

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

Agnese PŪRA

Doktora studiju programmas „Materiālzinātne” doktorante

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

Promocijas darba kopsavilkums

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

Rīga 2013

Pūra A. Ar ekstrūzijas metodi formētas titāna oksīdu keramikas iegūšana, struktūras un īpašību pētījumi. Promocijas darba kopsavilkums. –R.:RTU, 2013.-34 lpp.

Iespiests saskaņā ar VĶT institūta 2013.gada 14.februāra lēmumu, protokols Nr.11-12/13.



Šis darbs izstrādāts ar Eiropas Sociālā fonda atbalstu projektā «Atbalsts RTU doktora studiju īstenošanai».

ISBN 978-9934-507-29-8

PROMOCIJAS DARBS
IZVIRZĪTS INŽENIERZINĀTŅU DOKTORA GRĀDA IEGŪŠANAI
RĪGAS TEHNISKAJĀ UNIVERSITĀTĒ

Promocijas darbs inženierzinātņu doktora grāda iegūšanai tiek publiski aizstāvēts 2013.gada 5.jūnijā plkst. 14⁰⁰ Rīgas Tehniskajā universitātē, Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātē, Āzenes ielā 14/24, 272.auditorijā.

OFICIĀLIE RECENZENTI

Dr.habil.sc.ing. Jānis GRABIS
Neorganiskās ķīmijas institūts, Rīgas Tehniskās universitāte

Asoc. prof., *Dr.habil.sc.ing.* Visvaldis ŠVINKA
Silikātu materiālu institūts, Rīgas Tehniskā universitāte

Vad.pētn., *Dr.sc.ing.* Jānis ZICĀNS
Polimērmateriālu institūts, Rīgas Tehniskā universitāte

APSTIPRINĀJUMS

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

Agnese Pūra

Datums:

Promocijas darbs ir uzrakstīts latviešu valodā, satur ievadu, literatūras apskatu, eksperimentālo daļu, rezultātus un to izvērtējumu, secinājumus, literatūras sarakstu, 96 ilustrācijas un 10 tabulas, kopā 141 lappuses. Literatūras sarakstā ir 128 avoti.

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

DARBA VISPĀRĪGS RAKSTUROJUMS.....	6
Tēmas aktualitāte.....	6
Promocijas darbam izvirzītais mērķis	6
Promocijas darbam izvirzītie uzdevumi	6
Promocijas darba zinātniskā nozīme un novitāte	7
Promocijas darba praktiskā nozīme.....	7
Aizstāvamās tēzes	7
Darba aprobācija	7
PROMOCIJAS DARBA ĪSS SATURS	8
EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA	8
TiO _{2-x} keramikas paraugu izgatavošanas tehnoloģija.....	8
EKSPERIMENTĀLIE REZULTĀTI UN TO APKOPOJUMS	12
Ekstrūzijas masu un ekstrudēto paraugu raksturošana	12
Termiskās apstrādes ietekme uz TiO ₂ keramikas mikrostruktūru	17
Termiskās apstrādes ietekme uz mehāniskajām īpašībām.....	20
Fāžu sastāva un struktūras analīze.....	21
TiO ₂ keramikas paraugu elektriskās un termoelektriskās īpašības	23
SECINĀJUMI	30
IZMANTOTĀS LITERATŪRAS SARAKSTS	31
PUBLIKĀCIJU SARAKSTS.....	32
Publikācijas zinātniskajos žurnālos.....	32
Raksti pilna teksta konferenču rakstu krājumos	32
Latvijas Republikas patents.....	32
Recenzētas zinātniskās konferenču tēzes	33

DARBA VISPĀRĪGS RAKSTUROJUMS

Tēmas aktualitāte

TiO₂ keramika ir viena no visplašāk pētītajiem metāla oksīdu materiāliem. Tai piemīt vairākas augstvērtīgas īpašības. 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.

Zinātniskajā literatūrā nav sistemātisku pētījumu par nestehiometrisku TiO₂ keramiku, kura iegūta formējot paraugus ar ekstrūzijas tehnoloģiju, tad to termiski apstrādājot gaisa vidē un reducējot vakuumā. Tādēļ, apvienojot abus iepriekšminētos faktorus (materiāla īpašības un tehnoloģija), izstrādāts eksperimentāls darbs, kurā izgatavota oriģināla sastāva masa, no kuras ar ekstrūzijas metodi formēti cilindriski paraugi, kuri termiski apstrādāti gaisa vidē un papildus vakuuma apstākļos. Kā arī pēfītas iegūtās keramikas pielietošanas iespējas.

Promocijas darbam izvirzītais mērķis

Izstrādāt optimālu ekstrūzijas masas sastāva un termiskās apstrādes tehnoloģisko procesu un parametru kopu elektrovadošas TiO_{2-x} tehniskās keramikas iegūšanai.

Promocijas darbam izvirzītie uzdevumi

- 1) Izstrādāt ekstrūzijas masas sastāvu sekmīga ekstrūzijas procesa norisei un bezdefekta ekstrudātu izgatavošanai;
- 2) Izstrādāt tehnoloģisko procesu ražošanas atlikumu reciklēšanai un 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 pētīt keramikas paraugu elektrisko pretestību un termoelektriskās īpašības;
- 7) Izvērtēt iegūto keramikas paraugu pielietojuma iespējas elektrodu un termoelektrisku materiālu izgatavošanai.

Promocijas darba zinātniskā nozīme un novitāte

Veikti sistemātiski pētījumi ekstrūzijas masas sastāva, ekstrūzijas parametru un ekstrudātu 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.

Promocijas darba praktiskā nozīme

Izstrādāta tehnoloģisko procesu un parametru kopa ekstrūzijas masas iegūšanai. Atkarība no TiO_2 keramikas pielietojuma, izstrādāti termiskās apstrādes parametri 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 TiO_2 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.

Darba aprobācija

Par promocijas darba zinātniskajiem sasniegumiem un galvenajiem rezultātiem ziņots 20 starptautiskajās zinātniskajās konferencēs, ir publicētas 7 pilna teksta zinātniskās publikācijas un 14 recenzētas zinātniskās konferenču tēzes, kā arī saņemts viens Latvijas Republikas patents.

PROMOCIJAS DARBA ĪSS SATURS

Ievadā aprakstīta promocijas darba aktualitāte, formulēts darba mērķis un uzdevumi, izklāstīti darba zinātniskā un praktiskā nozīme, kā arī izvirzītas aizstāvamās tēzes.

Literatūras apskatā apkopota zinātniskā literatūra par TiO_2 struktūru un īpašībām, fāžu pāreju ietekmējošiem faktoriem, kā arī TiO_2 nestehiometriju un tās veidošanās mehānismiem. Analizēta literatūra par TiO_2 keramikas elektriskajām un termoelektriskajām īpašībām.

Zinātniskajā literatūrā aprakstīta TiO_2 keramika, kas iegūta ar presēšanas paņēmieni (tabletes) vai TiO_2 plānās kārtiņas ar sola-gēla vai uzputināšanas metodi. Tā kā nav iegūta informācija par nestehiometriskas TiO_2 keramikas iegūšanu ar ekstrūzijas tehnoloģiju, tad literatūras apskatā pētīta ekstrūzijas masas sagatavošanas principi un tehnoloģija, ekstrūzijas tehnoloģija un keramisko materiālu termiskā apstrāde.

Eksperimentālajā daļā raksturoti tehnoloģiskie procesi TiO_{2-x} keramikas iegūšanai un tās pētīšanas metodes, bet iegūtie **rezultāti** apkopoti un **izvērtēti** nākamajā sadaļā.

EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

TiO_{2-x} keramikas paraugu izgatavošanas tehnoloģija

Darbā pētīto keramikas paraugu izgatavošanas shēma redzama 1. attēlā. Blakus pamatprocesam norādīts, kā nekvalitatīvs produkts tiek atgriezts ražošanā (reciklēšana).

Kā pamatizejvielas izmantots – TiO_2 (I) anatāza pulveris (*HOMBITAN LW-S, Sachtleben Chemie GmbH*, Vācija, vidējais daļiņu izmērs 300 nm), reciklētais TiO_2 (II) rutila pulveris (<125 μm), destilēts ūdens, piedevas – eļļa (*PRODUKT KP 5144, Zschimmer & Schwarz GmbH*) un saistviela (*Zusoplast C93, Zschimmer & Schwarz GmbH*).

