V., Khazanov E.N., Khrustov V.R. Structure of Nanocrystalline Titania Ceramics Studied by X-ray Diffraction, Atomic Force Microscopy, and Thermal Phonon Kinetics// Inorganic Materials.- 2004. Nr. 40, 1233.-1238.lpp.
24. Song S.-H., Wang X., Xiao P. Effect of microstructural features on the electrical properties of TiO₂// Materials Science and Engineering B.- 2002.- Nr. 94.- 40.-47.lpp.
25. Rahaman M. N. Ceramic processing and sintering.- New York: Taylor&Francis Inc., 2003, 875 lpp.

26. Liang-Bin X., Jia-Lin L., Bo Y., Ying Y. Ti^{3+} in the surface of Titanium Dioxide: Generation, Properties and Photocatalytic Applications// Journal of Nanomaterials.-2012.-Article ID 831524, 13 pages.
27. Lu T. C., Wu S. Y., Lin L. B., and Zheng W. C. Defects in the reduced rutile single crystal// Physica B.-2001.-Nr. 304.-147.-151.lpp.
28. Heinrich V. E., Cox P.A. The surface science of metal oxides.-Cambridge: Cambridge university press, 1994.- 480 lpp.
29. Galstyan V.E., Martirosyan K.S., Aroutiounian V.M., Arakelyan V.M., Arakelyan A.H., Soukiassian P.G.. Investigations of hydrogen sensors made of porous silicon// Thin Solid Films.-2008.-Nr. 517.- 239.-241.lpp.
30. Diebold U., Li M., Dulub O., Hebenstreit E. L. D., Hebenstreit W.. The relationship between bulk and surface properties of rutile TiO_2 (110)// Surf. Rev. Lett.- 2000.-Nr. 7.- 613. – 617.lpp.
31. Aono M., Hasiguti R. R. Interaction and ordering of lattice defects in oxygen deficient rutile TiO_{2-x} // Phys. Rev. B.- 1993.-Nr. 48.- 12406. – 12414.lpp.
32. Anderson J. S., Hyde B. G. On the possible role of dislocations in generating ordered and disordered shear structure// J. Phys. Chem. Solids.-1967.-Nr. 23.-1393.-1408.lpp.
33. Radecka M., Trenczek-Zajac A., Zakrzewska K., Rekas M. Effect of oxygen nonstoichiometry on photo-electrochemical properties of TiO_{2-x} // J. Power Sources.-2007.-Nr. 173.- 816. – 821.lpp.
34. Tsuyumoto I., Uchikawa H. New orthorhombic titanium oxide, $TiO_{1.94}$ // Journal of materials science letters.-2000.-Nr. 19.- 2075.-2076.lpp.
35. Lu Y., Ji Z., Hirohashi M. and Yoshida H. Fabrication of nonstoichiometric titanium dioxide and its thermoelectric properties// Materials Transactions.-2012.-Nr.53.- 1208.- 1211.lpp.
36. Ellis K., Hill A., Hill J., Lyons A., Partington T. The performance of Ebonex® electrodes in bipolar lead – acid batteries// J. Power Sources.- 2004.-Nr.136.- 366. – 371.lpp.
37. Smith J.R., Nahle A.H., Walsh F.C. Scanning probe microscopy studies of Ebonex® electrodes// J. Appl. Electrochem.- 1997.-Nr. 27.-815.-820.lpp.
38. Anderson S., Collen B., Kuylenstierna U., Magnelli A. Phase analysis studies on the titanium-oxygen system// Acta. Chem. Scand.-1957.-Nr.11.-1641-1652.lpp.

