



Rīgas Tehniskās universitātes
Inženierzinātņu vidusskola

Zema blīvuma porainās keramikas izveide ar cenosfēru un Fe_2NiO_4 dzirkstizlādes plazmas saķepināšanu

Zinātniskās pētniecības darbs fizikā

Darba autors:

Aleksis Baduns

11. klases skolnieks

Darba Vadītājs:

Dr. Chem. Reinis Drunka

Darba konsultants:

Dr. Phys. Virgīnija Vītola

Rīga 2025

Anotācija

Darbā tiek izveidoti un pētīti porainās keramikas materiāli, kas izgatavoti saķepinot cenosfēras ar dzirkstizlādes plazmas saķepināšanas metodi dažādās temperatūrās un mainot Fe_2NiO_4 masas attiecību paraugā. Literatūras aprakstā aprakstītas cenosfēru īpašības un sastāvs, kā arī dzirkstizlādes plazmas saķepināšanas metode. Eksperimentāli tiek pētītas saķepināšanas temperatūras un cenosfēru maisījumu koncentrācijas ietekme uz izgatavoto materiālu īpašībām. Rezultātā tika noteikts, ka saķepināto cenosfēru materiāli ar vislielāko mehānisko izturību iegūti saķepinot 1250°C temperatūrā ar 5% Fe_2NiO_4 masas attiecību.

Darbs rakstīts latviešu valodā. Lappušu skaits – 21, attēlu skaits – 9, tabulu skaits – 3, pielikumu skaits – 9.

Atslēgas vārdi: zema blīvuma keramika, cenosfēras, termoelektrocentrāles, poraini materiāli.

Abstract

In this work porous ceramic materials are produced and researched by sintering cenospheres with the spark plasma sintering method in different temperatures and varying the weight proportions of Fe_2NiO_4 in the sample. In the literature review cenosphere properties, composition and the spark plasma sintering method is described. Experimentally the influence of temperature and cenosphere mixture concentration on the produced materials characteristics was researched. In result, it was determined that sintered cenosphere materials with the highest mechanical strength were produced by sintering in 1250°C and with a 5% Fe_2NiO_4 proportion by weight.

The work is written in Latvian. Page count – 21, image count – 9, table count – 3, attachment count – 9.

Keywords: low density ceramics, cenospheres, thermal power plants, porous materials.

Darbā lietotie saīsinājumi

TES – termoelektrostacija

CS – *cenospheres* – cenosfēras

SPS – *spark plasma sintering* – dzirkstizlādes plazmas saķepināšana

SEM – *scanning electron microscope* – skenējošais elektronu mikroskops

LVD – *low vacuum detector* – zema vakuuma detektors

XRD – *X-ray diffraction* – rentgenstaru difrakcija

Saturs

Anotācija	2
Darbā lietotie saīsinājumi.....	3
Ievads	5
1. Literatūras apskats.....	6
1.1. Zema blīvuma keramika.....	6
1.2. Cenosfēras	6
1.3. Dzirkstizlādes plazmas saķepināšana.....	7
2. Metožu apraksts.....	8
2.1. Cenosfēru saķepināšana ar SPS metodi	8
2.2. Citas darbā izmantotās metodes	9
3. Rezultāti un to izvērtējums.....	10
3.1. Saķepināšanas rezultāti	10
3.2. Paraugu blīvums.....	10
3.3. Paraugu fāžu sastāvs.....	12
3.4. Paraugu morfoloģija	12
3.5. Paraugu mehāniskās īpašības	13
Secinājumi.....	15
Izmantotā literatūra	16
Pielikumi	18

Ievads

Mūsdienās plaši izplatītas ir atjaunojamās enerģijas ieguves metodes, bet nevar noliegt jau ilgstoši pastāvošo tradicionālo enerģijas ieguvi. Visbiežāk enerģiju iegūst no ogles vai šķidrā kurināmā termoelektrostacijām, kuras izdala lielus apjomus CO₂ izmešu un arī pelnu. Pelnī un tajos esošās cenosfēras ir sadedzināšanas pārpalikums, kas termoelektrocentrālēs kā atkritumu produkts uzkrājas daudzu tūkstošu tonnu gadā. Šo atkritumu utilizācija veido ievērojamas papildus izmaksas, kas sadārdzina arī elektroenerģijas gala cenu patērētājiem, arī mums. Tieši šo iemeslu dēļ, aktuāli ir cenosfēru jaunu pielietojumu pētījumi, kas ļautu šo atkritumproduktu pārvērst produktos ar augstu pievienoto vērtību.

Cenosfēras ir mazas sfēriskas keramiskas daļiņas ar dobumu, kuras veidojas akmeņogļu sadegšanas procesā no tajās esošajiem paiemaisījumiem. Tās tiek izmantotas betona pildvielu pētījumos, bet šobrīd nav daudz pētījumu, kas aplūkotu to pielietojumu porainās keramikas materiālu izstrādē, tās saķepinot.[1] No cenosfērām veidotām keramikām piemīt ļoti zems blīvums, pat zem 0,5 g/cm³[2], tāpēc šādi materiāli būtu piemēroti aviācijas nozarei, termoizolācijai, kosmosa staciju uzbūvē, kā arī militārajā jomā droniem, kā viegls un izturīgs aizsargmateriāls.

Kā viena no perspektīvākajām metodēm šādu zema blīvuma keramiku iegūšanai uzskatāma dzirkstizlādes plazmas saķepināšana, jo tā spēj saķepināt daļiņas ar augstu kušanas temperatūru un lokāli daļiņu kontakta vietā sakausēt tās efektīvi kopā, tās karsējot ar dzirkstizlādi un viegli kompresējot presformā.

Pētījuma mērķis: noteikt optimālo saķepināšanas temperatūru un piedevu daudzumu paraugā, lai cenosfēras saķepinot ar dzirkstizlādes plazmas saķepināšanas metodi, iegūtu zema blīvuma keramiku ar augstāko mehānisko izturību.

Pētījuma hipotēze: pie lielākām saķepināšanas temperatūrām būs novērojama kvalitatīvāka saķepināšana un mehāniski izturīgāki paraugi, bet būs novērojams arī paraugu blīvuma pieaugums.

Darba uzdevumi:

1. Iepazīties ar pieejamo literatūru un pētījumiem, kas veikti šajā jomā.
2. Sintizēt vieglas porainās keramikas paraugus saķepinot cenosfēras ar dzirkstizlādes plazmas saķepināšanu dažādās temperatūrās un ar dažādām Fe₂NiO₄ masas attiecībām.
3. Analizēt iegūtos paraugus un secināt, kā mainītie saķepināšanas apstākļi ir ietekmējuši paraugu īpašības.

1. Literatūras apskats

1.1. Zema blīvuma keramika

Zema blīvuma keramika ir materiāls, kas sastāv no saķepinātām mikrosfērām un veido porainu struktūru. Tai ir iespējams plašs pielietojums aviācijas, auto, sporta un zemūdens izpētes nozarēs pateicoties tās zemajam blīvumam, un akustiskajām īpašībām. Zema blīvuma keramiku var iedalīt atvērtajā, slēgtajā un kompozītķeramikā, un to var izgatavot no stikla[3], Al_2O_3 , SiC, SiO_2 , oglekļa, kā arī cenosfērām.[4], [5] To var iegūt ar dažādām metodēm, tai skaitā, SPS, karstā presēšana, karstā izostatiskā presēšana u.c.[6], [7]

Zema blīvuma keramika ir arī termiski izturīga salīdzinājumā ar citiem zema blīvuma materiāliem, kas sastāv no alumīnija vai magnija. Jāņem vērā, ka šie materiāli pētījumos raksturoti kā trausli.[2]

