

BLĪVA AUGSTTEMPERATŪRAS MULLĪTA-ZrO₂ KERAMIKA

GAIDA SEDMALE^{1*}, **ULDIS SEDMALIS**²,
INGUNDA ŠPERBERGA³, MĀRIS RUNDĀNS⁴

¹⁻⁴ Rīgas Tehniskā universitāte, Silikātu materiālu institūts, Latvija

Kopsavilkums. Parādīta piedevu (mālu minerāla – illīta, Si₃N₄, SiAlON), kā arī izejas pulveru izstrādes veida ietekme uz mullīta-ZrO₂ keramikas saķepināšanas procesu (pielietojot tradicionālo saķepināšanas procesu un plazmas izlādes saķepināšanas procesu jeb SPS), fāžu sastāvu, struktūru, mehāniskajām un keramikajām īpašībām.

Mālu piedeva sekmē pulvera daļiņu izmēru samazināšanos, veicina keramikas paraugu sablīvēšanos tradicionālā saķepināšanas procesā, bet dod pretēju efektu, pielietojot SPS procesu. Silīcija nitrīda un SiAlON nanopulveru piedevas ir efektīvas SPS procesā, sasniegta paraugu spiedes izturība ap 600 MPa Si₃N₄ piedevas gadījumā, termiskā trieciena izturību un elastības moduļa vērtības 180 – 220 GPa, kuras termiskā trieciena 1000/20 °C rezultātā samazinās pieļaujamās robežās. Šīs vērtības ir par aptuveni 20–25 % zemākas, pielietojot SiAlON piedevu.

Keramikas paraugu, kas saķepināti tradicionāli un pielietojot SPS procesu, mikrostruktūrā ir mullīta vai pseidomullīta kristāliski veidojumi ar ieslēgtiem ZrO₂ graudiem, kas pārsvarā ir kubiskā modifikācijā. Galvenā atšķirība starp abos saķepināšanas procesos iegūtajiem paraugiem ir tā, ka tradicionāli saķepināto paraugu mikrostruktūrā ir novērojama ‘tukšumu’ veidošanās, kuri aizpildās ar mullīta kristāliem, it sevišķi palielinoties Si₃N₄ piedevai. Mikrostruktūra keramikas paraugiem, kas saķepināti ar SPS tehnoloģiju ir blīvāka – mullīta kristāli ir blīvi izvietojušies, un tiem nav mullītam raksturīgās prizmatiskās formas.

Atslēgas vārdi – mullīta-ZrO₂ keramika, piedevas, saķepināšana, struktūra, īpašības.

* Korespondējošais autors.
E-pasts: gaida-maruta.sedmale@rtu.lv

I. Alumīnija silikāti un to veidošanās iežos un tehnoloģiskos izstrādājumos

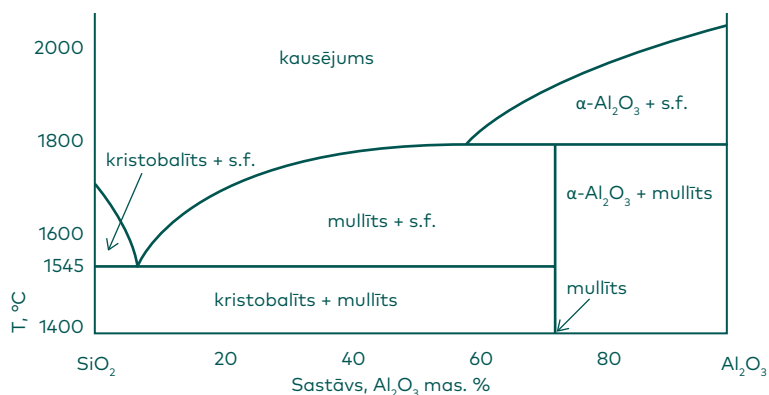
Alumīnijs silikātos visbiežāk kā trīsvērtīgs jons Al³⁺ sastopams divos veidos: sešu skābekļa jonu vai četrus skābekļa jonu koordinācijā. Pirmajā gadījumā alumīnija jons ir tipisks katjons, kas piesaista negatīvās silīcija-skābekļa tetraedra grupas jeb anjonus, piemēram, [SiO₄]⁴⁻, tādējādi veidojot alumīnija silikātus. Otrajā gadījumā trīsvērtīgais alumīnija jons izomorfi aizvieto četrvērtīgo silīcija jonu anjonu daļā, piemēram, saskaņā ar šādu shēmu [Si₄O₈]⁰ → [AlSi₃O₈]¹⁻, veidojot alumosilikātus. Alumīnija silikāti kā minerāli iežos skaita un masas ziņā ir maz izplatīti, to skaits nepārsniedz 4. Iežos alumīnija silikāti pārstāvēti kianīta, andaluzīta un silimanīta veidā. Minētajiem trim minerāliem ir viena kopīga formula, kas oksīdu veidā ir Al₂O₃·SiO₂. Savukārt to kristālķīmiskās formulas, kas bez ķīmiskā sastāva dod ieskatu arī jonu savstarpējo telpisko izvietojumā kristālu struktūrā, ir atšķirīgas. Kianīta kristālķīmiskā formula ir Al₂O[SiO₄], andaluzīta – AlAlO[SiO₄] un silimanīta – Al[AlSiO₅]. No kristālķīmiskā viedokļa šīs modifikācijas atšķiras ar alumīnija jonu koordināciju. Silimanīta gadījumā kristālķīmiskajā formulā viens alumīnija jons ir tetraedriskajā koordinācijā (atbilst skaitlim 4), andaluzītam – 5, bet kianītā visi alumīnija joni ir oktaedriskajā koordinācijā (skaitlis 6). Visi minētie minerāli ir tipiski metamorfi veidojumi. Retos gadījumos nelielos daudzumos kā iežu minerāls sastopams arī cits alumīnija silikāts – mullīts 3Al₂O₃·2SiO₂. Turpretim alumosilikāti dabā ir plaši izplatīti, galvenokārt, nātrija (Na[AlSi₃O₈] – albīts), kālija (K[AlSi₃O₈] – ortoklazs) un kalcija (Ca[Al₂Si₂O₈] – anortīts) laukšpatu un to savstarpējo cieta šķīdumu veidā. Laukšpati veido aptuveni 50 % no visas zemes garozas minerālu masas [1].

Savukārt mākslīgos apstākļos pie normāla atmosfēras spiediena temperatūrā virs 1800 °C, kā liecina sistēmas Al₂O₃-SiO₂ līdzsvara stāvokļa diagramma, veidojas tikai mullīts. Tā ir augsttemperatūras alumosilikātu keramikas materiālu, kas izstrādāti uz sistēmas Al₂O₃-SiO₂ bāzes, dominējošā kristāliskā fāze. Ļoti retos gadījumos un nelielos daudzumos kā iežu minerāls mullīts 3Al₂O₃·2SiO₂ sastopams arī dabā [1]. Šai fāzei, kas normālos apstākļos ir stabila paaugstinātā temperatūrā, ir dominējoša nozīme visos augsttemperatūras keramikas materiālos. Mullītam un mullītu saturšanai keramikai piemīt zems termiskās izplešanās koeficients un zema siltuma vadītspēja, kā arī stabilitāte ilgstošas termiskas ekspluatācijas apstākļos, tajā skaitā ķīmiski agresīvās vidēs. Šīs un arī mehāniskās īpašības var pazemināt stiklveida fāzes un dažādu piemaisījumu klātbūtnē.

Mullīta struktūras formula satur uzbūves motīvus (grupas), kas ir analogiski kaolinīta kodola, korunda, kvarca un kianīta grupas minerālu struktūras motīviem. Ar to arī izskaidrojama relatīvi vieglā mullīta veidošanās un ieguve no kaolinīta un citiem mālu minerāliem, no kianīta

grupas minerāliem, kā arī no korunda un kvarca. Var uzskatīt, ka mullītam ir attāla "radniecība" uzbūves skatījumā ar kaolinīta un citu mālu minerālu kodoliem, korundu, kvarcu un Na-K laukšpatiem. Bet vistuvākā jeb "pirmās pakāpes radniecība" mullītam ir ar kianīta grupas minerāliem. Kianīta grupas minerālu (kianīta, andaluzīta, silimanīta) veidošanās un īpaši alumīnija silikāta mullīta relatīvi retā sastopamība iežos dabā izskaidrojama ar alumīnija un silīcija atrašanos blakus elementu periodiskajā sistēmā. Tas nozīmē, ka minētie elementi pēc ķīmiskajām īpašībām ir līdzīgi, un pie normāla spiediena un temperatūras ar skābekļa starpniecību savā starpā veido ļoti maz savienojumu. Savukārt alumīnija oksīds (korunds) un silīcija dioksīds (kvarcs) kā individualizēti savienojumi ir ar augstu temperatūras izturību, kā arī ir relatīvi ķīmiski izturīgi pret apkārtējās vides iedarbību. Kianīta grupas minerāli neatkarīgi no temperatūras pie normāla spiediena sintētiskā ceļā nav iegūstami, to parāda $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sistēmas stāvokļa diagramma (1. att.).