39. Smith J.R., Walsh F.C. Electrodes based on Magneli phase titanium oxides: the properties and Applications of Ebonex materials// J. Appl. Electrochem.- 1998.-Nr. 28.-1021.-1033.lpp.
40. Peng H. First-principles study of native defects in rutile TiO₂// Physics Letters A.- 2008.-Nr. 372.-1527. – 1530.lpp.
41. Baka T., Burga T., L.Kanga S.-J., Nowotnya J., Rekasa M., Sheppard L., Sorrella C.C., Vanceb E.R., Yoshidac Y., Yamawakic M. Charge transport in polycrystalline titanium dioxide// Journal of Physics and Chemistry of Solids.- 2003.-Nr.64.-1089.-1095.lpp.
42. Strunk J., Vining W.C. and Bell A. T. A Study of Oxygen Vacancy Formation and Annihilation in Submonolayer Coverages of TiO₂ Dispersed on MCM-48// J. Phys. Chem.- 2010.-Nr. 114.-16937. – 16945.lpp.
43. Ganduglia-Pirovano M. V., Hofmann A., Sauer J. Oxygen vacancies in transition metal and rare earth oxides: Current state of understanding and remaining challenges// Surface Science Reports.-2007.-Nr. 62.- 219. – 270.lpp.
44. Method for applying a protective coating on a magnetic recording head – conductive carbon applied over dielectric titanium dioxide coating. Pat. US 5470447 (28.11.1995).
45. M.Hirth. Ozone generation. Pat. US 4690803 (01.09.1987).
46. Baraton M.-I. Synthesis, Functionalization and Surface Treatment of Nanoparticles.- Louisiana: American Scientific Publishers, 2003.-328 lpp.
47. Method of making a titanium dioxide oxygen sensor element by chemical vapor deposition. Pat. US 4504522 (12.03.1985)
48. Anderson M.A., Kikkawa H. Niobium-doped titanium membranes. Pat. US 5028568 (02.07.1991)
49. Anderson M.A., Xu Q., Bischoff B.L. Ceramic membranes with enhanced thermal stability. Pat. US 5215943 (01.06.1993)
50. Diao H.F., Li X.Y., Gu J.D., Shi H.C., Xie Z.M. Electron microscopic investigation of the bactericidal action of electrochemical disinfection in comparison with chlorination, ozonation and Fenton reaction// Process Biochem.- 2003.-Nr. 39.- 1421.- – 1426.lpp.
51. Martinez – Huitle C.A., Brillas E. Electrochemical alternatives for drinking water disinfection// Angew. Chem.- 2008.-Nr.47.-1998. – 2005.lpp.
52. Hayfield P.C.S. Development of the Noble Metal/Oxide Coated Titanium Electrode// Platinum Metals Rev.-1998.-Nr. 42.- 27. – 33.lpp.

53. Trasatti S. Electrocatalysis: understanding the success of DSA// *Electrochim. Acta.*- 2000.-Nr.45.- 2377. – 2385.lpp.
54. Kraft A. Electrochemical water disinfection. Part I and II// *J. Appl. Electrochem.*-1999.- Nr. 29.- 861. – 868.; 895. – 902.lpp.
55. Nakajima N., Nakano T., Harada F., Taniguchi H., Yokoyama I., Hirose J., Daikoku E. and Sano K. Evaluation of disinfective potential of reactivated free chlorine in pooled tap water by electrolysis// *J. Microbiol. Methods.*- 2004.-Nr. 57.- 163. – 173.lpp.
56. Chen G. Electrochemical technologies in wastewater treatment// *Sep. Purif. Technol.*- 2004.-Nr.38.-11. – 41.lpp.
57. Torster I., Schafer L., Fryda M. Recent developments in production and application of DiaChem electrodes for waste water treatment// *New Diam. Front. C. Technol.*- 2002.- Nr. 12.-89. – 97.lpp.
58. Panizza M., Duo I., Michaud P.A., Cerisola G.,Comninellis C. Electrochemical generation of silver(II) at boron-doped diamond electrodes// *Electrochem. Solid State Lett.*- 2000.-Nr. 3.- 550.–551.lpp.
59. Cominellis C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment// *Electrochim. Acta.*- 1994.-Nr. 39.- 1857. – 1862.lpp.
60. Lanza M. R. V., Bertazolli R. Cyanide oxidation from wastewater in a flow electrochemical reactor// *Ind. Eng. Chem.*- 2002.-Nr. 41.- 22. – 26.lpp.
61. Technology Marketing Management: Concrete&Clay/Internets.- <http://www.tmm.eu.com/index.php/nanotechnology/photocatalytic-surfaces/concrete-clay/#.USsjLZa6yPs>
62. Polonchuk L., Elbel J., Eckert L., Blum J., Wintermantel E., Eppenberger H.M. Titanium dioxide ceramic control the differentiated phenotype of cardiac muscle cells in culture// *Biomaterials.*- 2000.-Nr. 21.-539.-550.lpp.
63. Wintermantel E., Ha S.-W. *Medizintechnik mit biokompatiblen Werkstoffen und Verfahren.*- New York: Springer, 2002.- 541 lpp.
64. Покровский Ф.Н. *Материалы и компоненты радиоэлектронных средств.*- Санкт-Петербург: Горячая линия – Телеком, 2005.- 350 lpp.
65. Корицкий Ю.В.. *Электротехнические материалы.*- Санкт-Петербург: Энерги, 1968.- 379 lpp.