1.2. Cenofēras

Cenofēras ir dobas noslēgtas pelnu mikrosfēras ar plānām sienām. Tajās dobums visbiežāk izveidojas kā viens burbulis, bet mazāki burbuļi arī iespējami CS sienās. CS atrodamas TES, visbiežāk ogļu kurināmā TES, pelnu izmešos. CS ir ar zemu blīvumu un lielu izturību pret augstām temperatūrām. Tās ir arī ķīmiski izturīgas pret bāziskām un skābām vielām.[2], [8] Cenofēras bieži izmantotas kā pildvielas dažādos cementveidīgos materiālos.[1], [9] Tās arī izmanto kā termoizolatorus un pārklājumus, pateicoties zemajam blīvumam, zemajai siltumvadītspējai un zemajai elektrovadītspējai.[1]

Cenofēras galvenokārt sastāv no alumīnija silikāta stikla, mullīta, kvarca, kalcīta, kā arī dzelzs oksīdiem, kalcija silikātiem, sulfātiem un citiem mikroelementiem. Tabulā 1.1. redzami kāda pētījuma dati cenofēru ķīmiskā sastāva noteikšanā.[8]

1.1.tabula. CS ķīmiskais sastāvs pēc svara %.[10]

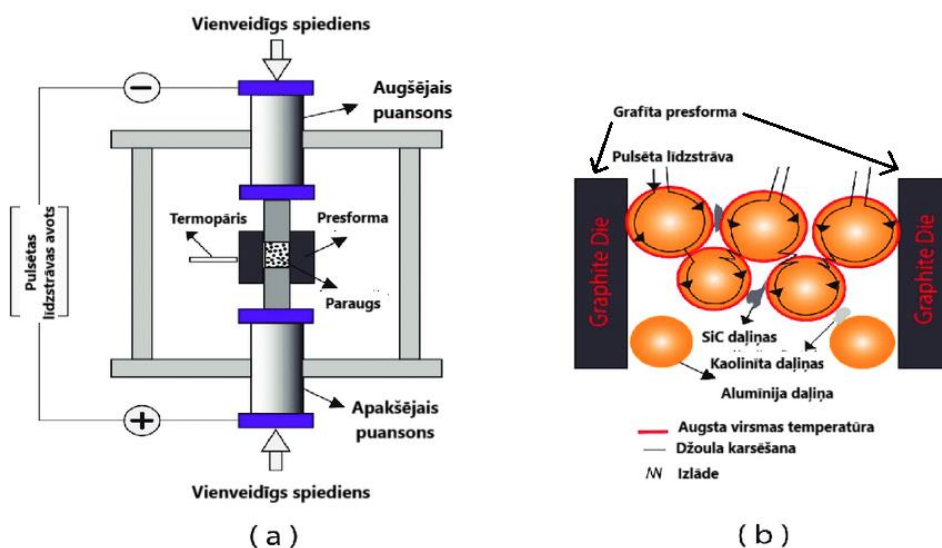
Paraugs	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K ₂ O	LOI * 400 °C,%	LOI * 1000 °C,%
CS1	56.5	36.9	1.4	2.4	1.2	1.1	0.5	0.5	0.1
CS2	53.8	40.7	1.0	1.4	0.6	0.5	0.4	0.6	0.4
CS3	61.4	24.4	3.4	1.9	1.6	0.5	2.2	3.9	0.2

*LOI - zudumi sadegšanā

CS šķietamais blīvums variē no 0,4 līdz 0,8 g/cm³, tas ir atkarīgs no definīcijas, vai CS tiek uzskatīts kā daļiņas ar šķietamo blīvumu zem ūdens blīvuma, vai kā dobjas daļiņas, kuru maksimālais blīvums būtu tāds kā veselai pelnu daļiņai, ap 2,0-2,6 g/cm³. Šis zema blīvums ir pateicoties gāzes burbulītim, kas ieslodzīts CS dobumā. Dažādiem CS izmēriem ir novērota konstanta CS diametra pret sienīņu biezuma attiecība ap 20-30. CS diametri variē no 5 μm līdz virs 600 μm, toties lielākā daļa CS diametru ir starp 20 μm un 300 μm.[2] CS zemo blīvumu nodrošina to dobums, tātad, lai izgatavotu zema blīvuma keramiku, nepieciešams saglabāt CS nesagrautas. Tātad CS nav vēlams pakļaut lieliem fiziskiem spēkiem, bet ieteicams izmantot citas vieglākas presēšanas metodes.

1.3. Dzirkstizlādes plazmas saķepināšana

Dzirkstizlādes plazmas saķepināšana ir process, kurā pulverveida paraugu saķepina vadot tam un presformai cauri strāvu. Paraugam jāatrodas elektrības vadošā presformā, visbiežāk izmanto grafitā presformas.[11] Saķepināšanas procesā līdzstrāva tiek kontrolēti pulsēta, un paraugs atrodas kamerā zemā atmosfēras spiedienā, vakuumā vai inertā gāzē. Paraugam presformā tiek pielikts vienpusējs spēks to saspiežot. SPS iekārtas darbības shēma attēlota 1.1. attēlā (a). Šīs metodes lielākās priekšrocības ir spēja saķepināt daļiņas tieši to kontaktpunktos un nesakausēt daļiņas kopā lielākos gabalos, redzams 1.1. attēlā (b), kas nodrošina daļiņu saķepināšanu zemākās temperatūrās, precīzu temperatūras noteikšanu un ātru saķepināšanas procesu. Ar SPS metodi var sasniegt temperatūras pieaugšanas ātrumu līdz pat $1000^{\circ}\text{C}/\text{min}$. [7] SPS arī nodrošina saķepināšanu zemākās temperatūrās grūti saķepināmiem materiāliem un izmanto vairāk enerģijas lietderīgi, jo primāri netiek karsēta telpa ar gāzi un vadīts siltums ar konvekciju.[12] Ar SPS iespējams saķepināt dažādus materiālus, piemēram, titāna nitrīdu, kas uzskatīts, kā grūti saķepināms materiāls, bet ar SPS iespējams iegūt šīs vielas blīvi saķepinātus paraugus.[7] Titāna nitrīdam raksturīga augsta kušanas temperatūra, cietība un nodilumizturība, kas pierāda tā nozīmi materiālzinātnē.[13] Ar SPS iespējams saķepināt vēl daudz citu materiālu, kā $\text{TiB}_2\text{-SiC-Si}_3\text{N}_4$ metālkeramiku[6], $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ [14], $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{-Mo}$ [15], $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$, caurspīdīgu keramiku, biomateriālus, materiālus ar zemu termisko izplešanos un materiālus kodolenerģijas ieguves pielietojumam.[7]



1.1.attēls. SPS darbības principa shēma.[16]

Jāņem vērā, ka SPS bieži sastopama problēma ir saķepinātā parauga homogenitāte. Saķepinātā parauga homogenitāti ietekmē materiāla elektrovadītspēja, presformas sienību biezums un grafitpapīra izmantošana, lai nodrošinātu, ka strāva tiek vienmērīgi vadīta caur paraugu. Kaut SPS procesā enerģija tiek koncentrēta tieši daļiņu kontakta punktos, šis process tomēr patērē lielus enerģijas daudzumus, lai ar pulsētu strāvu sakausētu daļiņas.[7]

Pateicoties SPS priekšrocībām, tieši šī metode tika izvēlēta šajā pētījumā CS saķepināšanai. Tālāk darbā aprakstītas pētījumā izmantotās metodes.