Eksperimentālu pētījumu rezultāti apstiprina, ka kianīta grupas minerāli veidojas tikai pie paaugstināta spiediena un temperatūras. Tāpēc Zemes garozā šie minerāli sastopami metamorfos iežos, kas izveidojušies no noguluma vai primāriem magmatiskajiem iežiem vienlaicīgu spiediena un temperatūras iedarbību rezultātā. Metamorfo iežu petrogrāfisko un mineralogisko pētījumu rezultāti liecina, ka šie minerāli izveidojušies, galvenokārt no kārtainiem un karkasa tipa silikātiem, t. i., no mālu minerāliem un laukšpatiem gāzveida (H_2O , CO_2) un cieta (kvarca, korunda, hematīta u. c.) mineralizatoru klātienē. Kā tipisks kārtainais minerāls minams kaolinīts, bet kā karkasa tipa silikāts – ortoklazs. No kristālķīmijas zināms, ka kristālos saglabājas struktūras motīvi, kas ir līdzīgi to vielu struktūras motīviem, kurus kristāls izmanto savai izaugsmei. Līdz ar to izejvielu un jaunizveidojošos kristālisko vielu struktūras motīvu



1. att. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ līdzsvara stāvokļa diagramma (pēc N. Bouena un D. Greiga), kur s. f. – šķidrā fāze.

līdzība atvieglo attiecīgo kristālu augšanas procesu. Metamorfoz iežos kianīta grupas minerāli ir asociācijā jeb paraģenēzē ar kvarcu SiO₂, korundu Al₂O₃, vizlām, piemēram, biotītu K(Mg,Fe)₃(OH,F)₂[AlSi₃O₁₀] un flogopītu KMg₃(OH,F)₂[AlSi₃O₁₀], turmalīnu Na(Li,Mg,Fe,Mn,Al)₃Al₆(BO₃)₃(OH,F)₄[Si₆O₁₈], kordierītu (Mg,Fe)₃Al₃[AlSi₅O₁₈], topāzu Al₂(F,OH)₂[SiO₄], berilu Be₃Al₂[Si₆O₁₈], kā arī laukšpatiem, piemēram, ortoklazu K[AlSi₃O₈] u. c.

II. Mullīta veidošanās

Mullīts, kas arī ir alumīnija silikāts, asociācijā ar kianīta grupas minerāliem metamorfoz iežos sastopams ļoti reti, tāpat tas ir reti sastopams magmatiskajos iežos. Mullīta ķīmiskais sastāvs mainās robežās no 3Al₂O₃·2SiO₂ līdz 2Al₂O₃·SiO₂. Pēc sastāva un struktūras tas visvairāk ir līdzīgs silimanītam. Sintētiski mullītu iegūst no kaolīna, kianīta grupas minerāliem un citām, tajā skaitā sintētiskām izejvielām, no kurām iespējams iegūt savienojumu, kas atbilst mullītam ar sastāvu 3Al₂O₃·2SiO₂. Mullītu no attiecīgām izejvielām var iegūt sākot ar 1000–1100 °C temperatūru un pie normāla atmosfēras spiediena. Mullīts ir augsttemperatūras kristālisks savienojums, kura kušanas temperatūra ir 1850 °C (1. att.). Tam piemīt augsta mehāniskā izturība un ķīmiska noturība pret skābju un sārmu iedarbību. Mullīta sastāvam atbilstošos ugunsturīgos materiālus izmanto stikla kausēšanas vannu krāšņu oderēšanai. Radīta augstvērtīga mullīta un mullīta-korunda elektroizolācijas keramika. Mullīts ir arī nozīmīgs smalkkeramikas – porcelāna, kā arī plaši izmantojama ugunturīga materiāla – šamota – sastāvdaļa [2]. Mullīts izveidojas arī fajansa tipa keramisko materiālu ieguves procesā un keramiskajos materiālos, kas iegūti uz illīta tipa mālu bāzes. Mullīta retā sastopamība metamorfoz un magmatiskos iežos un tā paraģenēze ar kianīta grupas minerāliem izskaidrojama ar

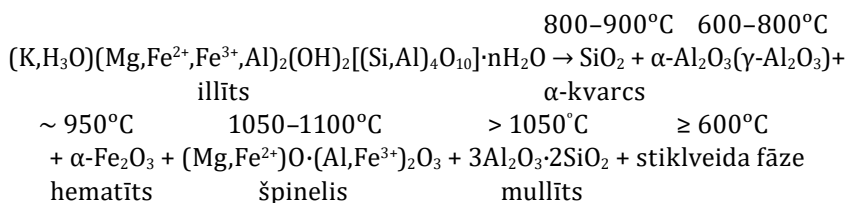
I. tabula

Alumīnija silikātu un to veidojošo komponentu molekulārie tilpumi un kušanas temperatūras

Nosaukums	Minerāla formula	Īpatnējā masa, g/cm ³	Molekulas masa, g	Molekulārais tilpums, cm ³	Kušanas temperatūra, °C	Veidošanās apstākļi
Korunds	Al ₂ O ₃	4,00	101,93	25,49	2050	Magmatiski
Kvarcs	SiO ₂	2,62	60,06	22,92	1713	Magmatiski
Kianīts	Al ₂ O ₃ ·SiO ₂	3,60	161,96	44,99	1300	Metamorfi
Andaluzīts	Al ₂ O ₃ ·SiO ₂	3,15	161,96	51,42	1300	Metamorfi
Silimanīts	Al ₂ O ₃ ·SiO ₂	3,23	161,96	50,14	1816	Metamorfi
Mullīts	3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	3,03	425,91	140,56	1850	Magmatiski-metamorfi

tā paaugstināto molekulāro tilpumu (I. tabula). Redzams, ka mullīta molekulārais tilpums ir aptuveni trīs reizes lielāks par kianīta grupas minerālu molekulāro tilpumu. Tāpēc mullītu iegūst augstākās temperatūrās un tikai pie normāla spiediena, t. i., apstākļos, kuros nepastāv molekulāro tilpumu ierobežojošais faktors. Bez tam mākslīgās mullītu veidojošās sistēmās vienlaicīgi ar Al_2O_3 un SiO_2 kā galvenajiem komponentiem pastāv mullīta veidošanos veicinoši komponenti – mineralizatori. Šajā gadījumā kā mineralizatori darbojas H_2O un CO_2 gāzveida stāvoklī, kā arī Na^+ un K^+ joni. Šie mineralizējošie komponenti veicina alumīnija un silīcija oksīdu struktūras motīvu difūziju jeb pārnesei uz mullīta kristāliskās fāzes iedīgļa. Šo mineralizatoru iedarbība ir sekojoša: nātrija un kālija joni (Na^+ , K^+) iedarbojas uz grūti kūstošiem un inertiem alumīnija un silīcija oksīdiem, attiecīgi atraujot no tiem dipiramidālās alumīnija oksīda molekulas un izolētās vai gredzenveida silīcija-skābekļa jonizētās grupas vai neitrālas molekulas no attiecīgām izejvielām (korunda, kvarca vai alumīnija oksīda un silīcija dioksīda hidratizētiem amorfi-kristāliskiem veidojumiem, piemēram, no hidrargilīta $\text{Al}(\text{OH})_3$ vai silikagēla $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

Nātrija un kālija jonu iedarbība uz alumīnija oksīda un silīcija dioksīda struktūras motīviem notiek tāpēc, ka šie komponenti savstarpēji ir ķīmiski aktīvi un pēc būtības notiek iedarbība starp sārmu, t. i., K^+ un Na^+ , un skābēm, piemēram, H_3AlO_3 vai H_4SiO_4 . Minēto var izskaidrot ar eksperimentāli pierādītu illīta mālu aktivizējošu ietekmi uz izejvielu maisījumu, kas sagatavots ar nolūku iegūt mullīta kristālisko fāzi. Illīts ir minerāls, kas bez diviem galvenajiem komponentiem, četrvērtīgā silīcija jona (SiO_2) un trīsvērtīgā alumīnija jona (Al_2O_3), satur arī tādus papildus jonus (kā K^+ , H_3O^+ , Mg^{2+} , OH^-) u. c., kā arī H_2O . Šie papildus joni un H_2O kalpo kā mullīta veidošanos veicinoši mineralizatori attiecīgā izejvielu sistēmā pie 800°C vai augstākas temperatūras. Rentgenfāžu analīzes rezultāti liecina, ka ar illītu termiskās apstrādes procesā notiek sekojošas izmaiņas:



Illīta termiskās apstrādes procesā pozitīvie joni (pirmkārt, K^+) pēc mineralizējošās darbības izbeigšanās (t. i. pēc Al^{3+} un Si^{4+} jonu pārnesei un kristāliskā mullīta izveidošanās) veido stiklveidojošo kausējumu un atbilstošajiem joniem raksturīgās kristāliskās fāzes – kvarcu, korundu, špineli un hematītu.

Par nātrija un kālija jonu pozitīvo ietekmi uz mullīta veidošanos liecina arī to klātbūtne porcelānā, kas tiek iegūts 1350°C temperatūrā. Kā

zināms, porcelāna izejvielu maisījuma galvenās sastāvdaļas ir kaolīns (50 %), kvarcs (25 %) un kālija laukšpats, mikroklīns vai ortoklāzs, (25 %). Līdzīgi ir ar vienu no visizplatītākajiem ugunsizturīgajiem materiāliem – šamotu. Šamota ugunsizturību noteicošā fāze ir mullīts. Tas veidojas no mālu minerāliem, kas satur arī iepriekš minētos mineralizatorus.