66. Шалабутов Ю.К. Введение в физику полупроводников.- Санкт-Петербург: Наука, 1969.- 245 lpp.
67. He Q., Hao Q., Chen G., Poudel B., Wang X., Wang D. and Ren Z. Thermoelectric property studies on bulk TiO_x with x from 1 to 2// Applied physics letters.-2007.-Nr.91.- 052505- 3 lpp.
68. Chen J., Lin L.B, Jing F.Q. Theoretical study of F-type color center in rutile TiO_2 // Journal of Physics and Chemistry of Solids.-2001.-Nr. 62.-1257. – 1262.lpp.
69. Peter Y., Cardona M. Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties.- New York and London: Springer, 2010.- 775 lpp.
70. Radecka M., Rekas M. Charge and mass transport in ceramic TiO_2 // Journal of the European Ceramic Society.- 2002.-Nr. 22.- 2001.-2012.lpp.
71. Demetry C., Shi X. Grain size – dependent electrical properties of rutil (TiO_2)// Solid State Ionics.- 1999.-Nr. 118.- 271. – 279.lpp.
72. Yakuphanoglu F., Okutan M., Korkmaz K. The electrical conductivity and microstructure properties of Ni-doped TiO_2 ceramic// J. Alloys Compd.-2008.-Nr.450.- 39.-43.lpp.
73. Afifi M.A., Abdel-Aziz M.M., Yahia I.S., Fadel M., Wahab L.A. Transport properties of polycrystalline TiO_2 and Ti_2O_3 as semiconducting oxides// J. Alloys Compd., 2008.- Nr.455.-92.-97.lpp.
74. Nowotny J., Bak T., Burg T. Electrical properties of polycrystalline TiO_2 . Thermoelectric power// Ionics.-2007.-Nr. 13.-155.-162.lpp.
75. Meng F. Influence of sintering temperature on semi-conductivity and nonlinear electrical properties of TiO_2 -based varistor ceramics// Materials Science and Engineering B.- 2005.-Nr. 117.- 77.-80.lpp.
76. Cai K.F., Müller E., Drašar C., Mrotzek A. Preparation and thermoelectric properties of Al-doped ZnO ceramics// Materials Science and Engineering B. -2003.-Nr.104.- 45.– 48.lpp.
77. Haruhiko O., Atsushi Y., Chul-Ho L., Keizo K., Akihiro M., Ryoji F. Thermoelectric Properties of Y-Doped Polycrystalline SrTiO_3 // Japanese Journal of Applied Physics.- 2004.-Nr.43.-540.-542.lpp.
78. Okuda T., Nakanishi K., Miyasaki S. and Tokura Y. Large thermoelectric response of metallic perovskites: $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ ($0 < x < 0.1$)// Physical Review B.-2001.-Nr. 63.- 113104-4 lpp.