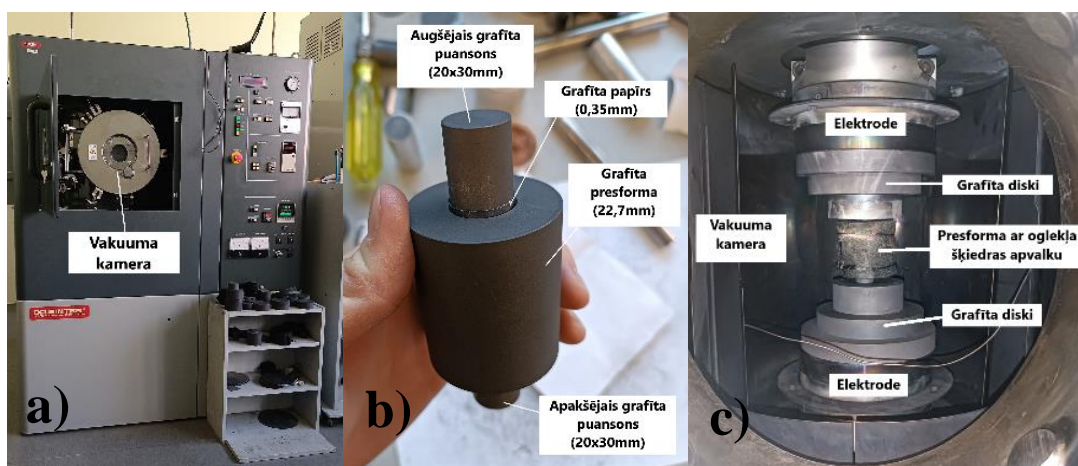
2. Metožu apraksts

2.1. Cenosfēru saķepināšana ar SPS metodi

Paraugu saķepināšanu veica ar SPS iekārtu “DR. Sinter SPS 825” (2.1. attēls (a)), kuras maksimālā saķepināšanas temperatūra ir 2400°C un kompresēšanas spēks 250kN. Paraugi tika saķepināti temperatūru intervālā no 1100°C līdz 1250°C un kompresēti ar aptuveni 0,4kN lielu spēku, lai nesekmētu pārmērīgu saķepšanu un poru sabrukšanu, tādējādi nodrošinot zema blīvuma porainās keramikas izveidi.

Parauga maisījums tika izgatavots mazā plastmasas traukā iesverot nepieciešamo 150-250µm cenosfēru un Fe₂NiO₄ attiecību tā, lai kopējā parauga masa būtu 6,85g.

Paraugu sagatavojot saķepināšanai ar SPS tika izmantotas 20,7mm grafitā presformas ieklātas ar 0,35mm grafitā papīru. Ievietoja apakšējo 20x30mm puansonu un presformas iekšienē ieklāja 0,35mm grafitpapīru uz puasona. Presformā tika iebērts parauga maisījums un sablīvēts viegli tricinot. Pa virsu paraugam tika uzklāts cilindrisks 0,35mm grafitpapīrs un uzlikts augšējais puansons piespiežoties pret grafitpapīru un paraugu. Sagatavota presforma redzama attēlā 2.1. (b). Presformas ārpusi apsedza ar 4,5mm biezu oglekļa šķiedras termiski izolējošu apvalku un piesēja ar oglekļa šķiedras auklu. Sagatavoto presformu ievietoja SPS iekārtas vakuuma kamerā tā, ka puasoni atrodas starp vairākām atbilstoša izmēra grafitā diskām, kas kontaktējas ar puasoniem un SPS iekārtas elektrodēm. Starp grafitā diskām un SPS iekārtas elektrodēm ieklāja 0,35mm grafitā papīru (2.1.attēls (c)). Novietoja paraugu tā, lai presformas sānā esošais temperatūras mērīšanas urbums sakrīt ar iekārtas pirometra mērīšanas asi, lai precīzāk noteiktu temperatūru paraugam presformas iekšienē. Attālums starp elektrodēm un grafitā diskām tika samazināts līdz izveidojas kontakts ar elektrodi un grafitā disku. SPS iekārtas sarūkuma mērītāju nonullēja un uzstādīja 0,4kN saspiešana spēku. Paragu pakļāva saspiešanai aptuveni 10 minūtes, tik ilgi, līdz sarūkšana beigusies, lai sablīvētu paraugu pirms saķepināšanas. Sarūkuma mērītājs tika nonullēts, vakuuma kamera aizslēgta un atmosfēras spiediens kamerā samazināts līdz 6Pa. Šādā stāvoklī paraugs tika atstāts aptuveni 20 minūtes, kamēr tas saruka vakuuma ietekmē. Saķepināšanu veica ar karsēšanas parametriem, kas iepriekš izvēlēti katram paraugam atsevišķi. Visu paraugu saķepināšanā tika uzstādīts temperatūras pieaugšanas ātrums 100°C/min, bet pēdējos 20°C līdz saķepināšanas temperatūrai ātrums tika uzstādīts 20°C/min, lai nepārsniegtu saķepināšanas temperatūru. Paraugu saķepināšanas temperatūrā uzturēja 2 minūtes pirms SPS iekārta beidz karsēšanu. Saķepināšanas procesā nepieciešams regulēt pirometra pozīciju, lai tā mērīšanas ass vienmēr sakrīt ar presformas temperatūras mērīšanas urbumu.



2.1.attēls. SPS iekārta (a), sagatavota presforma (b), presforma iekšā iekārtā (c).[17]

2.2. Citas darbā izmantotās metodes

Saķepināto paraugu masas, blīvuma un porainības noteikšanai tika izmantoti “Precisa LS 220A SCS” svāri, kuru maksimālais nomērāmais svārs ir 220g, minimālais ir 0,01g un kļūda ir 0,0001g. Šī iekārta ir īpaši paredzēta arī iegremdētu paraugu svēršanai, kā redzams 1. pielikumā. Pirms paraugu svēršanas, tie tika noslīpēti, lai atbrīvotos no saķepināšanas procesā pārpalikušā grafīta papīra. Vispirms tika nomērīts paraugu sausais svārs, tad iekārta tika sagatavota iegremdētā parauga svāra mērīšanai. Paraugi tika iegremdēti destilēta ūdens tvertnē, atbalstoties uz kausiņu, kas savienots ar svāriem. Ūdens temperatūra tika nomērīta (28°C). Paraugs tika atstāts iegremdēts aptuveni 5 minūtes pirms mērījuma veikšanas, lai nodrošinātu, ka lielākā daļa poru ir aizpildījušās ar ūdeni. Mērījumi tika veikti visiem paraugiem un pēc iegremdēšanas paraugi tika ievietoti žāvēšanas skapī aptuveni 100°C temperatūrā. Paraugu šķietamo blīvumu noteica pirms spiedes izturības notiekšanas testa, nomērot to diametru un augstumu ar mikrometru un nosverot ar analītiskajiem svāriem, kuru maksimālais nomērāmais svārs ir 210g un kļūda ir 0,01g.

Fāžu sastāva analīze saķepinātajiem paraugiem tika veikta ar “Bruker D8 Advance” XRD iekārtu ar vara katoda rentgenlampu 40kV spriegumā un ar 40mA strāvu, 2. pielikums. XRD ainas tika uzņemtas diapozonā no 5 līdz 80° ar datu reģistrācijas soļa izmēru 0,02°, kopējo soļu skaitu 3500 un soļa ilgumu 0,1 sekunde. Precīzai iekārtas darbībai paraugam jābūt sasmalcinātam ar daļiņu izmēru aptuveni 5µm. Ar piestu un piestalu sasmalcinot paraugus neizdevās iegūt tik smalku pulveri, bet tika iegūts pulveris, kuru var iepildīt kivetē un veikt salīdzinoši precīzus mērījumus. Kivete ar sasmalcināto paraugu tiek ievietota iekārtā uz paraugu platformas, kura novieto izvēlēto paraugu nepieciešamajā pozīcijā mērījuma veikšanai. Mērījumi tika veikti atsevišķiem paraugiem.

Saķepināto paraugu morfoloģijas analīze tika veikta ar “Nova NanoSEM 650” SEM iekārtu. Iekārtai nepieciešami paraugi ne lielāki par 5mm augstumā, tādēļ analizējamie paraugi tika iepriekš sagriezti attiecīgajam augstumam un slīpēti. Sagatavojot paraugus ievietošanai iekārtā nepieciešami gumijas cimdi, lai samazinātu svešu daļiņu nokļūšanu uz paraugu virsmas. Paraugi tika pielīmēti ar vadošo līmēti pie paraugu turētāja. Paraugu turētājs ar paraugiem tika ievietots iekārtā un iekārta tika aizslēgta. Tika izmantots LVD zemā vakuumā ar 15kV spriegumu un elektronu kūļa diametrs 3nm, jo analizējamās daļiņas nav ļoti maza izmēra. Tika analizētas četru paraugu virsmas un uzņemtas virsmas morfoloģijas mikrofotogrāfijas dažādos parauga punktos, lietojot dažādu palielinājumu.