III. Tehnoloģisko faktoru ietekme uz mullīta veidošanos, fāžu sastāvu, struktūru un īpašībām

Šajā sadaļā tehnoloģisko faktoru ietekme tiks apskatīta to tradicionālā tehnoloģiskajā secībā, kas ietver šādas stadijas un procesus:

- izejas pulvera maisījumu sagatavošana,
- paraugu formēšana un saķepināšana,
- saķepināto paraugu novērtēšana – keramiskās un mehāniskās īpašības,
- fāžu sastāvs un struktūra.

A. Izejas pulvera maisījumu sagatavošana

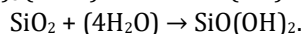
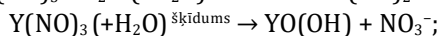
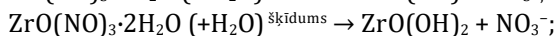
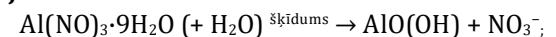
Izejas pulvera maisījumu tradicionālai sagatavošanai pielietotas divas pamatizejvielas: γ -Al₂O₃, SiO₂·nH₂O (SiO₂ saturs 85 %). Pamatizejvielas ņemtas tādās masas attiecībās, lai nodrošinātu mullīta steometriju. Kā galvenās piedevas izmantoti monoklīnais ZrO₂ un Y₂O₃, kas saķepināšanas procesā transformē ZrO₂ monoklīno modifikāciju par ZrO₂ tetragonālo vai kubisko modifikāciju. Lai veicinātu mullīta veidošanos un saķepšanas procesu, ir pārbaudīta izejas pulveru sagatavošanas ietekme uz iegūtā keramikas parauga fāžu sastāvu un struktūru, kā arī keramiskām un mehāniskām īpašībām, pielietojot:

- dažādu izejas pulvera malšanas/homogenizācijas laiku, t. sk., ar illītu piedevu,
- pulveru hidrotermālu apstrādi.

No šī viedokļa pētītie maisījumu sastāvi ir doti II. tabulā.

Izejas pulveru maisījuma malšanas/homogenizācijas laiks tika variēts no 4 h līdz 24 h, pielietojot laboratorijas planetārās dzirnavas *RETCH 100*, bet hidrotermālā apstrāde tika veikta speciāli sagatavotā autoklāvā līdz aptuveni 295 °C temperatūrai. Domāto reakciju norise autoklāvā tika aprakstīta sekojošu reakciju un procesu veidā [3], [4]:

Sākuma stadija:



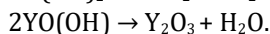
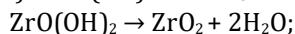
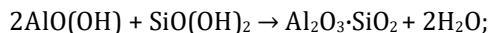
Izejas pulveru maisījumu sastāvi

Tradicionālā sagatavošana, masas%					
Paraugu apzīmējumi	γ - Al_2O_3	$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (SiO_2 saturs 85 %)	ZrO_2	Y_2O_3	Illītu māls
10	62,30	28,00	5,20	4,50	-
10i	57,30	25,85	4,70	4,15	8,00
Hidrotermālā pulveru sagatavošana, masas daļas					
	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	SiO_2 -aeroc	$\text{ZrO}(\text{NO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
10h	421,75	22,20	10,20	9,95	
10hi	411,95	21,80	10,00	10,10	8,00

2.stadija pievienojot NH_4OH izveidojas koloidālas daļiņas (gēls); tam pievienojot H_2O izveidojas atšķaidīta ūdens suspensija;

3.stadija Autoklāvs: 290–295 °C, spiediens aptuveni 30 bar, 2 h.

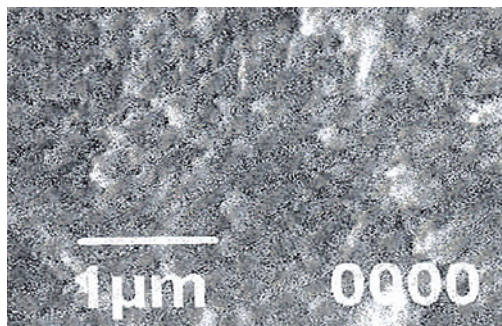
Veidojas monomēri, kas savukārt veido kristālu iedīgļus un veicina kristālu augšanu:



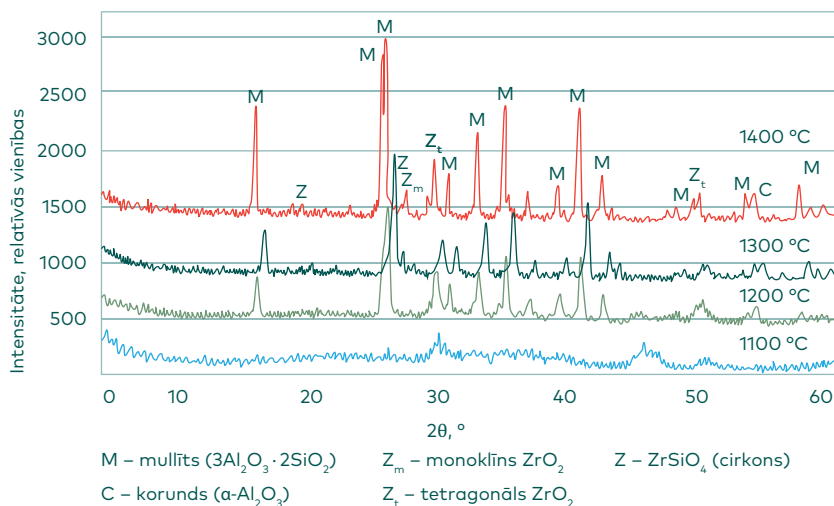
Šādā veidā iegūtais gēls žāvēts un izkarsēts pie 650 °C. Iegūtā pulvera daļiņu izmēri un morfoloģija noteikti, pielietojot skenējošo elektronmikroskopiju (2. att.).

Kā redzams, šādi apstrādātas izejas pulvera daļiņas veido “amorfu” pulvera maisījumu, kas turpmākā saķepināšanas procesā pie 1200 °C veido mullītu, 3. att.

Keramikas paraugam, kas saķepināts no hidrotermāli sintezēta pulvera pie 1500 °C, ir šai keramikai neraksturīgi zems šķietamais blīvums – 2,55 g/cm³ un sablīvēšanās pakāpe (84,7 %), 4. att.

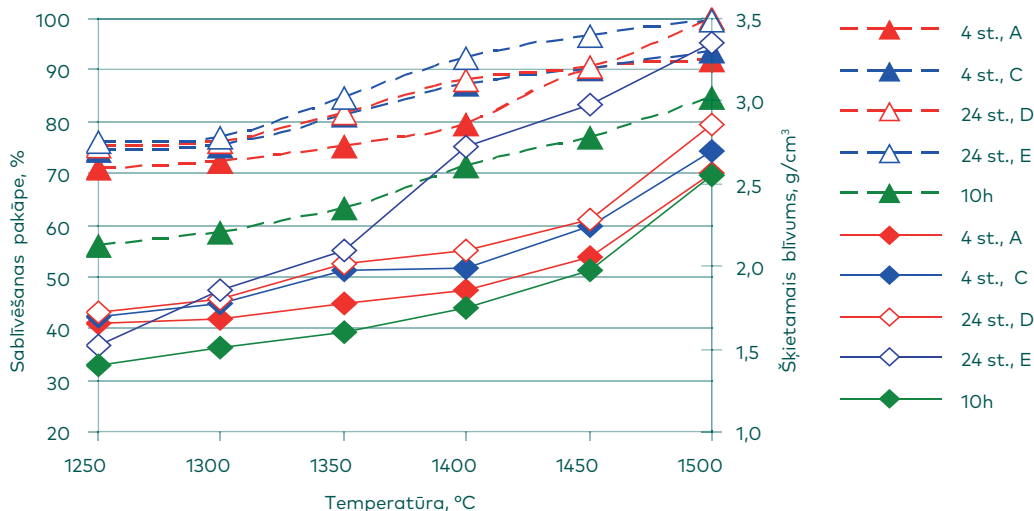


2. att. Hidrotermāli apstrādātu mullīta- ZrO_2 - Y_2O_3 pulveru daļiņu SEM mikrofotogrāfija.

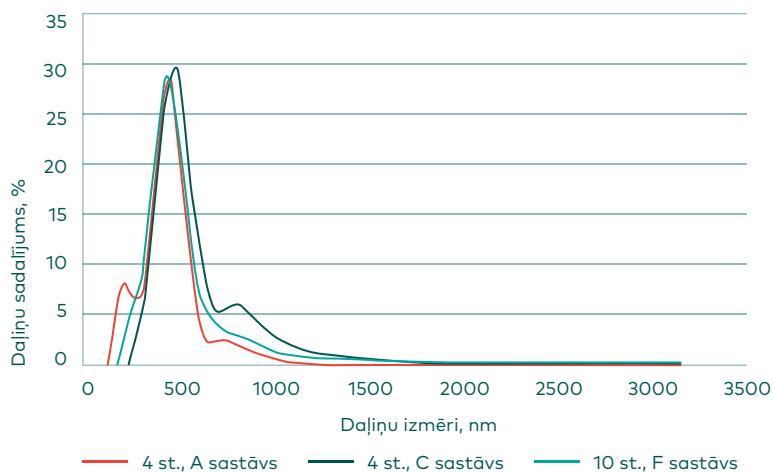


3. att. Keramikas paraugu, kas saķepināti no hidrotermāli sintezētiem pulveriem, rentgenogrammas atkarībā no saķepināšanas temperatūras (1100–1400°C).