79. Ito M. and Ohira N. Synthesis of Y-Doped n-Type SrTiO₃ Thermoelectric Oxides by Polymerized Complex Process// Materials Transactions.-2008.-Nr.49.-1844.-1847.lpp.
80. Kikuchi A., Zhang L., Okinaka N., Tosho T. and Akiyama T. Effects of Sintering Temperature on Thermoelectric Device of La-Doped Strontium Titanate in the Combination of Combustion Synthesis and Spark Plasma Sintering// Materials Transactions.-2009.-Nr.50.-2675.-2679.lpp.
81. Ošis F., Vītols P. Ķīmijas tehnoloģija.- Rīga: Zvaigzne, 1980.- 302.-311. lpp.
82. United State Environmental Protection Agency: Ceramic Products Manufacturing/ Internets.- <http://www.epa.gov/ttn/chief/ap42/ch11/final/c11s07.pdf>
83. Torres P., Manjate R.S., Quaresma S., Fernandes H.R., Ferreira J.M.F. Development of ceramic floor tile compositions based on quartzite and granite sludges// Journal of the European Ceramic Society.-2007.-Nr. 27.- 4649.-4655.lpp.
84. Ananthakumar S., Manohar P., Warriar K.G.K. Effect of boehmite and organic binders on extrusion of alumina// Ceramic International.- 2004.-Nr.30.- 837.-842.lpp.
85. Ma L., Yang J., Zhao L., Huang Y. Gelcasting of a rutile mixture applied to extrusion forming// Journal of the European Ceramic Society.- 2002.-Nr.22.- 2291.-2296.lpp.
86. Kaya C., Butler E.G. Near net-shape manufacturing of alumina/zirconia high temperature ceramics with fine scale aligned multiphase microstructures using co-extrusion// Journal of Materials Processing Technology.-2003.-Nr.135.- 137.-143.lpp.
87. Ananthakumar S., Menon A.R.R., Prabhakaran K., Warriar K.G.K. Rheology and packing characteristics of alumina extrusion using boehmite gel as a binder// Ceramic International.-2001.-Nr.27.- 231.-237.lpp.
88. Kulikov O.L., Hornung K. Wall detachment and high rate surface defects during extrusion of clay// Journal of Nano-Newtonian Fluid Mechanics.-2002.-Nr. 107.- 133.- 144.lpp.
89. Harti S., Cifredo G., Gatica J.M., Vidal H., Chafik T. Physicochemical characterization and adsorptive properties of some Moroccan clay minerals extruded as lab-scale monoliths// Applied Clay Science.-2007.-Nr.36.- 287.-296.lpp.
90. Ribeiro M.J., Blackburn S., Ferreira J.M., Labrincha J.A. Extrusion of alumina and cordierite-based tubes containing Al-rich anodising sludge//Journal of the European Ceramic Society.-2006.-Nr.26.- 817.-823.lpp.