Saķepināto paraugu spiedes izturību noteica ar “Toni Technik ToniNORM model 2020”, kura maksimālais saspiešanas spēks ir 300kN. Iekārta darbojas ar hidrauliku, pakāpeniski pieaugot pieliktajam spēkam, kas spiež uz paraugu. Spēka pieaugšanas ātrums tika uzstādīts 60 N/s. Precīza mērījuma veikšanai, iekārtā tiek ievadīti paraugu augstuma, platuma un masas dati. Iekārta veic mērījumu līdz konstatēta parauga sabrukšana. Spiedes izturību mērīja visiem paraugiem, arī tiem, kas tika iepriekš sagriezti, jo iekārta mēra izturību ņemot vērā ievadītās parauga dimensijas.

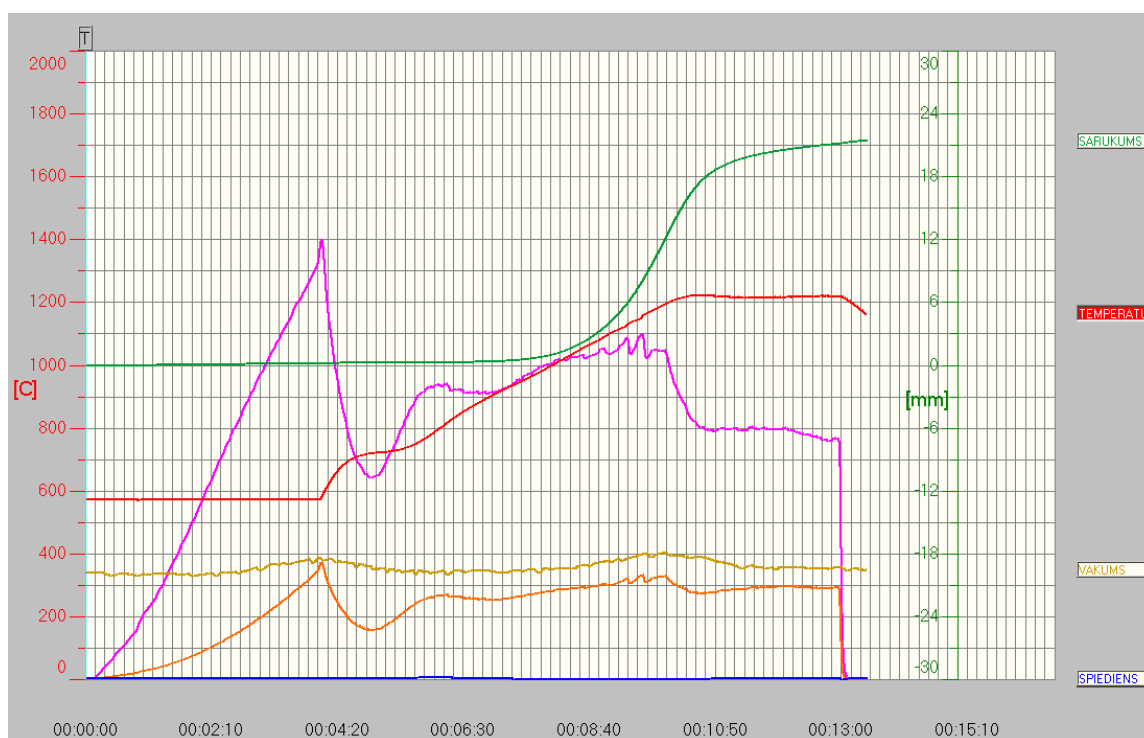
Visi paraugi tika sagriezti ar “Struers Labotom-3” iekārtu un slīpēti ar “Struers LaboForce-3 LaboPol-6” iekārtu.

3. Rezultāti un to izvērtējums

3.1. Saķepināšanas rezultāti

Tika izgatavoti 14 paraugi, bet viena no tiem sagatavošanai bija nepieciešams eksperimenta atkārtojums. Kļūdaina saķepināšana notika SPS-1081 paraugam, 3. pielikums, kur izkusa paraugs un presēšanas laikā iztecēja no presformas, jo sasniedza nevēlami augstu temperatūru, 4. pielikums. Šis paraugs tika izgatavots atkārtoti, 5. pielikums.

Veiksmīgas saķepināšanas gadījumā, kā redzams attēlā 3.1., kur redzams parauga SPS-1075 saķepināšanas datu grafiks ar y asī attēlotu saķepināšanas temperatūru, sarukumu, vakuumu, spiedienu, strāvas stiprumu un spriegumu pret laiku (x ass). Grafikā novērojams gandrīz vienmērīgs temperatūras pieaugums līdz vēlamajai saķepināšanas temperatūrai, 1200°C, un novērojama uzturēšana šajā saķepināšanas temperatūrā 2 minūtes. Pastiprināta parauga sarukšana visos gadījumos sākās pie 1000 – 1100°C.



3.1.attēls. Parauga SPS-1075 SPS dati reģistrēti grafikā.[17]

3.2. Paraugu blīvums

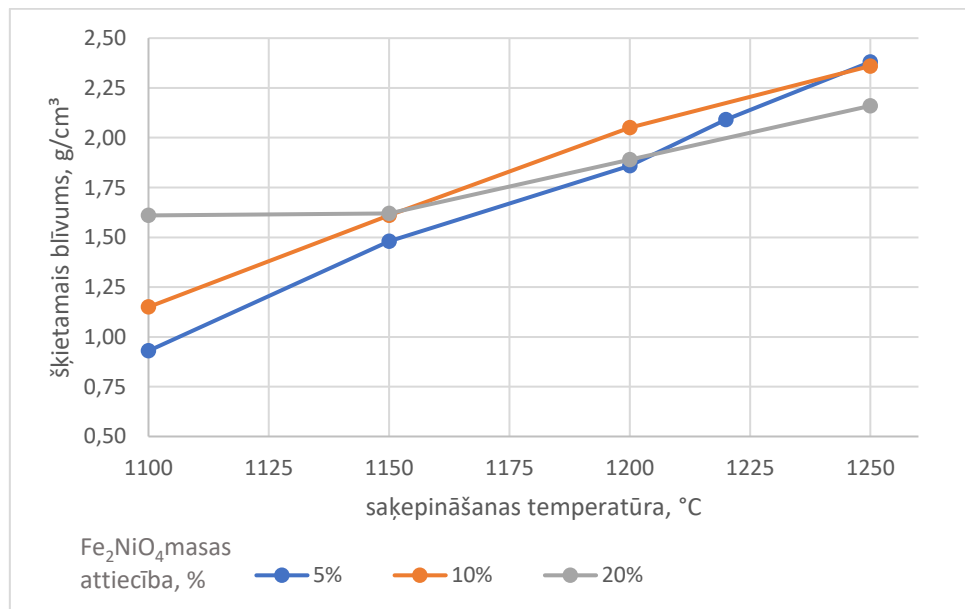
Paraugu šķietamais blīvums tika aprēķināts sagrieztiem un slīpētiem paraugiem pirms mehāniskās izturības noteikšanas ar pilnīgo sabrukšanu. Paraugu porainību noteikt neizdevās, jo to poras nebija iespējams īsā laikā pilnīgi aizpildīt ar ūdeni, tāpēc rezultāti uzskatāmi par neprecīziem.