Zemāku sablīvēšanās pakāpi šajā gadījumā acīmredzot nosaka faktors, ka neskatoties uz to, ka hidrotermāli sintezētais pulveris ir nano-daļiņu diapazonā, difūzijas aktivitāte starp šīm daļiņām saķepināšanas procesā ir zemāka nekā malto pulveru daļiņām. Bez tam šajos keramikas



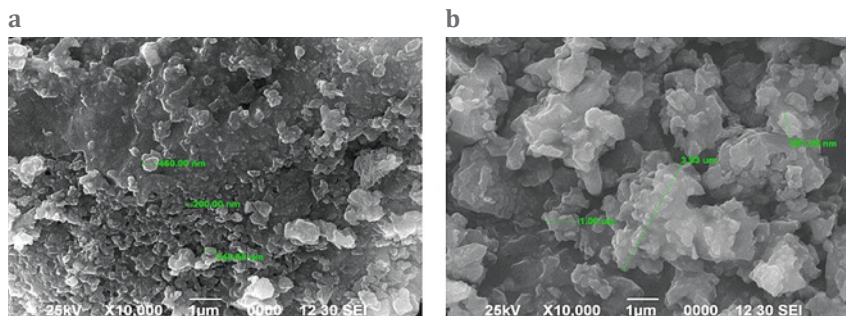
4. att. Keramikas paraugu no dažādi iegūtiem izejas pulveriem šķietamā blīvuma (–) un sablīvēšanas pakāpes (---) izmaiņas atkarībā no saķepināšanas temperatūras.



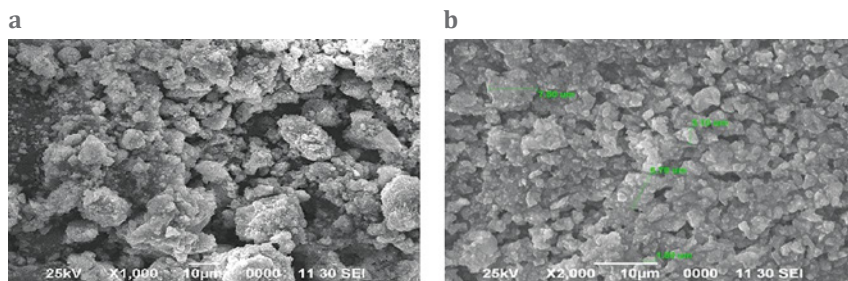
5. att. Daļiņu un to agregātu izmēru sadalījums izejas keramikajos pulveros pēc 4 h un 10 h malšanas.

paraugos varēja novērot arī slēgto poru izveidošanos. Savukārt pulveru malšanas laika faktors parāda, ka malšanas laika paildzināšana ievērojami palielina paraugu sablīvēšanās pakāpi un attiecīgi arī faktiski iespējamo saķepinātās mullīta keramikas blīvumu (sk. 4. att.). 5. att. ir parādīti malto daļiņu vidējie izmēri pēc 4 h un 10 h malšanas. Redzams, tie aptuveni ir diapazonā 400–500 nm [5], [8].

1300 °C temperatūrā saķepināto keramikas paraugu, kas iegūti no dažādiem laikiem maltiem pulveru maisījumiem, SEM mikrostruktūra parādīta 6. att. Keramikas parauga, kas izgatavots no 4 h malta pulvera pie 1300 °C, mikrostruktūra (6. a att.) ir nevienmērīga ar vāji izteiktiem kristāliskiem veidojumiem, kuru izmēri ir aptuveni 200–460 nm.



6. att. Keramikas paraugu, kas saķepināti 1300 °C, SEM attēli. Paraugi izgatavoti no 4 h (a) un no 24 h (b) malta izejvielu pulveru maisījuma.



7. att. Keramikas paraugu, kas saķepināti pie 1300 °C, SEM attēli: mullīta keramikas paraugs no 4 h (a) un no 24 h (b) malta izejvielu maisījuma pulvera ar mālu piedevu.

Parauga, kas saķepināts no 24 h malta pulvera, mikrostruktūrā (6. b att.) ir izteikti mullīta prizmatisko un pseidoprizmatisko kristālu vienmērīgi, blīvi sakopojumi. Atsevišķu kristālu izmēri ir aptuveni 850 nm, bet graudu sakopojumu izmēri ir 1–7 µm.

Illītu māla piedevas ietekme uz mullīta mikrostruktūras veidošanos [9]–[11] pie adekvātiem malšanas apstākļiem ir nedaudz atšķirīga. Piemēram, keramikas parauga, kas saķepināts 1300 °C temperatūrā no 24 h malta pulvera ar mālu piedevu, mikrostruktūra (7. b att.) ir veidota no blīvi un vienmērīgi sakopotiem kristāliskiem mullīta veidojumiem ar tiem raksturīgo prizmatisko un pseidoprizmatisko habitusu (salīdzināšanai dots arī attēls paraugam no 4 h malta izejvielu maisījuma). Var domāt, ka malšanas laika pieaugums veicina mullīta kristālu augšanu saķepināšanas procesā, it sevišķi pulveros ar mālu piedevu. Tas ir saistīts ar šķidrās fāzes veidošanos, veicinot viendabīgas un sīkkristāliskas mullīta-ZrO₂ struktūras izveidi.

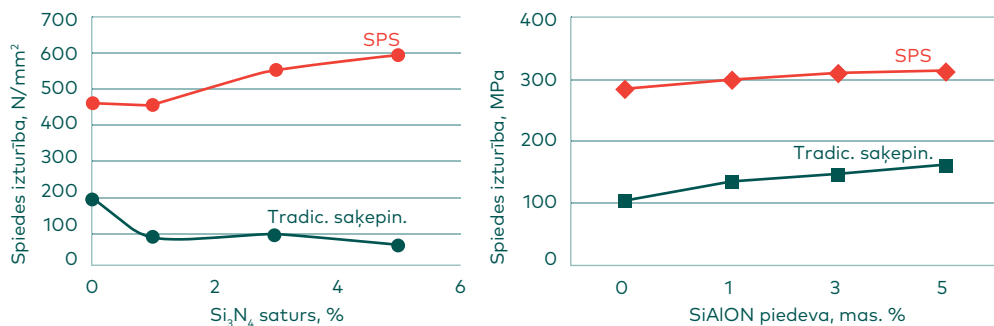
Par piedevām izmantoti arī bezskābekļa savienojums Si₃N₄ un SiAlON (vispārīgā veidā šie sastāvi ir parādīti III. tabulā). Piedevu pievienošanas mērķis galvenokārt ir iegūto mullīta keramikas paraugu mehānisko īpašību uzlabošana. Jāatzīmē, ka SiO₂ ievadīšanai izmantotas arī Latvijas kvarca smiltis (Bāles atradne, SiO₂ saturs ≥ 98 %), lai aktivizētu mullīta veidošanos pie zemākas saķepināšanas temperatūras.

III. tabula

Pulveru maisījuma sastāvi mullīta sintēzei, masas %

γ -Al ₂ O ₃	SiO ₂ ·nH ₂ O (SiO ₂ – 85 %) vai kvarca smiltis (SiO ₂ – 98 %)	ZrO _{2(mon)}	Y ₂ O ₃	Piedevas: Si ₃ N ₄ , SiAlON
56,40–62,30	5,15–28,00	4,45–5,20	4,00–4,50	0–10

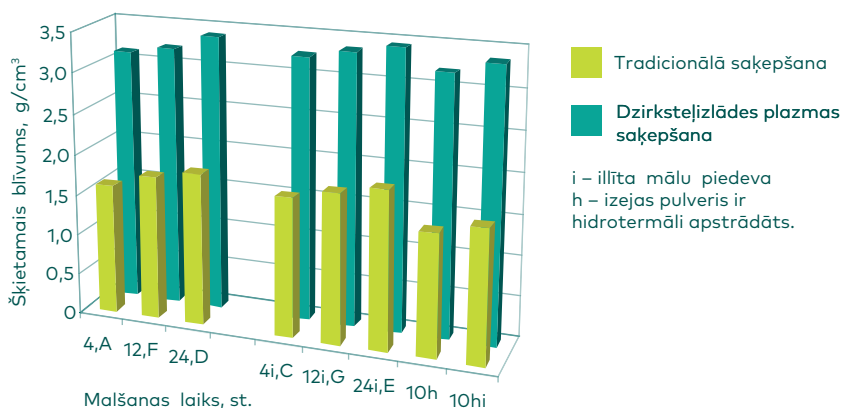
No 8. att. parādītajām spiedes izturības atkarības līknēm keramikas paraugiem ar Si_3N_4 un SiALON piedevu spiedes stiprības palielināšanās efekts ir novērojams tikai keramikas paraugiem, kas saķepināti plazmas izlādē vakuumā ļoti īsā laika periodā. Acīmredzot, tradicionālajā procesā notiek šo piedevu sadalīšanās, veidojot gāzveida fāzi, kas izveido slēgtas poras saķepinātajā paraugā.