91. Yashnik S.A., Ismagilov Z.R., Koptyug I.V., Andrievskaya I.P., Matveev A.A., Moulijn J.A. Formation of textural and mechanical properties of extruded ceramic honeycomb monoliths: An ^1H NMR imaging study// *Catalysis Today*.-2005.-Nr.105.- 507.-515.lpp.
92. Bouzerara F., Harabi A., Achour S., Larbot A. Porous ceramic supports for membranes prepared from kaolin and dolomite mixtures// *European Ceramic Society*.-2006.-Nr.26.- 1663.-1671.lpp.
93. Cristallo G., Roncari E., Rinaldo A., Trifirò F. Study of anatase–rutile transition phase in monolithic catalyst $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ and $\text{V}_2\text{O}_5\text{--}\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ // *Appl. Catal. A: General*. -2001.- Nr.209.-249.-256.lpp.
94. Ávila P., Sánchez B. Influence of the methods of TiO_2 incorporation in monolithic catalysts for the photocatalytic destruction of chlorinated hydrocarbons in gas phase// *Catalysis Today*.-2002.-Nr.76.-271.-278.lpp.
95. Handle F. *Extrusion in Ceramics*.-Berlin: Springer, 2007.- 63.-80., 139.-143., 149.-150., 233.-243, 381.-392. lpp.
96. F.A.Mesquita, M.R.Morelli. Plastic forming of Al_2O_3 ceramic substrates// *Journal of Materials Processing Technology*.-2003.-Nr.143.-144.,232.-236.lpp.
97. Salehi M., Salem A. Effect of moisture content on extrusion process of kaolinitic–illitic clay in manufacturing of ceramic Raschig ring// *Journal of Materials Processing Technology*.-2008.-Nr.200, 232.-237.lpp.
98. F.Arosio, L.Castoldi, N.Ferlazzo, P.Forzatti. Influence of sulfonated melamine formaldehyde condensate on the quality of building blocks production by extrusion of cement–clay pastes// *Applied Clay Science*.- 2007.-Nr.35.- 85.-93.
99. Wegmann M., Clemens F., Hendry A., Graule T. Dispersion of lanthanoid-coated barium titanate in a paraffin-based extrusion binder system// *Ceramic International*.- 2006.-Nr.32.- 147.-156.lpp.
100. Liang S., Huang B., Ahmad Z.A., Noor A.F.M., Hussin K. Preparation and evaluation of Al_2O_3 plastic forming feedstock with partially water soluble polymer as a binder// *Journal of Materials Processing Technology*.-2003.-Nr.137.-128.-131.lpp.
101. Chandradass J., Balasubramanian M. Extrusion of alumina fibers using zirconia sol as binder// *Ceramic International*.-2007.-Nr.33.- 1631.-1634.lpp.
102. Ribeiro M.J., Ferreira J.M., Labrincha J.A. Plastic behaviour of different ceramic pastes processed by extrusion// *Ceramic International*.-2005.-Nr.31.-515.-519.lpp.

103. Wibowo A.C., Misra M., Park H.M., Drzal L.T., Schalek R., Mohanty A.K. Biodegradable nanocomposites from cellulose acetate: Mechanical, morphological, and thermal properties// Composites Part A: Applied Science and Manufacturing.- 2006.- Nr.37.-1428.-1433.lpp.
104. Isobe T., Kameshima Y., Nakajima A., Okada K., Hotta Y. Extrusion method using nylon 66 fibers for the preparation of porous alumina ceramics with oriented pores// Journal of the European Ceramic Society.- 2006.-Nr.26.- 2213.-2217.lpp.
105. Khan A.U., Briscoe B.J., Luckham P.F. Evaluation of slip in capillary extrusion of ceramic pastes// Journal of the European Ceramic Society.- 2001.-Nr.21.- 483.-491.lpp.
106. Ananthakumar S., Warriar K.G.K. Extrusion characteristics of alumina–aluminium titanate composite using boehmite as a reactive binder// Journal of the European Ceramic Society.- 2001.-Nr.21.-71.-78.lpp.
107. Kaya C., Blackburn S. Extrusion of ceramic tubes with complex structures of non-uniform curvatures made from nano-powders// Journal of the European Ceramic Society.- 2004.-Nr.24.-3663.-3670.lpp.
108. Blackburn S., Wilson D.I. Shaping ceramics by plastic processing// Journal of the European Ceramic Society.-2008.-Nr.28.- 1341.-1351.lpp.
109. Somiya S. Handbook of Advanced Ceramics.-Tokyo: Elsevier, 2003.- 22., 63., 149.-150., 170.-175., 314. lpp.
110. Matar S. Chemistry of petrochemical processes.- Houston: Gulf, 2000.-177., 209. lpp.
111. Dean K., Yu L. Preparation and characterization of melt-extruded thermoplastic starch/clay nanocomposites// Composites Science and Technology.- 2007.-Nr.67.- 413.-421.lpp.
112. Lu H., Hu Y. Structure characteristics and thermal properties of silane-grafted-polyethylene/clay nanocomposite prepared by reactive extrusion// Composites Science and Technology.-2006.-Nr.66.-3035.-3039.lpp.
113. Demir I., Baspınar M.S., Orhan M. Utilization of kraft pulp production residues in clay brick production// Building and Environment.- 2005.-Nr.40.-1533.-1537.lpp.
114. Demir I. Effect of organic residues addition on the technological properties of clay bricks// Waste Management.- 2008.-Nr.28.- 622.-627.lpp.
115. Muktepāvela F. Laboratorijas darba apraksts:Kvantitatīvā metalogrāfiskā analīze struktūras un graudu izmēru noteikšanai/ Internets.- http://www.cfi.lv/uploads/Laboratorijas_darbi/7_darbs.pdf