Ekstrūzijas masas iegūšanai vispirms sagatavots šlikeris (daļa TiO_2 pulvera, ūdens un piedevas) propellermaisītājā (*Dispermat® CA 40*), kas ieliets maisītājā/mīcītājā (*AMK III U 8/IV*), pievienots atlikušais TiO_2 pulveris, rezultātā iegūst homogēnu masu, kura nogatavināta vismaz 72 h pirms formēšanas. Nogatavināšanas laikā turpinās mitruma satura izlīdzināšanās visas masas tilpumā.

Pēc masas nogatavināšanas noteikts tās plastiskums ar penetrometru (*AFG 100N*). Masas plastiskums izteikts, kā penetrometra sensora iespiešanās pretestība masā uz laukuma vienību (mN/mm^2).

Masas formēšana veikta ar ekstrūderi (*DORST V 10 SpHV*), izmantojot apaļā šķērsriezuma uzgali ($\varnothing 13$ mm) cilindriskas formas stienīšu iegūšanai.

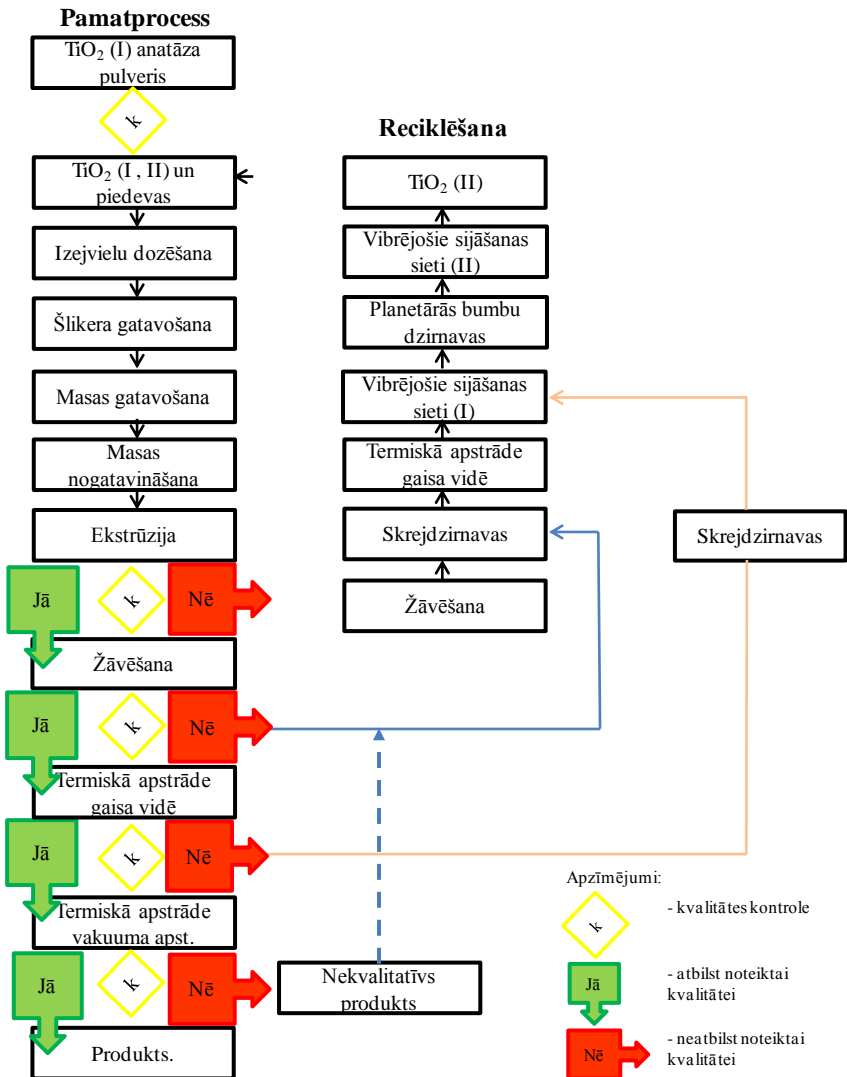
Pēc ekstrūzijas paraugi novietoti žāvēšanai atsevišķā telpā. Mitruma saturs paraugiem noteikts ik pēc 24 h līdz iestājas mitruma līdzsvars. Pēc žāvēšanas paraugiem noteikts relatīvais blīvums un sarukums.

Termiskās apstrādes režīmu (maksimālo temperatūru, temperatūras celšanas ātrumu, izturēšanas laiku) izstrāde ekstrudātiem veikta saskaņā gan ar literatūras datiem, gan veicot pētījumus ar diferenciāļtermisko analizātoru (DTA) *BAHR Thermoanalyse DTA 703* (piedevu izdegšanas intervāla noteikšana), gan ar augsttemperatūras mikroskopu (ATM) *EMO-1750/30-K* (saķepšanas intervāla noteikšanai), gan ar rentgenstaru difraktometru (XRD) *PANalytical X'Pert PRO* un *Rigaku SmartLab* ar monohromatoru (TiO_2 modifikāciju un kristāliskā režģa izmaiņām).

Paraugu termiskā apstrāde veikta mufelkrāsnī *Nabertherm LH 15/14* gaisa vidē un vakuumkrāsnī *CTB - 2.4.2/15 H3* ($6,6 \cdot 10^{-3}$ Pa). Pēc termiskās apstrādes noteikts TiO_2 un TiO_{2-x} keramikas relatīvais blīvums, porainība, sarukums, mehāniskās īpašības (trīs punktu liece), kā arī pētīta mikrostruktūra ar lauka emisijas skenējošo elektronu mikroskopu (SEM) *Tescan Mira/LMU*. Papildus TiO_{2-x} keramikas paraugiem noteikta elektriskā pretestība un pētītas termoelektriskās īpašības.

TiO_2 un TiO_{2-x} keramikas fāžu un struktūras pētījumi veikti ar rentgenstaru difraktometru *Rigaku SmartLab* ar monohromatoru, ar Furjē transformācijas infrasarkanā spektrometru (FTIR) *Varian 800* un Raman spektrometru *Renishaw inVia micro-Raman*.

Pēc ekstrūzijas, žāvēšanas un termiskās apstrādes gaisa vidē un vakuuma apstākļos vizuāli novērtēta paraugu kvalitāte, paraugiem jābūt bez redzamiem defektiem, t.i., bez deformācijām, plaisām un porām. Nekvalitatīvos paraugus samāļ skrejdzirnavās un bumbu dzirnavās, pēc tam pulveri izsijā, iegūtā TiO_2 rutila (TiO_2R) pulvera daļiņu izmērs $< 125 \mu\text{m}$. Reciklēto TiO_2R pulveri izmanto kā piedevu atsevišķu ekstrūzijas masu pagatavošanai.



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

Izstrādājot keramikas masas sastāvus, ņemti vērā sekojoši kritēriji: 1) masai plastiski jāplūst pie noteikta spiediena ekstrūzijas laikā, veidojot noteiktas formas izstrādājumu; 2) pēc ekstrūzijas izstrādājumam jāsaglabā piešķirtā forma. 1. tabulā redzamas četras sērijas, kā sagatavoti dažādu masu sastāvi. Katra nākamā sērija eksperimentāli sagatavota, izvērtējot iepriekšējās sērijas rezultātus (masas plastiskumu, spiedienu ekstrūdera galvā ekstrūzijas laikā, ekstrudātu vizuālo izskatu un relatīvo blīvumu pēc žūšanas).

1. tabula

Ekstrūzijas masu eksperimentālie sastāvi

Eļļa, masas %	Saišt., masas %	H ₂ O, masas %	TiO ₂ R, masas %	TiO ₂ , masas %	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		
1.6	1.35	23.1			73.95														
1.6	1.35	21.6			75.45														
1.6	1.35	21.2			75.85														
1.6	1.35	20.9			76.15														
1.6	1.25	20.9			76.25														
1.6	1.1	20.9			76.4														
1.6	0.2	20.9			77.3														
1.6	0.2	19.6			78.6														
1.6	0.2	19.0			79.2														
1.6	0.2	18.5			79.7														
1.6	0.2	20	6.95		71.25														
1.6	0.2	19	15.32		63.88														
1.6	0.2	15	41.75		41.45														

EKSPERIMENTĀLIE REZULTĀTI UN TO APKOPOJUMS

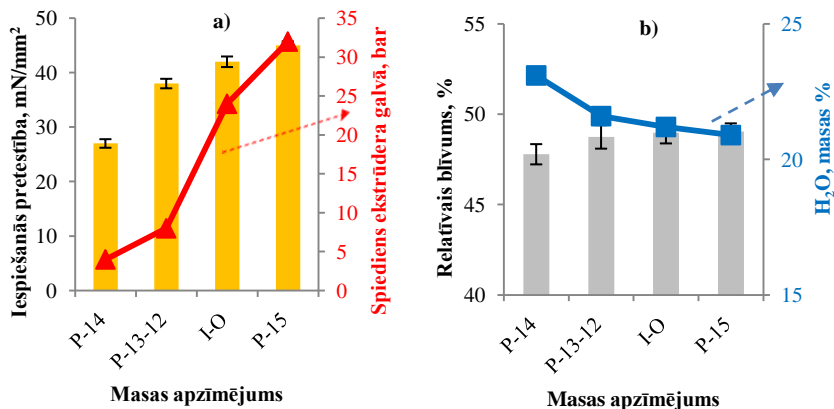
Ekstrūzijas masu un ekstrudēto paraugu raksturošana

Kvalitatīvu keramisko paraugu iegūšanai, jāveido masa ar mazāku piedevu dzudzumu, lai piedevu termiskās sadalīšanās laikā materiālā neveidotos nevēlami defekti.