8. att. Spiedes izturība plazmas izlādē un tradicionāli 1400 °C temperatūrā saķepinātiem keramikas paraugiem atkarībā no Si_3N_4 un SiALON piedevu daudzuma.

B. Paraugu formēšana un saķepināšana

Paraugi saķepināšanai formēti, pielietojot sauso (ar ~ 3 % polivinils-pirta piedevu) pulveru presēšanu ar hidraulisko presi *Sprut*. Maksimālais presēšanas spiediens bija 150 MPa. Presējot tika iegūti diski ar diametru



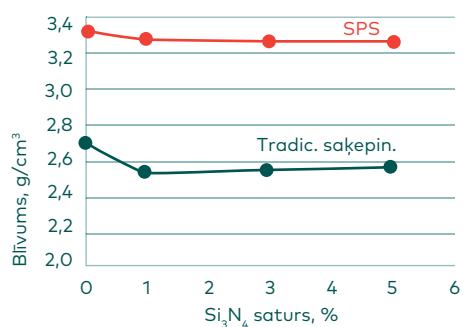
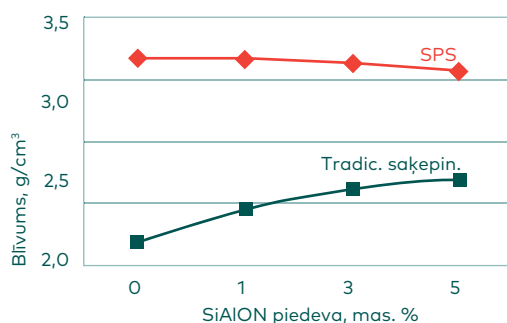
9. att. Ar dzirksteļizlādes plazmu un tradicionāli saķepināto (1300 °C temperatūrā) keramikas paraugu, kas formēti no maltiem un hidrotermāli sintezētiem pulveriem (šķietamā) blīvuma izmaiņas.

30 mm un biezumu 3 mm, cilindrveida paraugi ar diametru 38 mm un augstumu 44 mm, kā arī stienīši ar garumu 52 mm un biezumu 3 mm.

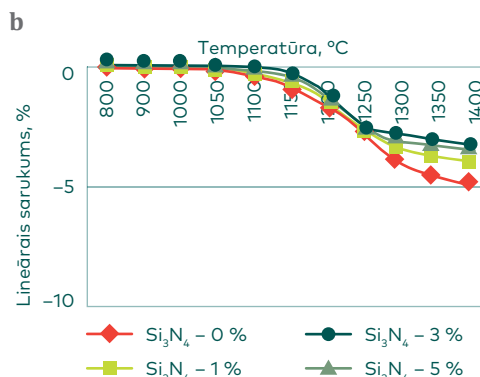
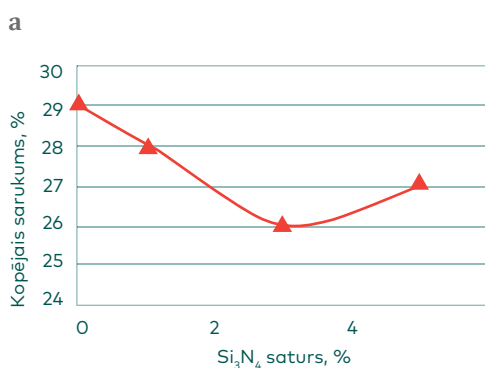
Saķepināšana veikta tradicionāli krāsnī, variējot maksimālo saķepināšanas temperatūru līdz 1400 °C un pielietojot slāpekļa vai parasto skābekli saturošo vidi. Atsevišķos gadījumos saķepināšanas temperatūra bija līdz 1500 °C.

Paralēli paraugi tika saķepināti arī plazmas izlādes procesā vakuumā, izmantojot augsttemperatūras krāsnī (*Sumimoto, Model SPS-825.CE, Dr. Sinter*, Japāna). Illītu mālu, kā arī Si₃N₄ un SiAlON piedevu ietekme uz paraugu sablīvēšanās pakāpi raksturota ar relatīvo blīvumu, kuru atšķirības abos saķepināšanas veidos ir parādītas 9. att. un 10. att.

Ir redzams, ka neatkarīgi no piedevas veida efektivitāte ir novērojama tikai saķepinot paraugus plazmas izlādes procesā un piedevas ietekme ir maznozīmīga.



10. att. 1400 °C temperatūrā saķepinātu mullīta keramikas paraugu blīvuma izmaiņas atkarībā no Si₃N₄ un SiAlON piedevas.



11. att. Lineārā sarukuma attīstība tradicionāli saķepinātiem paraugiem (a) un SPS procesā saķepinātiem līdz 1400 °C atkarībā no Si₃N₄ piedevas daudzuma (b).

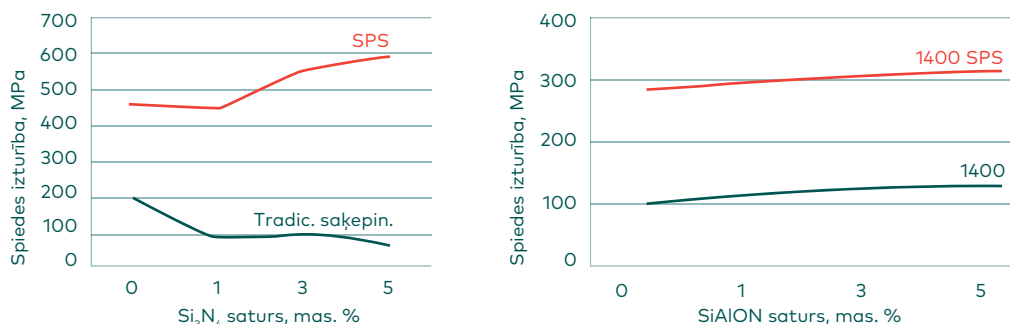
Ir jāatzīmē, ka saķepināšanas procesā, mullīta keramikas paraugiem sablīvējoties, veidojas relatīvi liels sarukums, it sevišķi saķepinot tradicionāli, 11. att.

C. Modificētās mullīta-ZrO₂ keramikas mehāniskās īpašības, fāžu sastāvs un struktūra

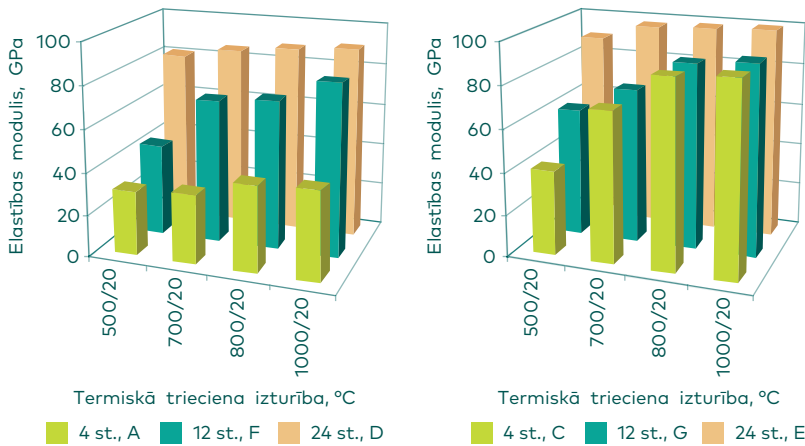
Kā redzams no augstāk parādītajiem iegūtās mullīta-ZrO₂ keramikas blīvuma rādītājiem, plazmas izlādes procesā tiek sasniegts iespējamais mullīta-ZrO₂ keramikas teorētiskais blīvums – aptuveni 3,3 g·cm⁻³, kas nodrošina tai augstus mehānisko īpašību rādītājus. Piemēram, mullīta-ZrO₂ keramikas spiedes izturība, pieaugot silīcija nitrīda piedevs daudzumam, šajā saķepināšanas procesā sasniedz pat 600 MPa lielas vērtības (12. a att.). Turpretī tradicionāli saķepinātu paraugu spiedes izturības rādītāji ir apmēram divas reizes zemāki un, pieaugot silīcija nitrīda piedevs daudzumam, pazeminās. To galvenokārt nosaka piedevs sadalīšanās, kā rezultātā keramikas paraugā veidojas slēgtas poras. Ar SiAlON piedevu rezultāti ir analogi. Iegūtās spiedes izturības vērtības šajā gadījumā ir zemākas, un piedevs ietekme ir neliela.

Mālu un malšanas laika ietekme, korelējot to ar elastības moduļa izmaiņām, atkarībā no katra šī faktora parāda, ka izejas maisījuma pulvera dispersitātes pakāpei (ko šajā gadījumā nosaka malšanas laiks – 4 h, 12 h vai 24 h) ir ievērojama ietekme uz saķepināto keramikas paraugu elastības moduļa vērtībām, kas noteiktas pēc šo paraugu termiskā trieciens izturības pārbaudes intervālā no 500/20 °C līdz 1000/20 °C (13. att.).

Savukārt ar Si₃N₄ un SiAlON modificēto keramikas paraugu, kas apdezināti tradicionāli un ar SPS, elastības moduļa izmaiņas pēc vairākkārējā temperatūras trieciens 1000/20 °C ir ievērojami atšķirīgas (14. att.).