Tabulā 3.1. redzams, ka visās Fe_2NiO_4 koncentrācijās novērojama šķietamā blīvuma pieaugšana, pieaugot saķepināšanas temperatūrai. Tabulā 3.1. šķietamā blīvuma kolonnas krāsojums saskatāmāk attēlo datus, tumši sarkans norāda zemāko vērtību un tumši zaļš augstāko, krāsas starp sarkano un zaļo ir pārējās vērtības, atbilstoši to lielumam. Viszemākais šķietamais blīvums, 0,93g/cm³, novērojams 5% Fe_2NiO_4 paraugam SPS-1076, kas saķepināts 1100°C. Visaugstākais šķietamais blīvums, 2,38g/cm³, piemīt 5% Fe_2NiO_4 paraugam SPS-1086, kas saķepināts 1250°C temperatūrā, toties līdzīgs blīvums, 2,36g/cm³, piemīt 10% Fe_2NiO_4 paraugam SPS-1080, kas saķepināts arī 1250°C temperatūrā.

3.1.tabula. Saķepināto paraugu šķietamā blīvuma noteikšana.[17]

Paraugs	Saķepināšanas temp., °C	Fe ₂ NiO ₄ masas attiecība, %	Diametrs, mm	Laukums, mm ²	Augstums, mm	Masa, g	Šķietamais blīvums, g/cm ³
SPS-1076	1100	5	20	314,2	8,4	2,47	0,93
SPS-1074	1150	5	20	314,2	8,7	4,05	1,48
SPS-1072	1200	5	20	314,2	8,2	4,80	1,86
SPS-1075	1220	5	20	314,2	8,5	5,55	2,09
SPS-1086	1250	5	20	314,2	8,4	6,32	2,38
SPS-1077	1100	10	20	314,2	7,9	2,86	1,15
SPS-1078	1150	10	20	314,2	6,9	3,48	1,61
SPS-1079	1200	10	20	314,2	8,5	5,45	2,05
SPS-1080	1250	10	20	314,2	8,2	6,09	2,36
SPS-1084	1100	20	20	314,2	8,3	3,30	1,61
SPS-1083	1150	20	20	314,2	6,6	3,34	1,62
SPS-1082	1200	20	20	314,2	8,3	4,89	1,89
SPS-1085	1250	20	20	314,2	8,4	5,69	2,16

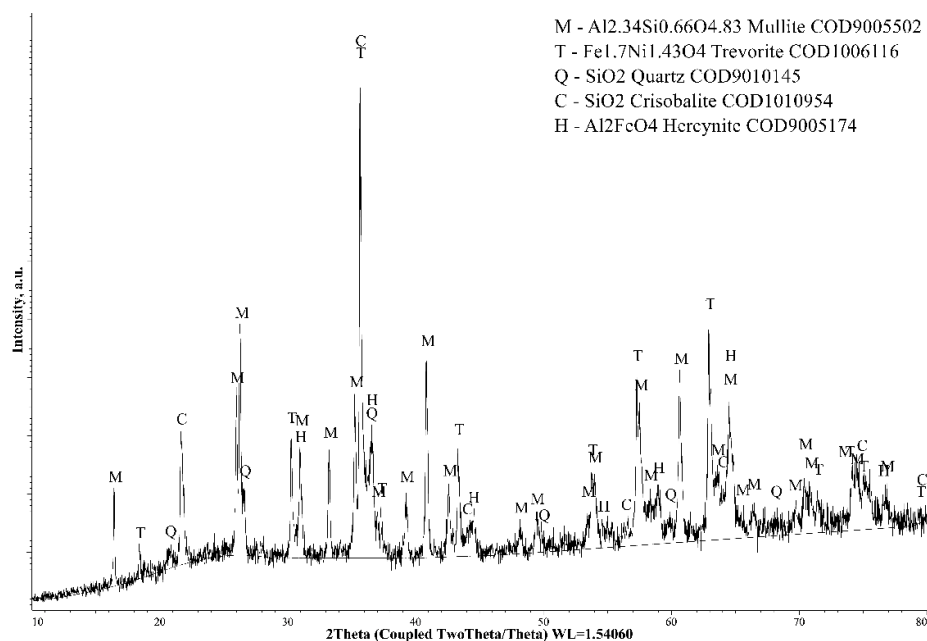
Attēlā 3.2. attēlots grafiks, kur salīdzina dažādu Fe₂NiO₄ masas attiecību paraugu šķietamo blīvumu ar saķepināšanas temperatūru, un tajā novērojama sakarība. Pieaugot saķepināšanas temperatūrai, pieaug arī šķietamais blīvums, ko var izskaidrot ar CS sakušanu kopā. Lielākais blīvums, 2,38g/cm³, novērojams paraugam SPS-1086, kas saķepināts augstākajā temperatūrā, 1250°C, ar piedevas masas attiecību 5%. Paraugi ar piedevas masas attiecību 10% ir lielākoties blīvāki. Paraugi ar 20% piedevas masas attiecību ir blīvāki tikai pie zemākām saķepināšanas temperatūrām, bet paraugi ar 5% piedevas masas attiecību ir blīvāki pie augstākām saķepināšanas temperatūrām. Šis, iespējams, tādēļ, ka Fe₂NiO₄ pulveris ir blīvāks par CS, tātad pat nesāķepināta parauga blīvums būs liels ar lielāku piedevas masas attiecību, bet pie lielākām temperatūrām CS saķepšana nodrošinās parauga blīvuma pieaugumu.



3.2.attēls. Šķietamais blīvums paraugiem dažādās Fe₂NiO₄ masas attiecībās salīdzinājumā ar saķepināšanas temperatūru.[17]

3.3. Paraugu fāžu sastāvs

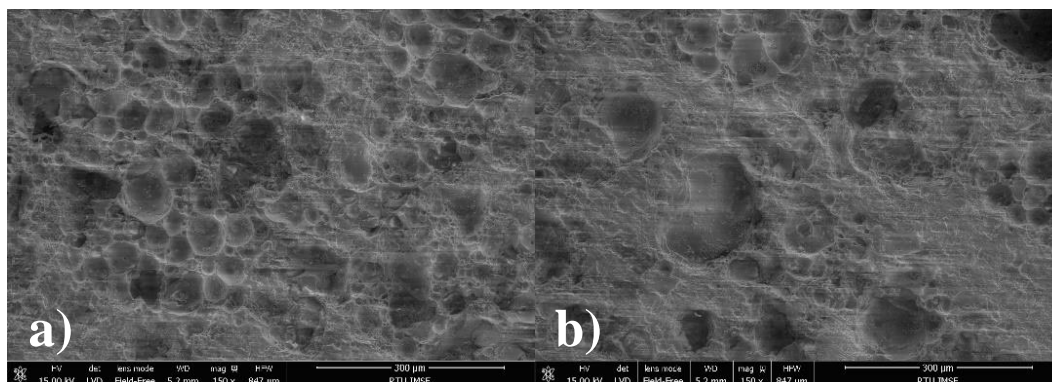
Attēlā 3.3. attēlota 20% Fe_2NiO_4 parauga SPS-1083 XRD aina. Saķepinātajam paraugam novērojamas kristāliskās fāzes: mullīts (27 2 θ), kvarcs (37 2 θ), kristobalīts (36 2 θ), hercinīts (65 2 θ), trevorīts (36 2 θ). Mullīts un kvarcs lielā apjomā ir CS sastāvā. Kristobalītam un kvarcam ir vienāda ķīmiskā formula, SiO_2 tikai kristobalītam atšķirās kristāliskā struktūra, tādējādi var izskaidrot tā veidošanos paraugā no kvarca. Trevornīts, visticamāk, iegūts no pievienotā Fe_2NiO_4 . Hercinīts, kura ķīmiskā formula ir Al_2FeO_4 , varētu būt izveidojies no CS esošā alumīnija oksīda un dzelzs oksīda, kā arī pievienotā Fe_2NiO_4 . Šīm vielām piemīt izteikta ķīmiskā stabilitāte normālos apstākļos, reakcijas noris saķepināšanā, jo tiek sasniegtas augstas temperatūras, kas nodrošina nepieciešamo enerģiju konkrētām ķīmiskām reakcijām.