1. sērijai mainīta TiO_2 un ūdens attiecība. TiO_2 pulvera daļa samazināta (no 76.15 līdz 73.95 masas %) un palielināta ūdens daļa (no 20.9 līdz 23.1 masas %).

2. (a) attēlā redzams, ka ūdens samazināšana ietekmējusi masas plastiskumu - masa kļuvusi viskozāka (penetrometra sensora iespiešanās pretestība palielinās no 27 līdz 45 mN/mm^2), līdz ar to novērots, ka tas būtiski ietekmē spiedienu ekstrūdera galvā. Masai P-13-12 un P-14 ekstrūzijas laikā (pie ekstrūdera galvas) novērota masas šķidrās fāzes atdalīšanās.

Rezultātā 2. (b) attēlā redzams, ka līdz ar ūdens daudzuma samazināšanu masā (attiecībā pret TiO_2 pulveri), iespējams iegūt 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 %.



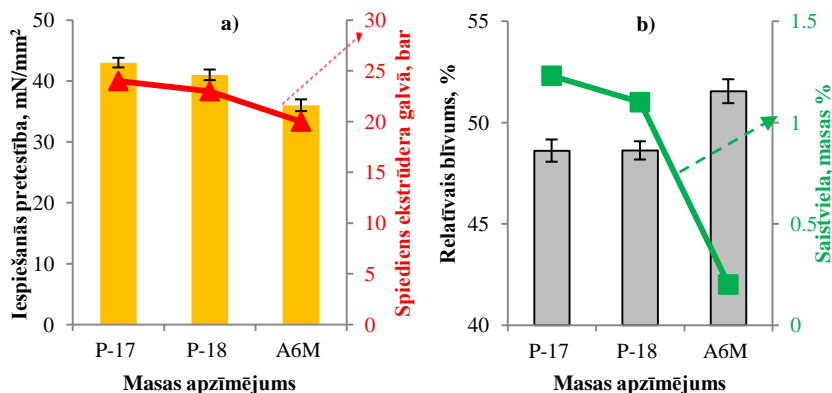
2. att. 1. sērija: masas plastiskuma, spiediena ekstrūdera galvā (a) un paraugu relatīvais blīvums atkarībā no pievienotā H_2O daudzuma

2. sērijai mainīta TiO_2 un saistvielas attiecība. Palielināta TiO_2 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 rezultātus.

3. (a) attēlā redzams, ka saistvielas samazināšana ietekmējusi masas plastiskumu - masa kļuvusi plastiskāka (penetrometra sensora iespiešanās

pretestība samazinājusies no 43 līdz 36 mN/mm²), līdz ar to arī spiediens ekstrūdera galvā samazinās, jo masa vieglāk pārvietojas ekstrūderī, bet šajā gadījumā izmaiņas nav tik būtiskas kā 1. sērijā.

3. (b) attēlā redzams, ka līdz ar saistvielas satura samazināšanu masā (attiecībā pret TiO₂ pulveri), iegūstam 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 %.



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

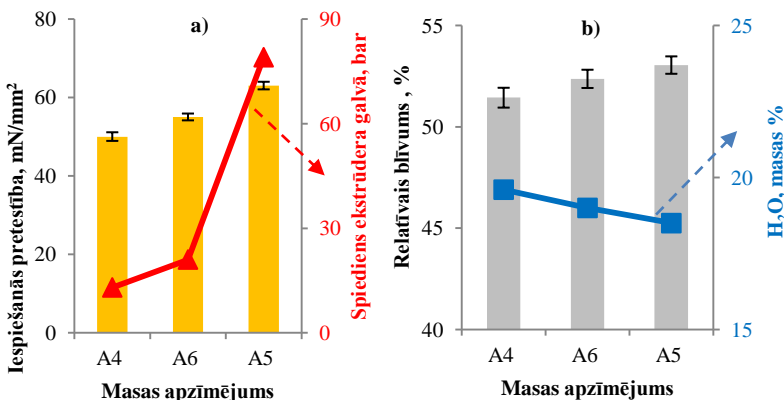
Minimāla (0.2 masas %) saistvielas izmantošana sekmē ne tikai ekstrūzijas procesu, paraugu sablīvēšanos un formas stabilitāti pēc ekstrūzijas, bet arī termiskās apstrādes laikā apkārtējā vidē nemonā tik daudz CO₂ izmeši kā iepriekšējos eksperimentos, kur izmantotās saistvielas daudzums bija pat 6 reizes vairāk.

3. sērijā, izvērtējot iepriekšējo sēriju, saistviela veido 0.2 masas %, un atkārtoti mainīta TiO₂ un ūdens attiecība. Ūdens saturs samazināts no 20.9 līdz 18.5 masas %.

4. (a) attēlā redzams, ka H₂O samazināšana būtiski ietekmējusi masas plastiskumu, salīdzinot ar iepriekšējiem eksperimentiem, - masa kļuvusi mazāk plastiska (penetrometra sensora iespējamās 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 aprgrūtināja ekstrūzijas procesu.

4. (b) attēlā redzams, ka ūdens samazināšana ietekmē relatīvā blīvuma palielināšanos. Salīdzinot ar 2. sēriju lielāko relatīvā blīvuma rādītāju (51.54%),

šajā eksperimentā iegūti vēl par 2% blīvāki paraugi (A5). Bet šajā sērijā A5 masai ekstrūzijas procesu apgrūtināja tās salīdzinoši mazais plastiskums, kas saistīts ar ūdens daudzumu masā. Tā rezultātā ekstrudāti ekstrūzijas laikā deformējās - veidojās plaisas un izliekumi.

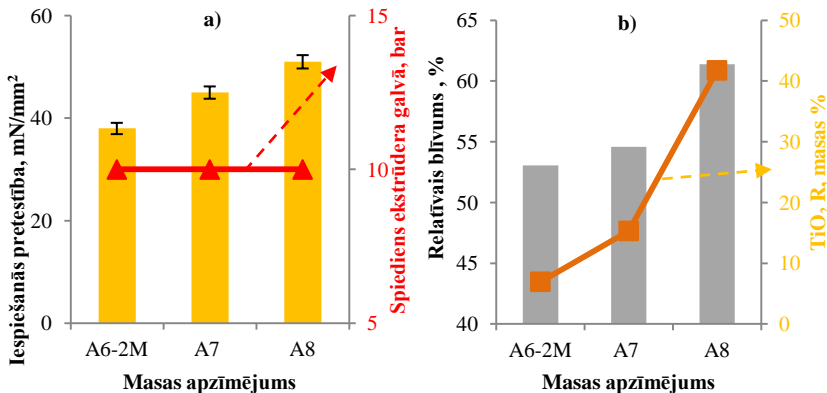


4. att. 3. sērija: masas plastiskums, spiediens ekstrūdera galvā (a) un paraugu relatīvais blīvums (b) atkarībā no pievienotā H₂O daudzuma

Ar augstāko blīvumu iegūti ekstrudāti, kuri izgatavoti no masām A6M un A6, kuru sagatavošanai izmantots TiO₂ anatāza pulveris 77.3-79.3 masas %, ūdens 19-20.9 masas %, saistviela 0.2 masas % un eļļa 1.6 masas %. Iepriekšminētajiem ekstrudātiem TiO₂ anatāza pulveru daļiņu pakojums pārsniedz 50 tilpuma procentus. Kā atzīmē literatūras avots [1], piemēram, sfērisku daļiņu kubiskam pakojuma veidam ir 52.36 tilpuma procenti.