12. att. Spiedes izturība mullīta-ZrO₂ tradicionāli un ar SPS saķepinātiem keramikas paraugiem ar silīcija nitrīda un SiAlON piedevām.

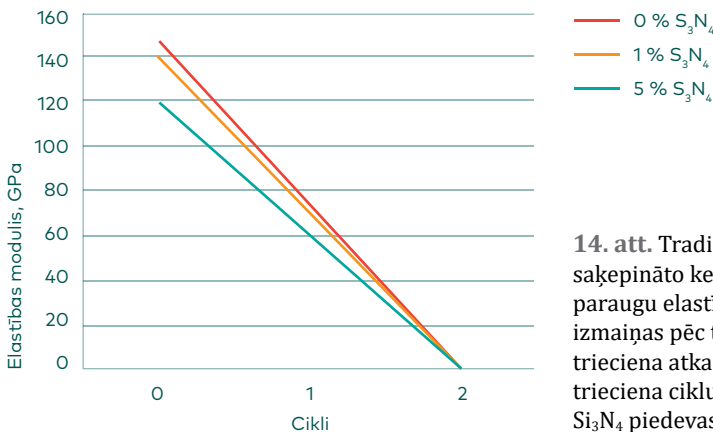


13. att. Izejas pulvera dispersitātes un illīta mālu piedevas ietekme uz keramikas paraugu elastības moduļa izmaiņām atkarībā no termiskās trieciena izturības no 500/20 °C līdz 1000/20°C.

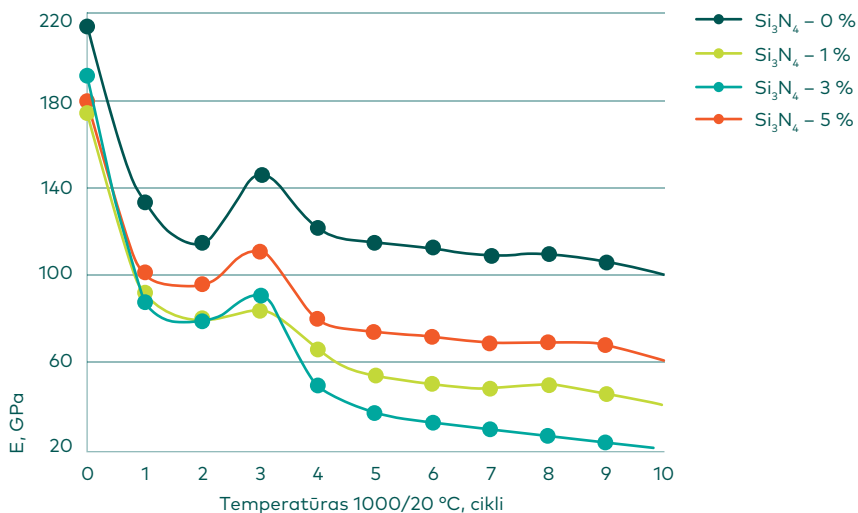
Lai gan elastības moduļa vērtības termiskam triecienam nepakļautiem tradicionāli apdedzinātiem paraugiem ir augstas, tomēr jau pēc pirmā cikla (14. att.) tās ievērojami samazinās. Tas norāda uz šo paraugu zemo termisko izturību.

15. att. redzamas analogās sakarības keramikas paraugiem, kas saķepināti ar SPS. Tās norāda uz atšķirīgām elastības moduļa vērtībām, salīdzinot ar tradicionāli saķepinātiem paraugiem.

Ņemot vērā elastības moduļa pieļaujamo samazinājumu temperatūras trieciena rezultātā pēc 10 cikliem, iegūto keramikas materiālu var



14. att. Tradicionāli saķepināto keramikas paraugu elastības moduļa izmaiņas pēc termiskā trieciena atkarībā no trieciena ciklu skaita un Si₃N₄ piedevas daudzuma.

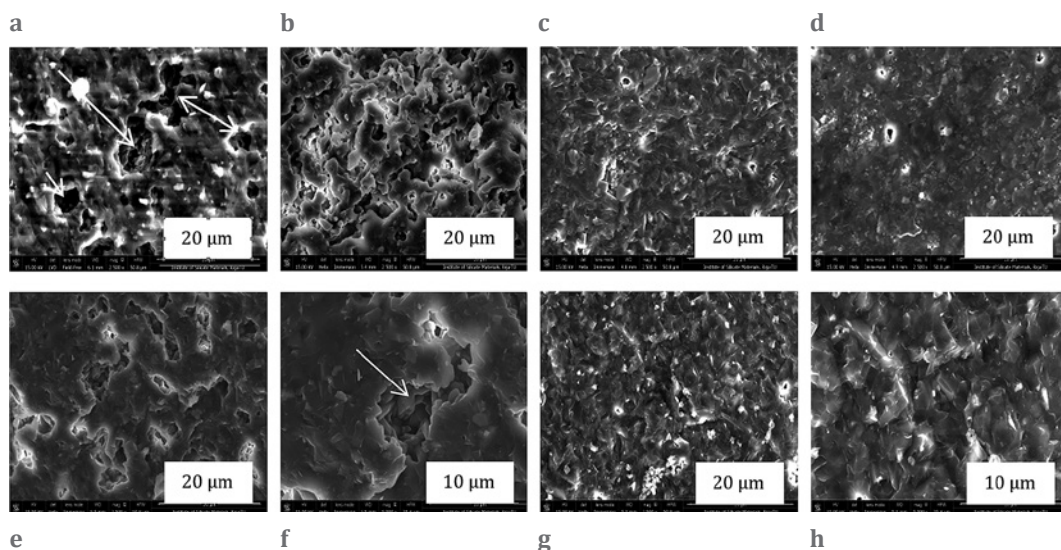


15. att. Ar Si₃N₄ modificēto mullīta-ZrO₂ keramikas paraugu elastības moduļa izmaiņas atkarībā no trieciena temperatūras ciklu skaita.

uzskatīt par termiski izturīgu materiālu, kuru var ekspluatēt pie krasām 1000/20 °C temperatūras izmaiņām. Tomēr, kā redzams attēlā Si₃N₄ piedevai šajā gadījumā ir negatīva ietekme, jo tās daudzumam pieaugot (skatīt augšējo līkni, kura atbilst paraugiem bez Si₃N₄ piedevas) temperatūras trieciena rezultātā *E* samazinās. Straujais elastības moduļa samazinājums pēc pirmā trieciena, acīmredzot, varētu būt saistīts, piemēram, ar sīku plaisu vai cita veida nelielu defektu izveidošanos, kuri turpmākajos temperatūras trieciena ciklos nelielu strukturālu izmaiņu rezultātā paraugā tiek daļēji vai pat pilnīgi novērsti, aizpildot radušos defektus ar izveidojušos stiklveida fāzi.

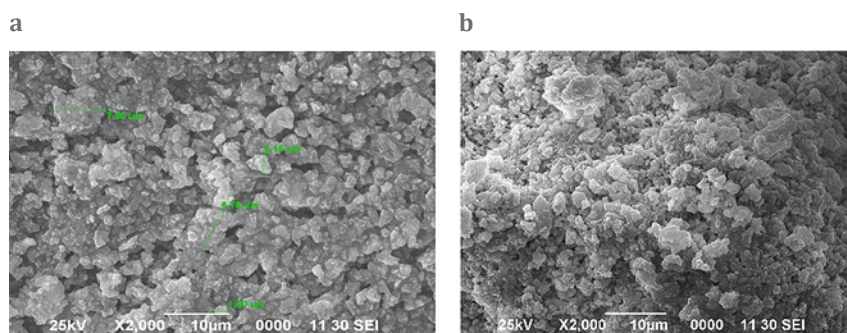
Ar Si₃N₄ modificēto akeramikas paraugu, kas saņemti tradicionāli un ar SPS, SEM mikrofotogrāfijas (16. att.) parāda, ka keramikas paraugi veidoti no blīvi sakārtotiem mullīta vai pseidomullīta kristāliem ar ZrO₂ ieslēgumiem.

Tradicionāli saņemto paraugu mikrostruktūru attēlos ir novērojama īpatnība – “tukšumu/slēgto poru” klātbūtne (16. att. *a* un *b*). Tajās notiek sekundāra mullīta veidošanās, kas varētu būt arī par iemeslu elastības moduļa straujām izmaiņām, it sevišķi pēc pirmā temperatūras trieciena. Šī mullīta veidošanās pieaug, palielinoties Si₃N₄ piedevas daudzumam (16. att. *e* un *f*) un līdz ar to stabilizējoties elastības moduļa vērtībām. SPS saņemšanas procesa rezultātā veidojas ievērojami blīvāks mikrostruktūras sakārtojums (16. att. *c*, *d*, *g* un *h*), salīdzinot ar tradicionāli saņemtiem paraugiem. SPS gadījumā mullīta kristāli ir ļoti blīvi savietoti, un tiem nav raksturīga to iegarenā prizmatiskā kristālu forma (16. att. *a* un *b*).