3.3.attēls. Parauga SPS-1083 XRD aina.[17]

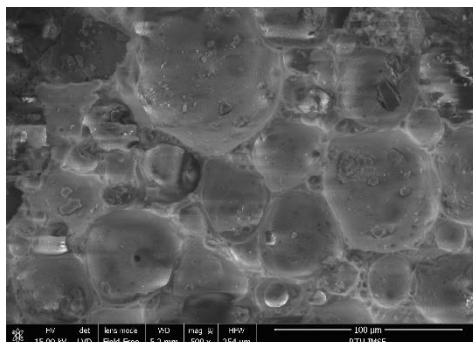
3.4. Paraugu morfoloģija

SEM attēlos uz paraugu šķērs griezuma virsmas novērojamas saķepušas cenošfēras. Attēlā 3.4. (b) novērojama lielāka izmēra cenošfēra, kas mazliet deformējusies, toties CS nav novērojamas plaisas un telpa starp tām veiksmīgi aizpildīta, kas nodrošina parauga izturību. Citviet, kā attēlā 3.4. (a), novērojamas zonas ar vairākām sakopotām mazāka izmēra CS.



3.4.attēls. Parauga SPS-1074 šķērs griezuma virsma SEM attēlā 150x pietuvinājumā.[17]

Attēlā 3.5., kur parauga SPS-1074 šķēsgriezuma virsma redzama 500 reižu pietuvinājumā, novērojams, ka poru izmērs paraugā ir daudzveidīgs. Novērojamas poras ar aptuveno diametru 50µm, 30µm un 15µm, kā arī attēlā 3.4. (b) novērojamas poras ar 100µm un pat 200µm aptuveno diametru. Lielāka izmēra poras izskaidrojamas ar saķepināto CS frakciju, kas iekļāvās 150 – 250µm robežās, toties mazāka izmēra poras iespējams veidojās no sīkiem burbulīšiem CS sienīnās. Pielikumā 6. var arī novērot adatveida struktūras CS sienīnās.



3.5.attēls. Parauga SPS-1074 šķēsgriezuma virsma SEM attēlā 500x pietuvinājumā.[17]

3.5. Paraugu mehāniskās īpašības

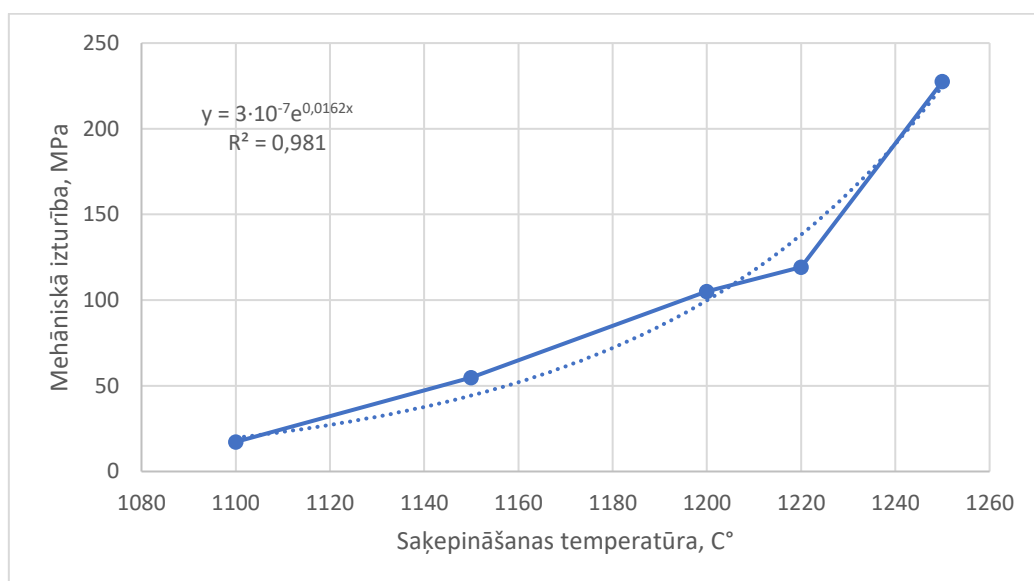
Visi izgatavotie paraugi raksturojami kā trausli, jo to sabrukšana notiek spontāni bez plaisāšanas vai deformēšanās pazīmēm pirms sabrukšanas. Paraugam SPS-1080 sabrukšanas tests tika veikts atkārtoti, jo ierīce noreagēja un veica mērījumu paraugam nesabrūkot. Iespējams, paraugā izveidojās plaisas no pirmās saspiešanas, tāpēc gala sabrukšanas spēka vērtība, iespējams, ir neprecīza.

Tabulā 3.2. novērojama paraugu mehāniskā izturība un tās salīdzinājums ar blīvumu. 7. kolonnas krāsojums saskatāmāk attēlo mehānisko izturību salīdzinājumā ar paraugu šķietamo blīvumu, tumši sarkans norāda zemāko vērtību un tumši zaļš augstāko, krāsas starp sarkano un zaļo ir pārējās vērtības, atbilstoši to lielumam. Visaugstākā vērtība, 95,62N·m/kg, atbilst paraugam SPS-1086, kas saķepināts augstākajā temperatūrā, 1250°C, un ar Fe₂NiO₄ masas attiecību 5%. Viesiem 5% Fe₂NiO₄ paraugiem ir salīdzinoši liela šī vērtība.

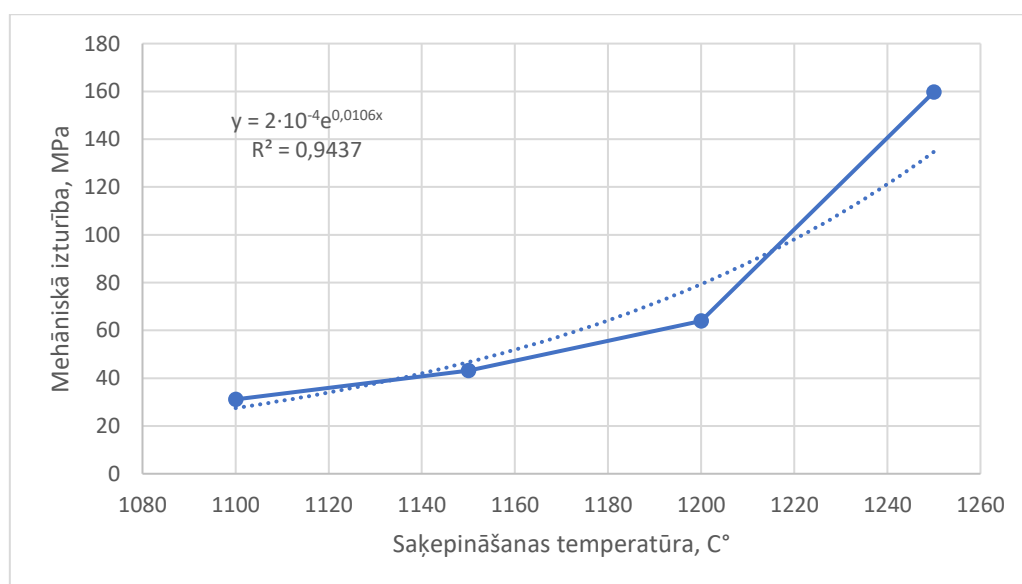
3.2.tabula. Saķepināto paraugu mehāniskā izturība.[17]