4. sērijai mainītas TiO₂ anatāza un TiO₂R masas daļas attiecība, līdz ar to mainās H₂O daudzums, jo noteicošais šajā gadījumā ir TiO₂R daļiņas, kuras ir lielākas un jau saķepušas. 5. (a) attēlā redzams, ka TiO₂R pievienošana nav būtiski ietekmējusi masas plastiskumu, salīdzinot ar iepriekšējiem eksperimentiem (penetrometra sensora iespīšanās pretestība palielinās no 38 līdz 51 mN/mm²), bet spiediens ir 10 bar. Var secināt, ka TiO₂R pievienošana nodrošina labu masas plūstamību ekstrūdera iekšienē, neskatoties uz to, ka ūdens saturs ir samazināts no 19 līdz 15 masas %.

5. (b) attēlā redzams, ka līdz ar TiO₂R pievienošanu varam iegūt paraugus ar lielāku relatīvo blīvumu (53.05%) nekā iepriekšējos eksperimentos (izņemot A5 masu). Ja TiO₂R saturu palielina vēl divas reizes, tad blīvums pieaug vēl par 1.5% (A7). Savukārt, ja TiO₂R un TiO₂ anatāzs ir gandrīz vienādās masas % attiecībās, tad relatīvais blīvums jau sasniedz 61.38 % (A8).



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

Žūšanas laikā ekstrudātos, kuri iegūti no masas A8, veidojas plaisas. Iespējams, nav notikusi pietiekama anatāza un rutila fāzes daļiņu „saistīšanās” (nepietiekams saistvielas daudzums).

Izvērtējot visas eksperimentālās sērijas, secināts, ka perspektīvākie masu sastāvi ekstrūzijas procesam ir A6M un A6 (TiO₂ anatāzs pamatsastāvā), kā arī A6-2M un A7 (pievienots reciklēts TiO₂ rutila pulveris).

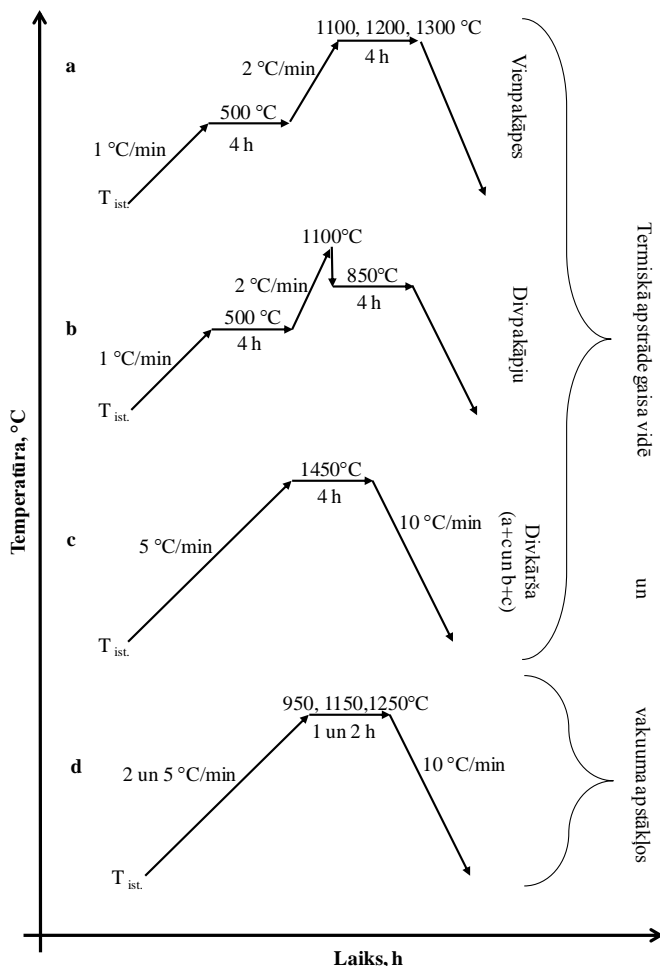
Pētot **paraugu žūšanas dinamiku**, noteikts, ka ekstrūzijas laikā vakuumkamerā ekstrudāts jau zaudējis 0.7-2.05 % mitruma, kas ir 4 -10 % no sākotnējā masai pievienotā H₂O daudzuma. Mitruma līdzsvars (0.20 %) iestājas pēc 5-8 diennaktīm atkarībā no ekstrūzijas masas sastāva. **Sarukums** paraugiem pēc žūšanas ir aptuveni 1.5 %.

Izžāvētu ekstrudātu **termiskās apstrādes režīmi** izstrādāti, pamatojoties uz DTA, ATM un XRD rezultātu izvērtējuma. Izmantojot **DTA**, novērots, ka piedevu sadalīšanās notiek temperatūras intervālā 200-450 °C (eksotermisks process), eksotermiskais efekts palielinās pieaugot piedevu daudzumam masā.

Pēc **ATM** rezultātiem, secināts, ka temperatūrā līdz 900 °C TiO₂ paraugi lineāri izplešas, kam seko straujš sarukums līdz 1100 °C (5-7.5 % uz 100 grādiem). Vienlaicīgi ar saķepšanas procesu notiek arī fāžu transformācija no anatāza uz rutilu (ko apstiprina arī XRD pētījumi) un graudu augšana (SEM). Lineārais sarukums šajā posmā ir aptuveni 10-13 %. Paaugstinoties temperatūrai līdz ~1300 °C sarukuma process palēninās (1-2.5 % uz 100 grādiem), kas saistīts ar mikrostrukturāras veidošanos.

XRD apstiprina, ka TiO₂ modifikāciju maiņa no anatāza uz rutilu pilnībā notiek līdz 1100 °C temperatūrai.

Apkopojot ar DTA, ATM un XRD iegūtos rezultātus un izvērtējot literatūrā atrodamo informāciju, izvēlēti sekojoši termiskās apstrādes režīmi – ar attiecīgiem parametriem (karsēšanas ātrums, izturēšanas temperatūra un laiks), kuri ir redzami 6. attēlā.



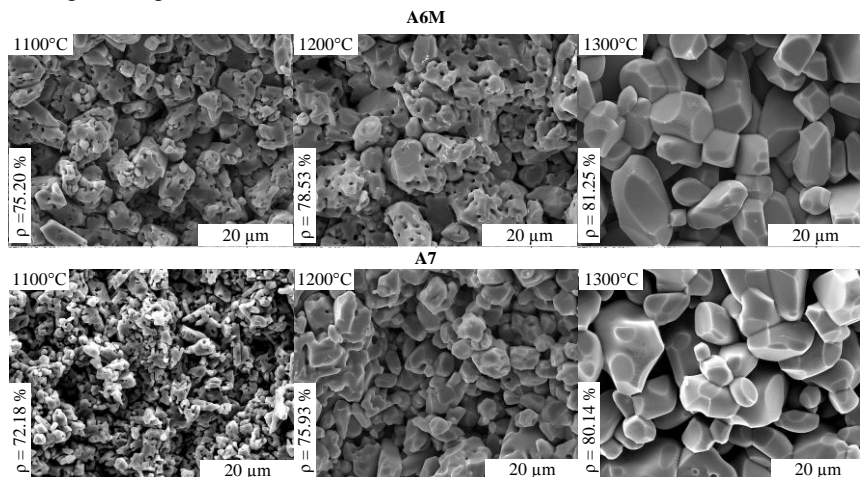
6. att. Termiskās apstrādes režīmi gaisa vidē un vakuumā

Pēc paraugu ekstrūzijas un žāvēšanas izvērtēta to kvalitāte pēc tehnoloģiskajiem parametriem, kā arī tie novērtēti vizuāli. Tā kā visas masas netika atzītas par kvalitatīvām, termiskā apstrāde veikta A6M un A6

ekstrudātiem (kuru pamatsastāvā ir anatāza pulveris), lai novērtētu masas sastāva ietekmi uz keramikas īpašībām pēc apdedzināšanas un A6-2M, A7 un A8 ekstrudātiem, lai izvērtētu reciklētā rutila pulvera ietekmi uz keramikas paraugu īpašībām. Pēc termiskās apstrādes gaisa vidē un vakuuma apstākļos elektriskā pretestība un termoelektriskās īpašības pētītas A6 un A7 keramikas paraugiem.