116. Okadzaki K. Ceramic Dielectric technology (Russian translation).- Moscow: Energiya, 1976.
117. Kļaviņš I. Elektrotehniskie un radiotehniskie materiāli.-Rīga: Zvaigzne, 1975.- 421 lpp.
118. Radiometer Analytical SAS: Conductivity Theory and Practise/ Internets.- http://www.tcd.ie/Biochemistry/courses/js_conductivity.pdf.
119. Julian Goldsmid H. Introduction to Thermoelectricity.-New York:Springer, 2009.-242 lpp.
120. Пасынков В.В., Чиркин Л.К., Шинков А.Д. Полупроводниковые приборы.- Москва :Высшая школа, 1966.- 418 lpp.
121. Funk J. E., Dinger D. R. Predictive Process Control of Crowded Particulate suspension: applied to Ceramic Manufacturing.- USA:Kluwer Academic Publishers, 1994.- 786 lpp.
122. Anpo M., Kamat P. V. Environmentally Benign Photocatalysts.- New York and London: Springer, 2010, 741 lpp.
123. Gersten J.I., Smith F.W. The physics and chemistry of materials.-New York: John Wilay&Sons inc., 2001, 826 lpp.
124. Ma H.L., Yang J.Y., Dai Y., Zhang Y.B., Lu B., Ma G.H. Raman study of phase transformation of TiO₂ rutile single crystal irradiated by infrared femtosecond laser// Applied Surface Science.-2007.-Nr. 253.-7497.-7500.lpp.
125. Hilal A., Seeram R. A review on the enhancement of figure of merit from bulk to nano-thermoelectric materials// Nano Energy.- Available online 27 October 2012, In Press.
126. Reimanis M., Ozolins J., Malers J., Locs J. and Juhna T. Water disinfection using Ti_nO_{2n-1} electrodes// International Proceedings of Chemical, Biological and Environmental Engineering.- 2011.-Nr.17.- 265.-270.lpp.
127. Reimanis M., Mezule L., Malers J., Ozolins J., Juhna T. Model water disinfection with electrolysis using Ti_nO_{2n-1} containing ceramic electrodes// Environmental Biotechnology.- 2011.-Nr. 7.-34.-40.lpp.
128. Reimanis M., Malers J., Ozolins J. Preparation of water using electrochemical proceses. International Journal of Chemical and Environmental Engineering// World Academy of research and publication Press.- 2010.-Nr. 1.-35.-39.lpp.

ELEKTROVADOŠAS TiO_{2-x} KERAMIKAS IZSTRĀDES EKONOMISKĀS IZMAKSAS

Veikti aprēķini, lai noskaidrotu, kādas ir izmaksas elektrovadošās TiO_{2-x} keramikas iegūšanai (1. tabula), neizmantojot reciklēto TiO_2 rutila pulveri. Pirmajā daļā aprēķināti izejvielu daudzumi (netiek ņemts vērā ūdens patēriņš, kas tiek pieskaitīts otrajā procesa daļā), lai iegūtu minimālo masas daudzumu (vismaz 10 kg), kas nodrošinātu sekmīgu ekstrūzijas procesu. Šī darba izstrādes laikā ir veiktas trīs piegādes no TiO_2 anatāza pulvera ražotāja: 2007. gadā, 2008. gadā un 2011. gadā, tādēļ aprēķinos tika ņemta vērā vidējā pulvera cenas vērtība (ieskaitot piegādes izmaksas). Saistviela un eļļa iepirkta no vienas piegādes 2007. gadā.