Paraugs	Saķepināšanas temperatūra, °C	Fe ₂ NiO ₄ masas attiecība, %	Šķietamais blīvums, g/cm ³	Sabrukšanas spēks, kN	Mehāniskā izturība, MPa	Mehāniskā izturība/šķietamais blīvums, N·m/kg
SPS-1076	1100	5	0,93	5,42	17,25	18,54
SPS-1074	1150	5	1,48	17,25	54,90	37,09
SPS-1072	1200	5	1,86	33,00	105,05	56,47
SPS-1075	1220	5	2,09	37,47	119,28	57,07
SPS-1086	1250	5	2,38	71,50	227,58	95,62
SPS-1077	1100	10	1,15	9,59	30,53	26,54
SPS-1078	1150	10	1,61	16,94	53,93	33,49
SPS-1079	1200	10	2,05	26,57	84,58	41,25
SPS-1080	1250	10	2,36	7,31	23,28	9,86
SPS-1080-1	1250	10	2,36	13,37	42,56	18,03
SPS-1084	1100	20	1,61	9,78	31,12	19,32
SPS-1083	1150	20	1,62	13,57	43,20	26,66
SPS-1082	1200	20	1,89	20,07	63,87	33,79
SPS-1085	1250	20	2,16	50,18	159,74	73,95

Attēlos 3.6. un 3.7. novērojama pieaugoša parauga mehāniskā izturība, pieaugot saķepināšanas temperatūrai. Pie lielākām saķepināšanas temperatūrām paraugu šķietamais blīvums attiecīgi bija lielāks, tādējādi paraugu mehānisko izturību var izskaidrot ar parauga blīvuma pieaugšanu, CS vairāk saķepot un sakūstot lielākās temperatūrās.



3.6.attēls. Mehāniskā izturība 5% Fe₂NiO₄ paraugiem salīdzinājumā ar saķepināšanas temperatūru.[17]



3.7.attēls. Mehāniskā izturība 20% Fe₂NiO₄ paraugiem salīdzinājumā ar saķepināšanas temperatūru.[17]

Pielikumā 7. novērojama parauga mehāniskās izturības pieaugšana tikai līdz 1200°C saķepināšanas temperatūrai, un paraugam SPS-1080, kas saķepināts 1250°C temperatūrā, novērojama ļoti zema mehāniskā izturība. Šo varētu izskaidrot ar kļūdaino mērījumu paraugam SPS-1080. Tā kā 5% un 20% Fe₂NiO₄ paraugiem novērojams liels mehāniskās izturības pieaugums pie lielākām saķepināšanas temperatūrām, tad varētu uzskatīt, ka arī 10% paraugam mehāniskā izturība būtu visaugstākā pie visaugstākās saķepināšanas temperatūras.

Secinājumi

1. Apskatītā literatūra liecina, ka CS saķepināšana ar SPS metodi vēl nav plaši pētīta, bet tai iespējams plašs pielietojums dažādās nozarēs, piemēram, aviācijā, autobūvē, militārajā nozarē un pat kosmosa izpētē, pateicoties materiāla zemajam blīvumam, zemajai siltumvadītspējai, salīdzinoši lielajai mehāniskajai izturībai, kā arī ķīmiskajai un termiskajai stabilitātei.
2. Cenosfēru saķepināšana ar SPS metodi izdevusies veiksmīgi un, ievērojot noteiktus apstākļus, iespējams izgatavot zema blīvuma saķepinātus porainās keramikas paraugus. Saķepinot paraugus ar 5% Fe_2NiO_4 masas attiecību temperatūras intervālā 1100-1250°C, iespējams iegūt paraugus ar šķietamo blīvumu no 0,93g/cm³ līdz 2,38g/cm³.
3. Izgatavotie paraugi izdevušies poraini, ar zemu blīvumu un trausli. Hipotēze apstiprinās, ka, saķepinot CS lielākās temperatūrās, iegūto paraugu blīvums un mehāniskā izturība ir lielāka. Visizturīgākais paraugs, 227,58MPa, kā arī visizturīgākais salīdzinājumā ar blīvumu, 95,62N·m/kg, iegūts saķepinot CS 1250°C temperatūrā un ar Fe_2NiO_4 masas attiecību 5%. Vismazākā blīvuma paraugs, 0,93g/cm³, arī iegūts ar 5% piemaisījuma masas attiecību, bet zemā temperatūrā, 1100°C. Iegūtajos paraugos sastopamas kristāliskās fāzes: mullīts, kvarcs, kristobalīts, hercinīts un trevornīts, kas ir ķīmiski stabilas vielas, tātad paraugi arī ir ķīmiski stabili.

Izmantotā literatūra

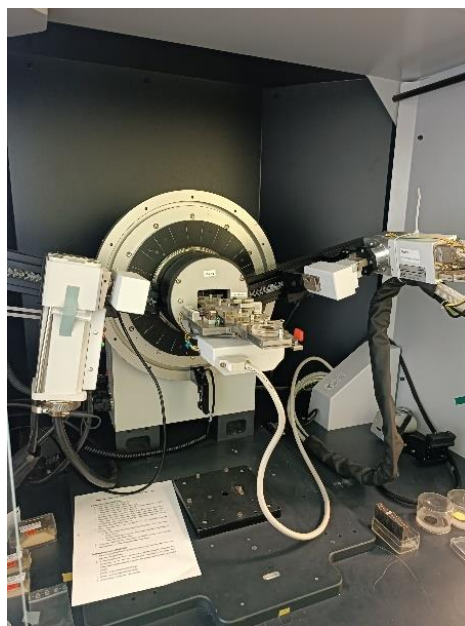
- [1] G. Yue, L. Zhang, M. Li, W. Tan, and J. Zhang, “Experimental study on thermodynamic and rheological properties of fly ash cenospheres concrete during high temperature processes,” *Constr Build Mater*, vol. 458, p. 139558, Jan. 2025, doi: 10.1016/J.CONBUILDMAT.2024.139558.
- [2] T. V. Eiduks *et al.*, “Study of Lightweight Ceramic Matrix-Less Syntactic Foam Composed of Cenosphere Using Spark Plasma Sintering,” *Materials*, vol. 17, no. 2, Jan. 2024, doi: 10.3390/ma17020450.
- [3] R. Anaya, M. F. Hernández, A. Mocciaro, D. Richard, and N. M. Rendtorff, “Reused green glass for the production of low-density ceramic proppants,” *Open Ceramics*, vol. 19, p. 100659, Sep. 2024, doi: 10.1016/j.oceram.2024.100659.
- [4] Z. Yousaf, M. Smith, P. Potluri, and W. Parnell, “Compression properties of polymeric syntactic foam composites under cyclic loading,” *Compos B Eng*, vol. 186, p. 107764, Apr. 2020, doi: 10.1016/J.COMPOSITESB.2020.107764.
- [5] “Metal Matrix Syntactic Foams: Processing, Microstructure, Properties and ... - Google Books.” Accessed: Jan. 02, 2025. [Online]. Available: https://books.google.lv/books?hl=en&lr=&id=yfjuAwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PR7&dq=metal+matrix+syntactic+foams&ots=6Cfnx4knV4&sig=_IAI6fYt1EMKNr25k9zJ4gKYGz4&redir_esc=y#v=onepage&q=metal%20matrix%20syntactic%20foams&f=false
- [6] X. Ouyang, H. Chen, H. Yi, F. Yin, and D. Xia, “Effect of sintering process on microstructure and mechanical properties of spark plasma sintered TiB₂-SiC-Si₃N₄ cermets,” *Ceram Int*, Nov. 2024, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2024.11.150.
- [7] M. Suárez *et al.*, “Challenges and Opportunities for Spark Plasma Sintering: A Key Technology for a New Generation of Materials,” *Sintering Applications*, Feb. 2013, doi: 10.5772/53706.
- [8] A. Jaworek, A. T. Sobczyk, T. Czech, A. Marchewicz, and A. Krupa, “Recovery of cenospheres from solid waste produced by coal-fired power plants,” *Cleaner Waste Systems*, vol. 6, p. 100109, Dec. 2023, doi: 10.1016/J.CLWAS.2023.100109.
- [9] G. Y. Zhang, J. Wang, Y. Zheng, Z. Wang, and X. Y. Wang, “Perforated cenospheres used to enhance the engineering performance of high-performance cement-slag-limestone ternary binder,” *Constr Build Mater*, vol. 455, p. 139084, Dec. 2024, doi: 10.1016/J.CONBUILDMAT.2024.139084.
- [10] A. Shishkin *et al.*, “Physical, Thermal, and Chemical Properties of Fly Ash Cenospheres Obtained from Different Sources,” *Materials 2023, Vol. 16, Page 2035*, vol. 16, no. 5, p. 2035, Mar. 2023, doi: 10.3390/MA16052035.
- [11] P. Nieroda, M. J. Kruszewski, J. Leszczyński, K. Mars, and A. Koleżyński, “Influence of DC and AC current in the SPS sintering process on homogeneity of thermoelectric properties of Cu₂S and Cu₂Se,” *Ceram Int*, vol. 49, no. 6, pp. 9681–9690, Mar. 2023, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2022.11.139.