Termiskās apstrādes ietekme uz TiO₂ keramikas mikrostruktūru

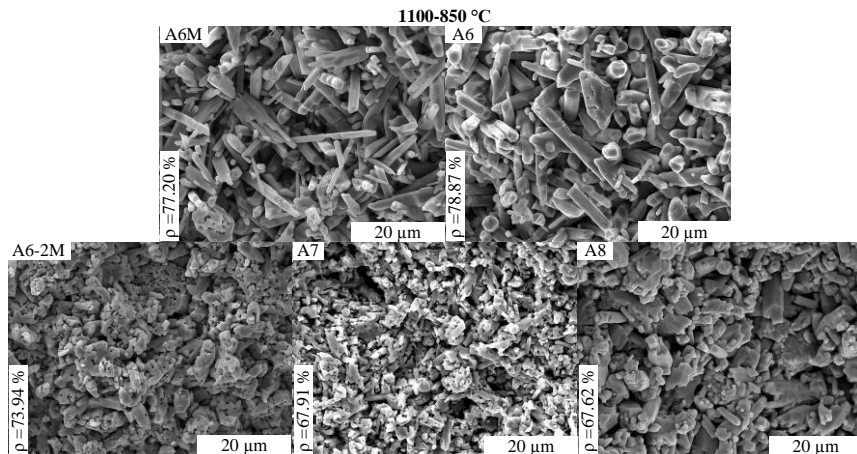
Izvērtējot TiO₂ keramikas šķēsgriezuma lūzumu SEM mikrofotogrāfijas (7. att.), pēc **vienpakāpes termiskās apstrādes** A6M keramikas paraugiem redzams, ka 1100 un 1200 °C temperatūrā mikrostruktūra ir neviendabīga, jo nav izveidojušies graudi ar noteiktu robežvirsmu. Novērojama bimodāla porainība – graudos un starp graudiem. Izolētās poras ir aptuveni 0.5-2.0 μm lielas. Savukārt A7 keramikas paraugiem 1100 °C novērojama ļoti sīkgraudaina mikrostruktūra. 1300 °C abām paraugu sērijām ir izveidojušies 7-20 μm lieli graudi un būtiskas atšķirības nav novērojamas. A6M keramikas paraugiem relatīvais blīvums pēc vienpakāpes termiskajā apstrādē ir par dažiem procentiem lielāks nekā A7 keramikas paraugiem, kas saistīts ar TiO₂ rutila fāzes pulvera pievienošanu.



7. att. A6M un A7 keramikas paraugu lūzuma SEM mikrofotogrāfijas pēc vienpakāpes termiskās apstrādes 1100, 1200 un 1300 °C

Aplūkojot TiO₂ keramikas lūzumu virsmu pēc **divpakāpju termiskās apstrādes 1100-850 °C** (8. att.), redzams, ka A6M un A6 paraugu sērijai izveidojusies mikrostruktūra ar garenas formas graudiem. Graudu platuma un garuma attiecība aptuveni 1:20. Pārējiem paraugiem šādu graudu veidošanās

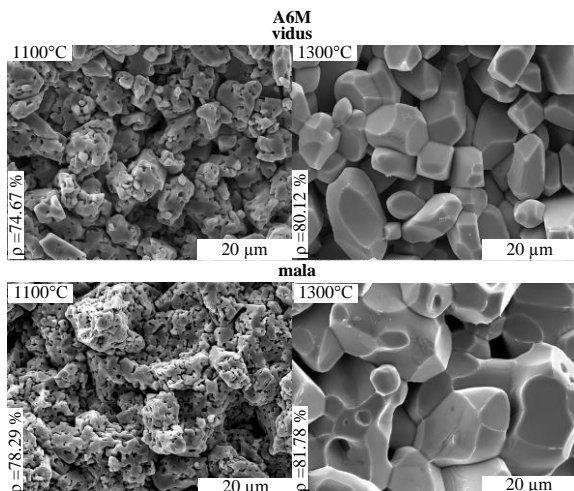
nav novērojama, visticamāk, ka šo procesu traucējusi TiO_2 rutila fāzes pievienošana. Šiem paraugiem mikrostruktūra izveidojusies ļoti līdzīga kā pēc vienkāpes termiskās apstrādes. Pēc divpakāpju termiskās apstrādes iegūti par 1-3 % blīvāki keramiskie paraugi nekā pēc vienkāpes termiskās apstrādes.



8. att. SEM mikrofotogrāfijas paraugiem pēc divpakāpju termiskās apstrādes (b režīms 6. att.)

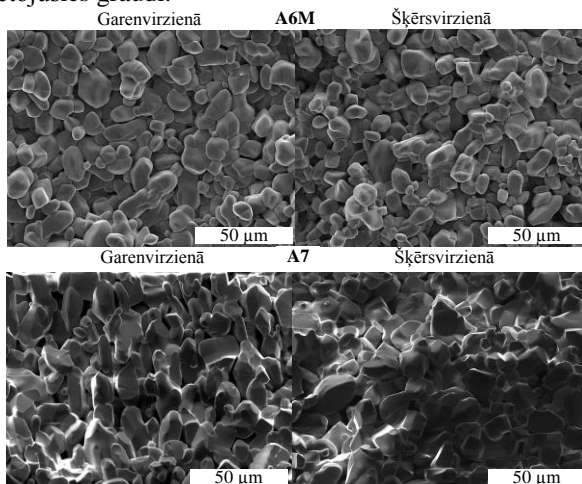
Sērijas A6M un A7 paraugiem, kuri pēc termiskās apstrādes vienkāpes (a režīms 6. att. (1100 °C)), un divpakāpju (b režīms 6. att.) režīmā papildus termiski apstrādāti 1450 °C temperatūrā (c režīms 6. att.), mikrostruktūra būtiski neatšķiras - abos gadījumos izveidojušies 20-50 μm lieli graudi, un keramikas lūzums bijis gan pa graudu robežām, gan graudu tilpumu. Paraugu relatīvais blīvums pēc šīs papildus termiskās apstrādes ir robežās no 82 līdz 89 %.

SEM mikrofotogrāfijās novērojama A6M paraugu **nehomogenitāte šķēsgriezumā** pēc termiskās apstrādes gaisā vidē 1100 °C. Aptuveni 2 mm no cilindriskā parauga malām izveidojusies blīvāka, smalkgraudaināka struktūra nekā vidū (9. att.). Šādas mikrostruktūras veidošanās pie termiskās apstrādes varētu būt saistīta ar termiskās apstrādes režīmu un paraugu izgatavošanas procesu - ekstrūziju, jo, iespējams, paraugu malās daļiņas ciešāk sablīvējas. Tā kā vidū daļiņas „brīvāk” izkārtojas, tad temperatūras ietekmē ir vairāk telpas pārvietoties, tā izveidojot lielākus graudus, nekā parauga malā. Savukārt pēc termiskās apstrādes 1300 °C (vai augstākās temperatūrās) mikrostruktūra ir izveidojusies vienmērīga visā parauga šķēsgriezumā.



9. att. SEM mikrofotogrāfijas A6M paraugu vidum un malai pēc vienkāpēs termiskās apstrādes 1100 un 1300 °C

Salīdzinot mikrostruktūru A6 keramikas paraugiem garenvirzienā un šķērs griezumā pēc termiskās apstrādes 1300 °C gaisā vidē (10. att.), novēroti haotiski izvietojušies graudi.



10. att. Sastāva A6M un A7 keramikas paraugu mikrofotogrāfijas (garenvirzienā un šķērs griezumā) pēc termiskās apstrādes gaisā vidē 1300 °C

Savukārt A7 keramikas paraugiem, kuriem masas sastāvā pievienots TiO₂R (15.32 %), pēc termiskās apstrādes 1300 °C novērojama **mikrostrukturās teksturēšanās garenvirzienā** (ekstrūzijas virzienā). Šāda tendence novērota arī pārējām keramikas paraugu sērijām, kuru masas saturēja rutila fāzes TiO₂ pulveris.

Termiskās apstrādes ietekme uz mehāniskajām īpašībām

Trīs punktu lieces stiprības rezultāti TiO₂ keramikas paraugu sērijām pēc termiskās apstrādes gaisa vidē 1100 °C redzami 11. attēlā. Paraugu sērijām A6M un A6, kuru sastāvā pamatā ir tikai anatāzs, nav novērojamas būtiskas atšķirības lieces stiprībā (aptuveni 22 MPa). Kā arī keramikas paraugu sērijai A6-2M (kuras sastāvā pievienots 6.95 % TiO₂R) ir līdzīga lieces stiprība (~25 MPa). Savukārt keramikas paraugu sērijām A7 un A8, kurām pievienots reciklēts rutila pulveris, novērojama būtiska stiprības samazināšanās līdz ar TiO₂R satura palielināšanu (A7-15.32 %, A8-41.75 %). Tāpat 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 0.2 %. Pārējām paraugu sērijām, līdz ar TiO₂R satura palielināšanu elastības modulis samazinās no 17 līdz 5 GPa, bet deformācija no 0.2 līdz 0.1 %.