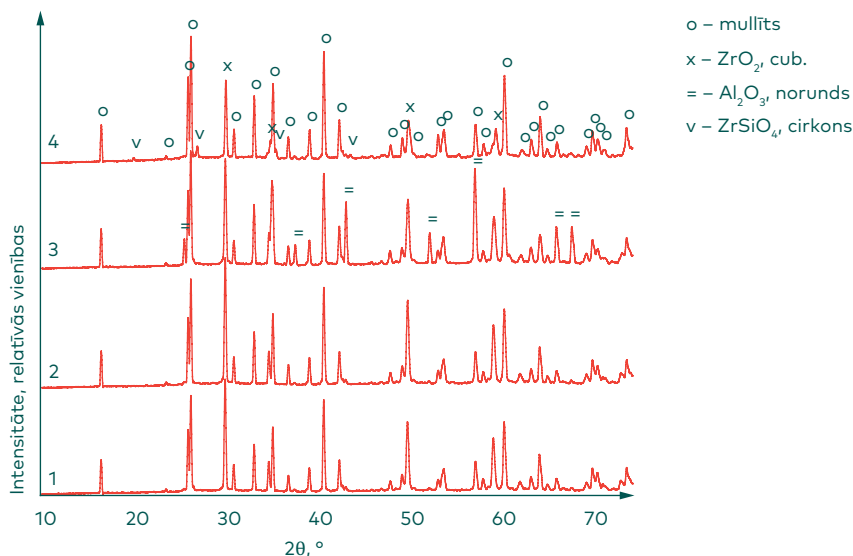


16. att. Mullīta-ZrO₂/Y₂O₃-Si₃N₄ keramikas paraugu, kas saķepināti tradicionāli un pielietojot SPS saķepināšanu 1400 °C temperatūrā, SEM mikrofotogrāfijas: a – Si₃N₄ 0 %, tradicionāli; b – Si₃N₄ 1 %, tradicionāli; c – Si₃N₄ 0 %, SPS; d – Si₃N₄ 1 %, SPS; e – Si₃N₄ 5 %, tradicionāli; f – Si₃N₄ 5 %, tradicionāli; g – Si₃N₄ 5 %, SPS; h – Si₃N₄ 5 %, SPS.

Illītu mālu ietekme uz 1300 °C temperatūrā tradicionāli saķepināto keramikas paraugu mikrostruktūru ir vājāk izteikta. Kā vienā (a), tā otrā gadījumā (b) ir vērojamas mullītam vāji izteiktās raksturīgās formas, kristāli ir relatīvi blīvi sakārtoti. Mālu piedevas gadījumā ir saskatāmi arī nelieli amorfi apgabali (17. att. a un b).

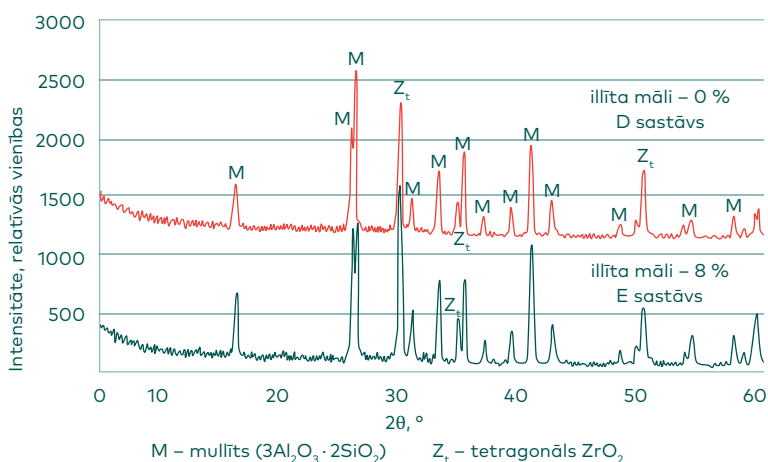


17. att. Mullīta-ZrO₂/Y₂O₃ keramikas paraugu, kas saķepināti tradicionāli 1300 °C temperatūrā, bez illītu mālu piedevas (a) un ar šo piedevu (b) SEM mikrofotogrāfijas.



18. att. Tradicionāli slāpekļa atmosfērā saņemtas mulīta-ZrO₂ keramikas ar Si₃N₄ piedevu rentgenogrammas: 1 – Si₃N₄ 0 %; 2 – Si₃N₄ 1 %; 3 – Si₃N₄ 3 %; 4 – Si₃N₄ 5 %.

Rentgena fāžu analīzes rezultāti (18. att.) liecina, ka Si₃N₄ piedeva it sevišķi veicina cirkona ZrSiO₄ fāzes veidošanos. Līdzīga aina novērojama arī SiAlON piedevas gadījumā, bet ar to atšķirību, ka šīs fāzes veidošanās ir intensīvāka. Ir jāatzīmē, ka, acīmredzot, gan Si₃N₄, gan arī SiAlON piedeva veicina kubiskā ZrO₂ veidošanos, kas savukārt nenotiek bez šīm



19. att. Kristālisko fāžu veidošanās 1300 °C temperatūrā saņemtajā keramikā atkarībā no mālu piedevas: D un E sastāvi.

piedevām. Arī mālu piedeva gan pazemina saķepšanas temperatūru, tomēr nerealizē kubiskās ZrO₂ modifikācijas veidošanos (19. att.).

Saistībā ar SPS saķepināšanas ietekmi uz izveidojušos fāžu sastāvu ir jāatzīmē, ka cirkona ZrSiO₄ veidošanās šajā gadījumā nav novērojama, bet it sevišķi paraugiem ar 3 % un 5 % Si₃N₄ piedevu ir vērojama ZrO_{2mon} piemaisījumu klātiene. Tas norāda uz to, ka saķepināšanas režīmam (un SPS gadījumā tas ir izturēšanas laika faktors) pie maksimālās saķepināšanas temperatūras ir nozīme.

IV. Secinājumi

Parādīta piedevu (illītu māls, Si₃N₄ un SiAlON) ietekme uz mullīta-ZrO₂ keramikas izejas pulveru pirmapstrādi (tradicionāli pielietojot pulveru malšanas paņēmieni un hidrotermālo sintēzi) un saķepināšanas procesu (tradicionāli un dzirkstelzīlādes plazmas saķepināšanas (SPS) režīmos, kā arī mullīta-ZrO₂ keramikas materiālu fāžu sastāvu, struktūru, sarukumu, šķietamo blīvumu/sablīvēšanas pakāpi, lieces un spiedes izturību, elastības moduļa izmaiņām, tajā skaitā atkarībā no termiskā trieciena.

Malšanas laika palielināšana (no 4 h līdz 24 h) veicina “amorfu” daļiņu izveidošanos izejas pulveros. Mālu piedeva sekmē daļiņu izmēru samazināšanos, kā arī to aglomerātu veidošanos. Šo daļiņu klātiene, it sevišķi 24 h maltu/homogenozētu pulveru pielietojums, veicina keramikas paraugu sablīvēšanos tradicionālā saķepināšanas procesā, bet pretēji – ja pielieto SPS. Hidrotermālā izejas pulvera apstrāde ir veicinājusi mullīta veidošanos pie zemākas temperatūras, bet ne sablīvēšanos.

Silīcija nitrīda un SiAlON nanopulveru (līdz 5 masas%) piedevu pielietošanas efektivitāte galvenokārt izpaužas tikai ar SPS saķepinātiem keramikas paraugiem. Ir sasniegts teorētiski iespējamais šo materiālu blīvums un līdz ar to augstas spiedes izturības vērtības (ap 600 MPa), kas trīskārt pārsniedz tradicionāli saķepinātu paraugu spiedes izturības vērtības. Šos paraugus raksturo augsta termiskā trieciena izturība. Tie iztur 10 ciklu temperatūras triecienu no 1000 °C uz 20 °C, saglabājot elastības moduļa vērtību samazināšanos pieļaujamās robežās. Silīcija nitrīda un SiAlON nanopulveru piedeva termiskā trieciena izturību un līdz ar to elastības moduli samazina.

SEM mikrofotogrāfijas parāda (to apstiprina arī rentgenfāžu analīzes rezultāti), ka keramikas paraugu, kas saķepināti tradicionāli vai ar SPS, mikrostruktūra veidota no mullīta vai pseidomullīta kristāliem veidojumiem ar ieslēgtiem ZrO₂ graudiem, kas pārsvarā ir kubiskā modifikācijā SPS gadījumā. Galvenā atšķirība abos saķepināšanas

procesos iegūtajiem paraugiem ir tā, ka tradicionāli saķepināto paraugu mikrostrukturā ir novērojama 'tukšumu' veidošanās, kuri aizpildās ar mullīta kristāliem, it sevišķi palielinot Si_3N_4 piedevas daudzumu. Mikrostrukūra keramikas paraugiem, kas saķepināti SPS procesā ir blīvāka – mullīta kristāli ir blīvi izvietojušies un tiem nav mullītam raksturīgās prizmatiskā formas. Rentgena fāžu analīze parāda arī to, ka bez minētajiem mullīta un $\text{ZrO}_{2\text{kub}}$ kristāliskiem veidojumiem mikrostrukturā ir novērojama korunda $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ un cirkona ZrSiO_4 klātesamība, palielinot Si_3N_4 piedevas daudzumu.