Otrajā daļā veikti aprēķini, lai sagatavotu masu un veiktu ekstrūziju, kurai seko paraugu pēcapstrāde. Darba samaksa aprēķināta no Latvijā vidējās mēneša darba algas normālā darba laika ietvaros (40 stundu darba laiks nedēļā), kas 2012. gadā ir 476.00 LVL mēnesī (<http://www.csb.gov.lv/stradajoso-menesa-videja-darba-samaksa-latvijas-regionos-pa-menesiem>), bet elektroenerģijas un ūdens patēriņa aprēķini izdarīti pēc vidējiem rādītājiem. Šajā procesā, ņemot vērā masas daudzumu (pirmajā daļā), var iegūt aptuveni 250 sagataves (apstrādāti ekstrudāti, $L=7$ cm, $\varnothing=1$ cm).

Trešajā daļā veikta termiskā apstrāde gaisa vidē. Krāsnī vienā ciklā var ievietot maksimāli 100 apstrādātus ekstrudātus, bet vakuumkrāsnī vienā ciklā var ievietot ne vairāk kā 20 paraugus.

1. tabula

Elektrovadošas TiO_{2-x} keramikas iegūšanas procesu izmaksas vienam ciklam

Procesi	Materiālu un darbu apraksts	Mērvienība	Vienību skaits	Vienības izcenojums, LVL	Izmaksas, LVL	Piezīmes
1. Izejvielu sagāde	1. TiO ₂ anatāza pulveris	kg	10.00	2.60	26.00	
	2. Saistviela Zusoplast C 93	kg	0.03	13.50	0.30	
	3. Eļļa PRODUKT KP 5144	kg	0.20	5.27	1.10	
2. Masas gatavošana, ekstrūzija, paraugu apstrāde	1. Ūdens patēriņš	m ³	0.30	3.20	1.00	Masas gatavošanai, maisītāja-mīcītāja un ekstrūdera dzesēšanas sistēmas nodrošināšanai
	2. Elektroenerģijas patēriņš	kWh	40.00	0.11	4.40	Maisītāja-mīcītāja un ekstrūdera darbības nodrošināšanai
	3. Masas gatavošana	cilv. h	2.00	3.00	6.00	Masas gatavošana, maisītāja-mīcītāja apkope
	4. Ekstrūzija	cilv. h	6.00	3.00	6.00	Ekstrūzijas procesa nodrošināšana, paraugu izvietojšanas žāvēšanas telpā, ekstrūdera apkope
	5. Ekstrudēto paraugu pēcapstrāde	cilv. h	6.00	3.00	18.00	Paraugu griešana, slīpēšana
3. Termiskā apstrāde	1. Gaisa vidē	cilv. h	1.00	3.00	3.00	Paraugu ievietošana un izņemšana no krāsns
		kWh	20.00	0.11	2.20	Augsttemperatūras krāsns darbības nodrošināšanai
	2. Vakuuma apstākļos	cilv. h	1.00	3.00	3.00	Paraugu ievietošana un izņemšana no krāsns
		kWh	60.00	0.11	6.60	Vakuumkrāsns darbības nodrošināšanai
		m ³	2.00	3.20	6.40	Vakuumkrāsns dzesēšanas sistēmas nodrošināšanai

2. tabulā apkopotu aprēķini par to, kādas ir aptuvenās izmaksas pēc katra procesa uz vienu izstrādājumu.

2. tabula

Elektrovadošas TiO_{2-x} keramikas produkta izmaksas

Process	Procesa izmaksas, LVL	Maksim. produktu skaits procesā, gab	Izmaksas uz vienu izstrādājumu, LVL
Izejvielu sagāde, masas gatavošana un ekstrūzija	75.00	250	0.30
Termiskā apstrāde gaisa vidē	5.20	52	0.10
Termiskā apstrāde vakuuma apstākļos	16.00	20	0.80
			1.20