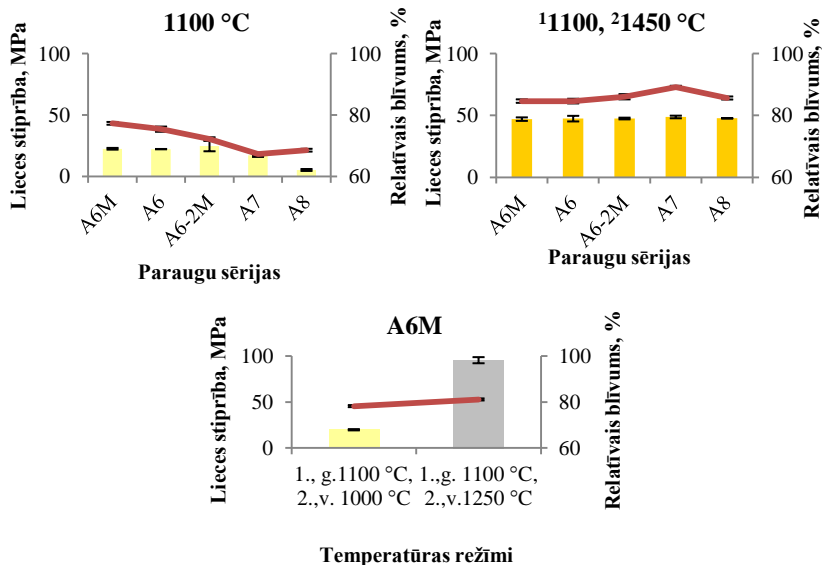
Pēc divkāršās termiskās apstrādes gaisa vidē (1100 un 1450 °C) visu testēto TiO₂ keramikas paraugu lieces stiprība ir 47 līdz 49 MPa. Tāpat novērots, ka paraugu relatīvais blīvums starp dažādām paraugu sērijām nav izteikti atšķirīgs, Tas norāda, ka termiskās apstrādes temperatūra 1450 °C ir bijusi pietiekami, lai arī paraugi, kuru sastāvā pievienots rutils, saņemtu pilnvērtīgi.

Elastības modulis pēc divkāršās termiskās apstrādes gaisa vidē atrodas robežās no 20 līdz 28 GPa, bet deformācija - 0.2 %.

Tāpat pētīta lieces stiprība A6M paraugu sērijai, kuri termiski apstrādāti gaisa vidē 1100 °C temperatūrā ar sekojošu termisko apstrādi vakuumā 1000 vai 1250 °C. Novērots, ka termiskā apstrāde vakuumā 1000 °C, neietekmē lieces stiprību, un tā saglabājas ap 20 MPa salīdzinot ar paraugiem, kuri termiski apstrādāti tikai gaisa vidē. Pēc termiskās apstrādes vakuumā 1250 °C attiecīgo paraugu lieces stiprība ir pieaugusi gandrīz četras reizes, relatīvajam blīvumam paaugstinoties tikai par aptuveni 3%.

A6M paraugu sērijas relatīvais blīvums pēc divkāršās termiskās apstrādes ir lielāks (84.64 %) nekā pēc papildus termiskās apstrādes vakuumā 1250 °C (81.13 %), bet vakuumā apstrādātam keramikas paraugam lieces stiprības rādītāji ir vairāk nekā divas reizes lielāki nekā pēc papildus termiskās apstrādes gaisa vidē.

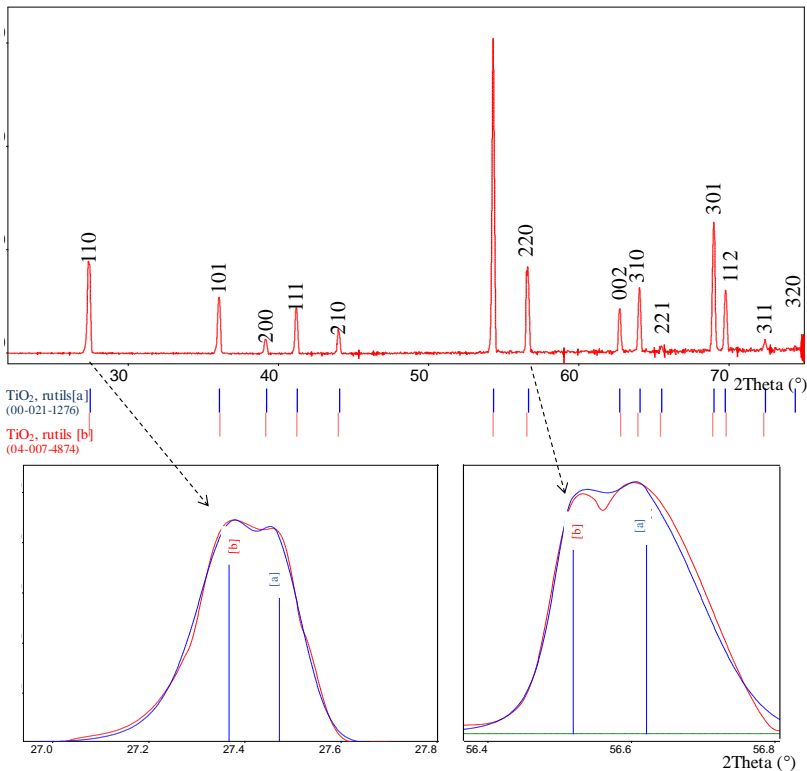
Elastības modulis pēc papildus termiskās apstrādes vakuumā 1000 °C ir aptuveni 21 GPa, bet deformācija – 0.2 %, savukārt pēc papildus termiskās apstrādes vakuumā 1250 °C elastības modulis ir 26 GPa, bet deformācija 0.3 %.



11. att. Lieces stiprība un relatīvais blīvums TiO₂ keramikas paraugiem pēc vienpakāpes termiskās apstrādes 1100 °C, pēc divpakāpju ¹1100, ²1450 °C un A6M sērijai pēc papildus vakuumpastrādes 1000 un 1250 °C

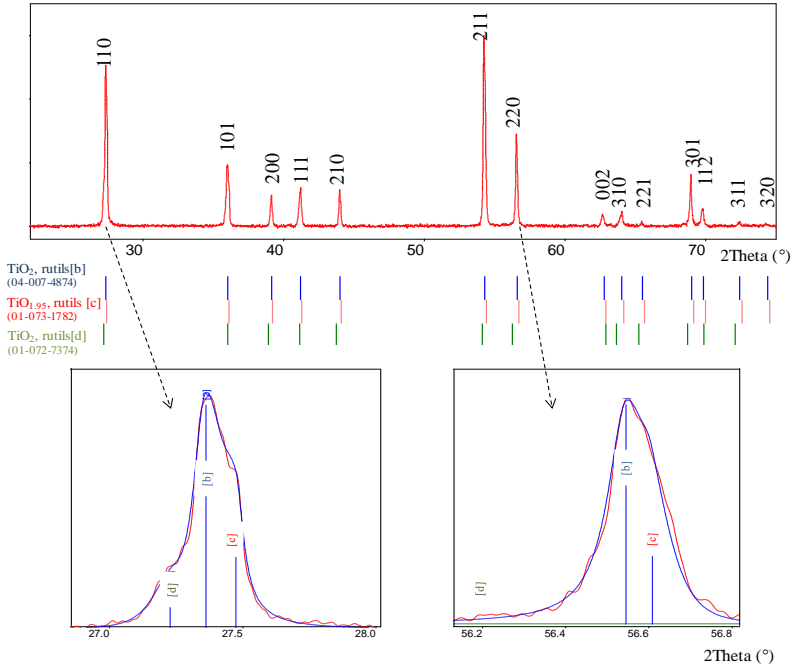
Fāžu sastāva un struktūras analīze

Pēc papildus difrakcijas maksimumu pētījumiem *Rigaku SmartLab* ar monohromatoru noteikts, ka TiO₂ keramikas paraugiem **pēc termiskās apstrādes gaisā vidē 1100 °C** ir rutila fāze (12. att.). Atsevišķi izdalot difrakcijas maksimumu profilus, piemēram, (110) un (220), redzam, ka paraugs sastāv no divām TiO₂ 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, piemēram, skābekļa vakanču rašanos un līdz ar to nestehiometriskā sastāva TiO_{2-x} veidošanos.