Pateicības

Darba izstrādē piedalījušies: bakalaurante Inga Raubiška; maģistranti Artūrs Korovkins, Lidija Isajeva, Kristiāns Ostrovskis; doktoranti Aleksejs Hmeļovs, Māris Rundāns, pētniece Aija Krūmiņa un pētnieks Ints Šeins.

Šie pētījumi ir veikti, pateicoties **Valsts pētījumu programmas** "Vie-
tējo resursu ilgtspējīga izmantošana – jauni produkti un tehnoloģijas (NATRES un GEO), apakšprojekta "Jauni keramikas materiāli un tehnoloģijas" un "Zemes dziļu resursu izpēte dabisko izejvielu dažādošanai un jaunu tehnoloģiju izstrādei" (2010.–2017. g.), kā arī **ERAF līdzfinansētā projekta** "Bezskābekļa savienojumu ietekme uz augsttemperatūras mullīta-cirkonija keramikas izstrādi, pielietojot netradicionālus saķepināšanas paņēmienus" (2014.–2015. g.) ietvaros No.2DP/2.1.1.1./14/APIA/VIAA/036, RTU ID 1838.

LITERATŪRAS SARAKSTS

- [1] U. Sedmalis, G. Sedmale, and I. Šperberga, "Alumīnija silikāti un to veidošanās iežos un tehnoloģiskos izstrādājumos," *Materiālzinātne un lietišķā ķīmija*, vol. 22, pp. 83–87, 2010.
- [2] G. Sedmale, I. Sperberga, and U. Sedmalis, "Phase Composition and Properties of Mullite Ceramic in High-temperature Testing," In Proc. of 9th International Conference "Modern Building Materials, Structures and Techniques", 2007, pp. 32–34.
- [3] G. Sedmale, A. Hmelov, I. Sperberga, J. Grabis, and A. Pludons, "Hydrothermal synthesis of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ powder and their application for high-temperature ceramics," *Chemine Technologija*, vol. 50, no. 1, pp. 56–61, 2009.
- [4] Г. П. Седмале, А. В. Хмельёв, "Характеристика муллито-циркониевой керамики, полученной из порошков, синтезированных гидротермальным способом," *Стекло и керамика*, vol. 4, pp. 23–27, 2011.

- [5] G. Sedmale, I. Sperberga, A. Hmelov, and I. Steins, "Characterisation of mullite – ZrO₂ceramics prepared by various methods," *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 18, no. 22, p. 222014, Sep. 2011. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/18/22/222014>
- [6] G. Sedmale, J. Grabis, and A. Hmelov, "Phase development and mechanical properties of high-temperature ceramic in the system mullite-ZrO₂," In Proc. of the International Conference "Functional and structural ceramic and ceramic matrix composites", 2009, pp. 237–243.
- [7] Г. П. Седмале, А. В. Хмельёв, "Влияние дисперсности керамических порошков на свойства муллито-ZrO₂ керамики," *Новые огнеупоры*, no. 1, pp. 41–46, 2011.
- [8] G. Sedmale, I. Sperberga, J. Grabis, A. Hmelov, and L. Lindina, "Characterization of mullite-zirconia ceramics produced from different synthesized powders," In Proc. of the 2nd International Congress on Ceramics – Global Roadmap for Ceramics, 2008, pp. 1–6.
- [9] G. M. Sedmale, I. Sperberga, A. Hmelov, U. Sedmalis, and A. Actins, "Phase Formation and Structure of Mullite-Alumina-Zirconia and Spinel-Enstatite Ceramics Developed from Synthetic and Mineral Raw Materials," *Materials Science Forum*, vol. 575–578, pp. 953–958, 2008. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.575-578.953>
- [10] Г. П. Седмале, И. Э. Шперберга, А. Хмельов, А. Патмалниекс, "Образование керамики в системе Al₂O₃-SiO₂-ZrO₂ в присутствии минерализаторов," *Огнеупоры и техническая керамика*, vol. 5, pp. 18–23, 2008.
- [11] G. M. Sedmale, I. Sperberga, I. Zalite, A. Krumina, and M. Rundans, "Mullite-ZrO₂ Based Ceramics with Si₃N₄ Additive," In Proc. of International Conference on Applied Mineralogy & Advanced Materials (AMAM 2015), 2015, pp. 51–52.
- [12] G. Sedmale, I. Sperberga, N. Zilinska, and I. Steins, "Spark Plasma Sintering (SPS) to the Mullite-Zirconia Ceramics Development," *Materials Science*, vol. 21, no. 1, Mar. 2015. <https://doi.org/10.5755/j01.ms.21.1.5501>
- [13] G. Sedmale, I. Steins, I. Zalite, and G. Mezinskis, "Microstructure and properties of mullite-ZrO₂ ceramics with silicon nitride additive prepared by spark plasma sintering," *Ceramics International*, vol. 42, no. 3, pp. 3745–3750, Feb. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.10.112>
- [14] G. Sedmale, M. Rundans, I. Sperberga, J. Setina, and A. Cimmers, "Ceramic of the Mullite-ZrO₂-SiAlON System During Spark Plasma Sintering," *Refractories and Industrial Ceramics*, vol. 57, no. 2, pp. 146–150, Jul. 2016. <https://doi.org/10.1007/s11148-016-9944-3>
- [15] Г. Седмале, М. Рунданс, И. Шперберга, Я. Сетиня, А. Циммерс, "Керамика системы муллит-ZrO₂-SiAlON в процессе спекания в плазме искрового разряда (SPS)," *Новые Огнеупоры*, no. 3, pp. 134–139, 2016.

Gaida Sedmale, *Dr. habil. chem.*, asociētā profesore, vadošā pētniece, ir vairāk nekā 200 zinātnisko publikāciju autore stikla un keramikas ķīmijas un tehnoloģijas jomā. Viņa ir arī vairāk kā 50 Latvijas un Krievijas patentu autore. Pēdējo 20 gadu laikā viņa ir pētījusi gan jaunus augsttemperatūras, gan tradicionālos keramiskos materiālus. Viņa pasniedz studiju kursu "Smalkkeramikas ķīmija un tehnoloģija" un ir zinātniskā vadītāja bakalaura un maģistra darbiem.

E-pasts: gaida-maruta.sedmale@rtu.lv

ORCID: 0000-0003-2672-304X

Uldis Sedmalis, *Dr. habil. chem.*, emeritētais profesors. U. Sedmaļa zinātniskās un akadēmiskās intereses bija: kristalogrāfija, mineraloģija, kā arī keramikas un stikla materiāli, izgatavoti no Latvijas derīgajiem izrakteņiem. Šajā jomās U. Sedmalis ir publicējis 5 monogrāfijas, mācību materiālus un vairāk nekā 350 zinātniskās publikācijas, kā arī aptuveni 100 Latvijas un Krievijas patentus.

Ingunda Šperberga, *Dr. sc. ing.* (1998. g.), asociētā profesore, vadošā pētniece. I. Šperberga ir vairāk nekā 75 zinātnisko publikāciju autore, to skaitā arī 5 monogrāfiju un mācību grāmatu autore. Viņas interešu lokā ir kristalogrāfija, mineraloģija, Latvijas derīgie izrakteņi, kā arī silikātu fizikālā ķīmija.

E-pasts: ingunda.sperberga@rtu.lv

ORCID: 0000-0002-7681-2203

Māris Rundāns ieguva maģistra grādu ķīmijas tehnoloģijā 2012. g. (Rīgas Tehniskās universitāte, Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte). Pašlaik viņš turpina studijas doktorantūras līmenī Rīgas Tehniskās universitātes Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātē. Viņa zinātniskās interešu jomas ir augsttemperatūras keramika un to sintēzes metodes, pielietojot gan dabiskus, gan sintētiskus izejmateriālus.

E-pasts: maris.rundans@rtu.lv

ORCID: 0000-0002-5801-1146

Gaida Sedmale, Uldis Sedmalis, Ingunda Šperberga, Māris Rundāns.

Dense high-temperature mullite-ZrO₂ ceramics.

The influence of some additives (clay mineral illite, Si₃N₄, SiAlON) and the processing of the initial powders on sintering of mullite-ZrO₂ ceramics (using traditional or plasma dispersion sintering processes), composition, structure, mechanical and ceramic properties of phases is shown.

The clay additive contributes to the reduction of the particle size of the powder, facilitates the densification of the ceramic samples in the traditional sintering process, but *vice versa* if SPS is used. Silicon nitride and SiAlON nanopowder additives are effective in the SPS process; samples reach a compressive strength of approximately 600 MPa in the case of Si₃N₄ additive; thermal shock resistance and elastic modulus are in the range of 180–220 GPa, which under a thermal shock of 1000/20 °C will reduce within the permissible limits. These values are about 20–25 % lower if SiAlON additive is used.

The microstructure of the ceramic samples traditionally sintered or sintered using a SPS process is formed by crystalline mullite or pseudomullite crystals with enclosed ZrO_2 grains that mostly are in the cubic modification. The main difference between the samples obtained in both sintering processes is that formation of voids filled with mullite crystals can be observed in the microstructure of traditionally sintered samples, especially if the amount of Si_3N_4 additive is increased. The microstructure of the ceramic samples sintered with SPS technology is denser – the mullite crystals are densely distributed and do not have the prismatic shape that is characteristic to mullite.

Blīva
augsttemperatūras
mullīta- ZrO_2
keramika