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

TiO₂ keramikas paraugiem, kuri termiski apstrādāti gaisā augstākās temperatūrās (1200-1400 °C) un **vakuumā 1250 °C**, difraktogramma (13. 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 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$.

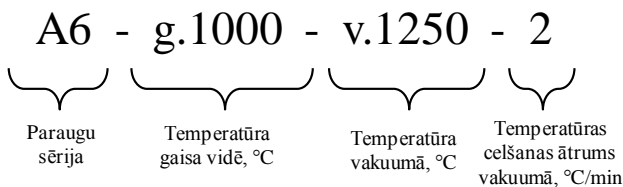


13. att. XRD difraktogramma un divi atsevišķi maksimumu profili (110) un (220) A6 keramikas paraugam pēc termiskās apstrādes gaisā vidē un papildus termiskās apstrādes vakuuma apstākļos

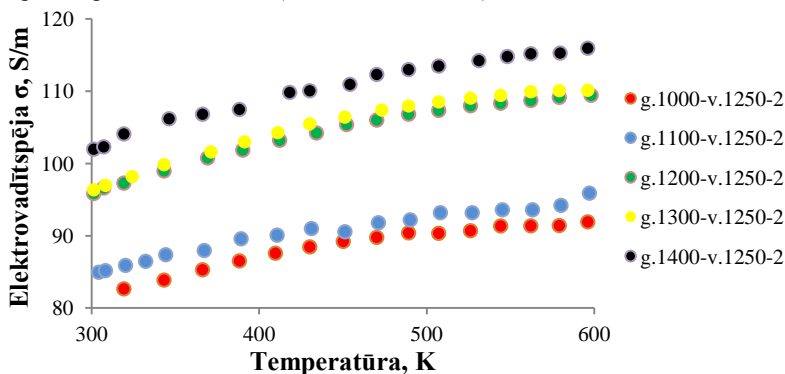
TiO₂ keramikas paraugu elektriskās un termoelektriskās īpašības

Visi keramikas paraugi (pēc saķepināšanas gaisā vidē un papildus termiskās apstrādes vakuuma apstākļos), kuriem mērīts Zēbeka efekts, uzrāda n-tipa vadāmību, ko novērojuši arī citi zinātnieki, pētot termoelektriskās īpašības „viegli” reducētā TiO₂ [2, 3, 4].

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



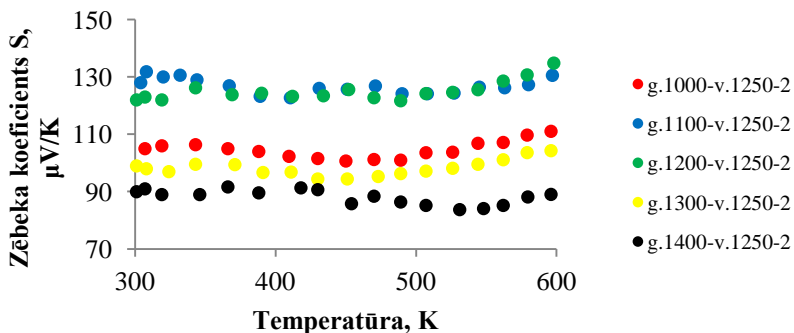
14. attēlā redzama 1. paraugu sērijas elektrovadītspēja atkarībā no temperatūras. Novērojama sakarība, ka, pieaugot termiskās apstrādes temperatūrai gaisa vidē, kādā paraugi pirms termiskās apstrādes vakuumā tika saķepināti, to elektrovadītspēja palielinās. Iespējams, šajā gadījumā vadīšanu galvenokārt nodrošina defekti graudu tilpumā, ko izraisa skābekļa vakanču veidošanās TiO_2 kristālrežģī un Ti^{4+} reducēšanās uz Ti^{3+} vakuumpastrādes laikā. Visaugstāko elektrovadītspēju temperatūru intervālā no 300 līdz 600 K uzrāda paraugs A6-g.1400-v.1250-2 (~100 līdz 115 S/m).



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

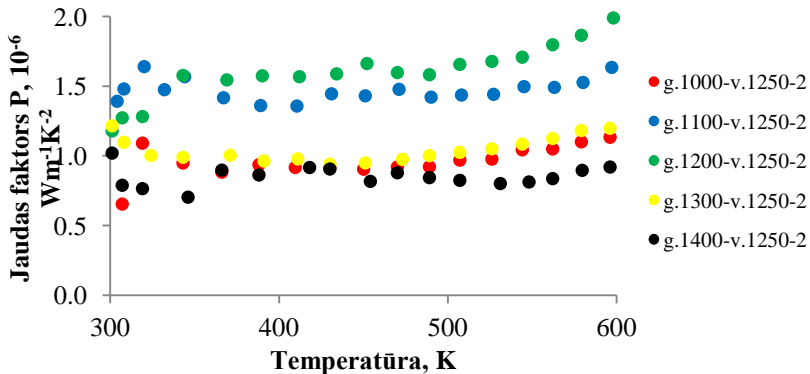
Konstruējot Arēnīusa diagrammu (*Arrhenius plot*), noteikta paraugu elektrovadītspējas aktivācijas enerģija. Visiem 1. sērijas paraugiem aktivācijas enerģija ir robežās no 0.0053 līdz 0.0074 eV un raksturīgs vakanču vadītspējas mehānisms.

Tā kā Zēbeka koeficienta vērtība ir atkarīga no lādiņnesēju koncentrācijas (Zēbeka koeficients pieaug, samazinoties lādiņnesēju koncentrācijai [5]), tad augstākās Zēbeka koeficienta vērtības (15. att.) uzrāda paraugi, kuru elektrovadītspēja ir zemāka (14. 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 $\mu\text{V/K}$).



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

16. 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 ($0.7-0.9 \cdot 10^{-6} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$).

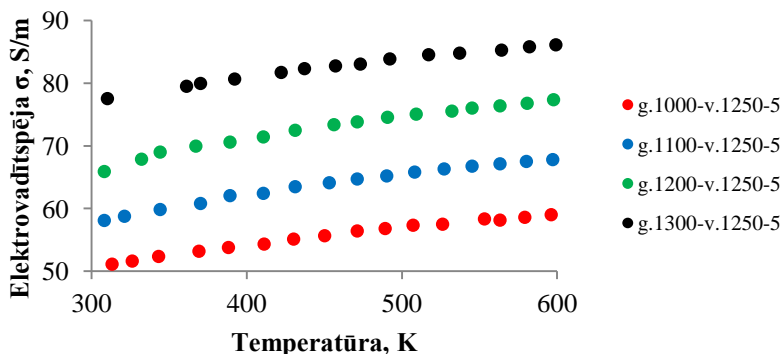


16. att. Sastāva A6 keramikas paraugu termoelektriskais jaudas faktors atkarībā no temperatūras

2. paraugu sērijai, kura 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.

17. attēlā redzama 2. paraugu sērijas elektrovadītspēja atkarībā no temperatūras. Labāko elektrovadītspēju uzrāda paraugs A6-g.1300-v.1250-5,

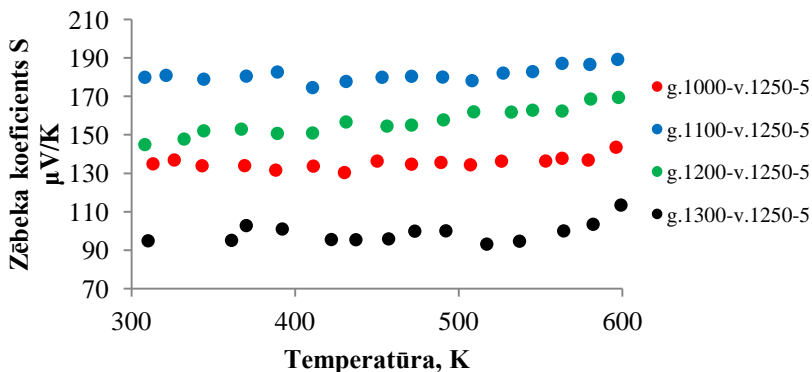
t.i., 78-85 S/m, taču caurmērā visi paraugi uzrāda par ~20-25% zemāku elektrovadītspēju nekā 1. paraugu sērijā. Iespējams, tas varētu būt saistīts ar kopējo termiskās apstrādes laiku vakuuma apstākļos, kas 1. sērijas paraugiem ar lēnāku karsēšanas ātrumu ir ilgāka. Līdz ar to, ilgāk karsēto paraugu tilpumā 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 [2]. 1. paraugu sērija vakuuma apstākļos kopumā atradās divas reizes ilgāk, kas, iespējams, arī radīja lielāku defektu skaitu graudu robežās.



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

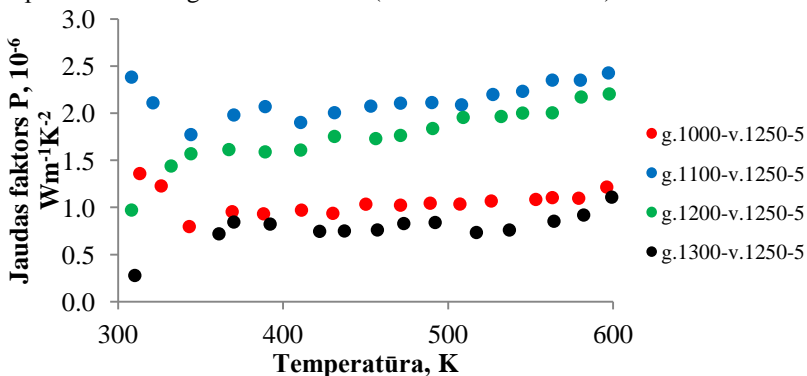
Konstruējot Arēniusa diagrammu, secināts, ka arī 2. sērijas paraugiem novērojama tikai vakanču vadītspēja attiecīgajā temperatūru intervālā. Aprēķinātā aktivācijas enerģija visiem 2. sērijas paraugiem, salīdzinot ar 1. paraugu sēriju ir mazliet lielāka, t.i., 0.0059-0.0086 eV.

Augstākās Zēbeka koeficienta vērtības starp 2. sērijas paraugiem (18. att.), piemīt paraugam A6-g.1100-v.1250-5 (170-190 $\mu\text{V/K}$), bet zemākās paraugam A6-g.1300-v.1250-5 (90-120 $\mu\text{V/K}$). 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.



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

19. 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 ($1.8\text{-}2.5 \cdot 10^{-6} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$), savukārt zemākais - paraugam, kas gaisā vidē termiski apstrādāts pie augstākās temperatūras - A6-g.1300-v.1250-5 ($0.7\text{-}1.0 \cdot 10^{-6} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$).

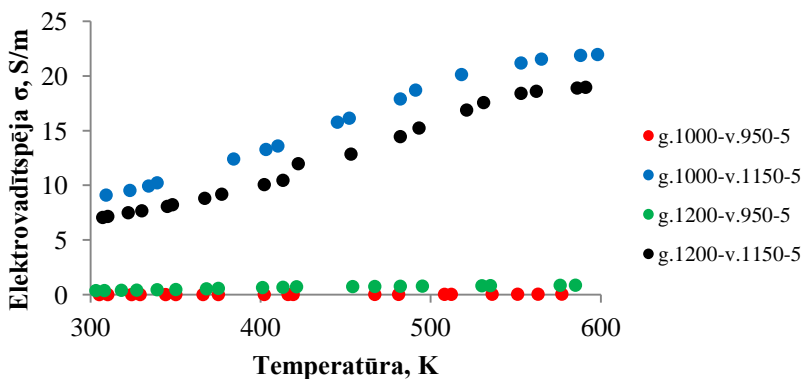


19. att. Sastāva A6 keramikas paraugu jaudas faktors atkarībā temperatūras

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

vakuumā termiskās apstrādes laikā 5 °C/min. Turpmāk pieraksts sekojošs, piemēram, A7-g.1000-v.950-5... A7-g.1200-v.1150-5.

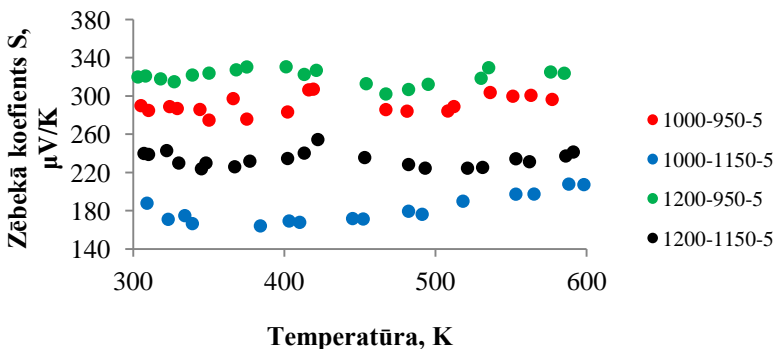
No vakuuma termiskās apstrādes temperatūras galvenokārt ir atkarīgs ģenerēto defektu skaits (skābekļa vakances, Ti^{3+} joni, u.c.) TiO_2 kristālrežģī un līdz ar to tā elektrovadītspēja. Tā kā 3. paraugu sērija vakuuma apstākļos termiski apstrādāta zemākā temperatūrā (950 vai 1150 °C) nekā 1. un 2. sērijas paraugi (1250 °C), 3. paraugu sērijas elektrovadītspēja ir zemāka (20. att.). Tāpat 3. sērijas paraugi, kuri termiski apstrādāti vakuumā 1150 °C, uzrāda augstāku elektrovadītspēju nekā paraugi, kuri vakuuma apstākļos 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.



20. att. Sastāva A7 keramikas paraugu elektrovadītspēja atkarībā temperatūras

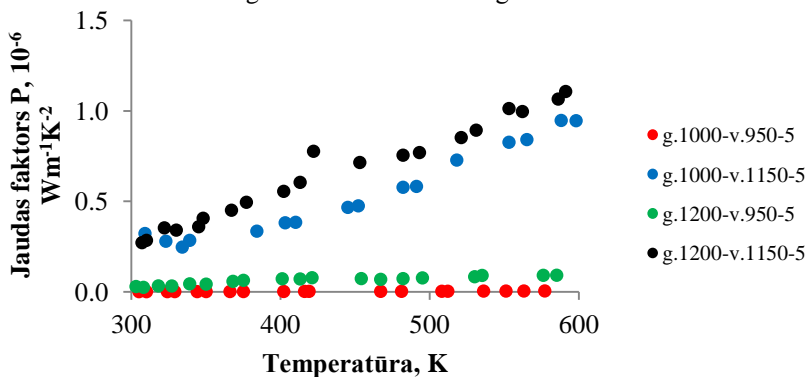
Konstruējot Arēniusa diagrammu 3. sērijas paraugiem, konstatēts, ka zemo temperatūru reģionā dominē vakancu vadītspējas mehānisms, kamēr augsto augstāko temperatūru reģionā pašvadāmības mehānisms. Grafiku var iedalīt divos reģionos, pirmajā (pie zemākām temperatūrām) aktivācijas enerģija ir 0,033-53 eV (atkarībā no izvēlēta termiskās apstrādes režīma, savukārt otrajā 0,043-0,102 eV.

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 (21. att.), piemēram, visaugstākā ~330 $\mu V/K$ paraugam A7-g.1200-v.950-5, kamēr zemākā ~ 160 - 205 $\mu V/K$ (A7-g.1000-v.1150-5).



21. att. Sastāva A7 keramikas paraugu Zēbeka koeficients atkarībā no temperatūras

Termoelektriskais jaudas faktors (22. att.) šīs sērijas paraugiem A7-g.1000-v.1150-5 un A7-g.1200-v.1150-5 attiecīgi ir $0.3\text{-}1.1 \cdot 10^{-6} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$.



22. 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 elektrodu materiālos [6-8].

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 tekstūrēšanas 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.

IZMANTOTĀS LITERĀTŪRAS SARAKSTS

1. Funk J. E., Dinger D. R. Predictive Process Control of Crowded Particulate suspension: applied to Ceramic Manufacturing.- USA:Kluwer Academic Publishers, 1994.- 786 lpp.
2. 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.
3. Afifi M.A., Abdel-Aziz M.M., Yahia I.S., Fadel M., Wahab L.A. Transport properties of polycrystalline TiO₂ and Ti₂O₃ as semiconducting oxides// J. Alloys Compd., 2008.-Nr.455.-92.-97.lpp.
4. 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.
5. 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.
6. 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.
7. 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.
8. 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.

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

Latvijas Republikas patents

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

Recenzētas zinātniskās konferenču tēzes

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&Baltrib *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&Baltrib *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&Baltrib *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 parameters 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-ROM, 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 materials 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 & Baltrib*; Riga, Latvia, **2007**, 38.