- [12] S. Hocquet, V. Dupont, F. Cambier, F. Ludewig, and N. Vandewalle, “Densification of complex shape ceramics parts by SPS,” *J Eur Ceram Soc*, vol. 40, no. 7, pp. 2586–2596, Jul. 2020, doi: 10.1016/J.JEURCERAMSOC.2019.10.038.
- [13] R. Hao *et al.*, “Unraveling the atomic structure evolution of titanium nitride upon oxidation,” *Corros Sci*, vol. 240, p. 112465, Nov. 2024, doi: 10.1016/J.CORSCI.2024.112465.
- [14] J.-N. Chen, X.-Z. Pei, Q. Wang, X. Zhao, Z.-Y. Wang, and C.-M. Wang, “Spark plasma sintering of high-TC calcium bismuth niobate (CaBi₂Nb₂O₉) with superior piezoelectric performance,” *J Eur Ceram Soc*, vol. 45, no. 4, p. 117065, Apr. 2025, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2024.117065.
- [15] I. Solodkyi, V. Mosiichuk, O. Kucher, and M. Krüger, “Synthesis and spark plasma sintering of Ti₅Si₃-Mo powders with core-shell structure,” *Vacuum*, vol. 232, p. 113843, Feb. 2025, doi: 10.1016/j.vacuum.2024.113843.
- [16] “a-Schematic-diagram-of-Spark-Plasma-Sintering-process-b-DC-Pulse-current-flow.png (850×489).” Accessed: Dec. 29, 2024. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/profile/Venkatesh-Vavilada/publication/352614519/figure/fig2/AS:1067792052781056@1631592872137/a-Schematic-diagram-of-Spark-Plasma-Sintering-process-b-DC-Pulse-current-flow.png>
- [17] A. Baduns, “Personīgs avots,” 2024, *Rīga*.

Pielikumi



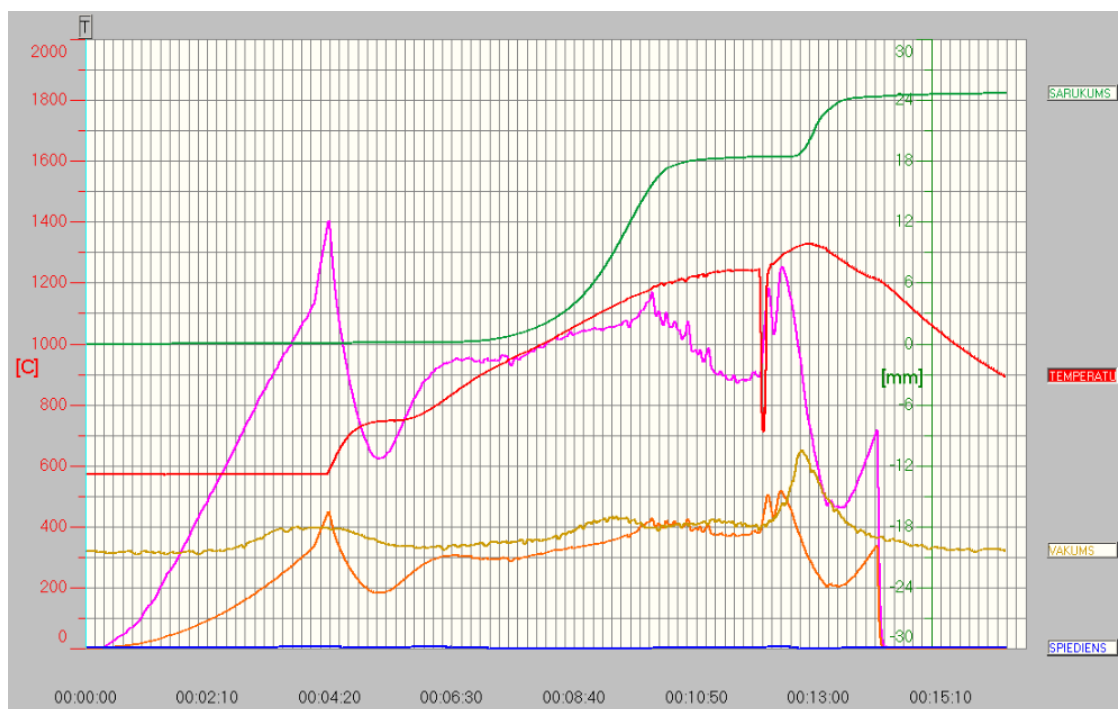
1.pielikums. “Precisa LS 220A SCS” iegremdētu paraugu svēršana.[17]



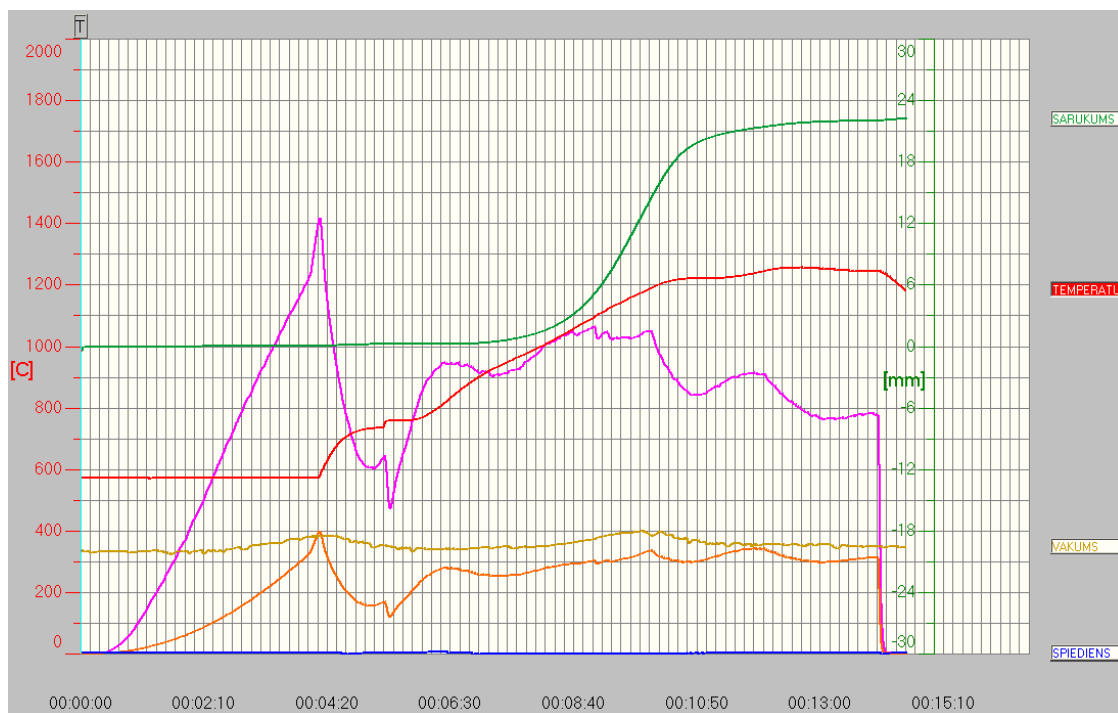
2.pielikums. “Bruker D8 Advance” XRD iekārta.[17]



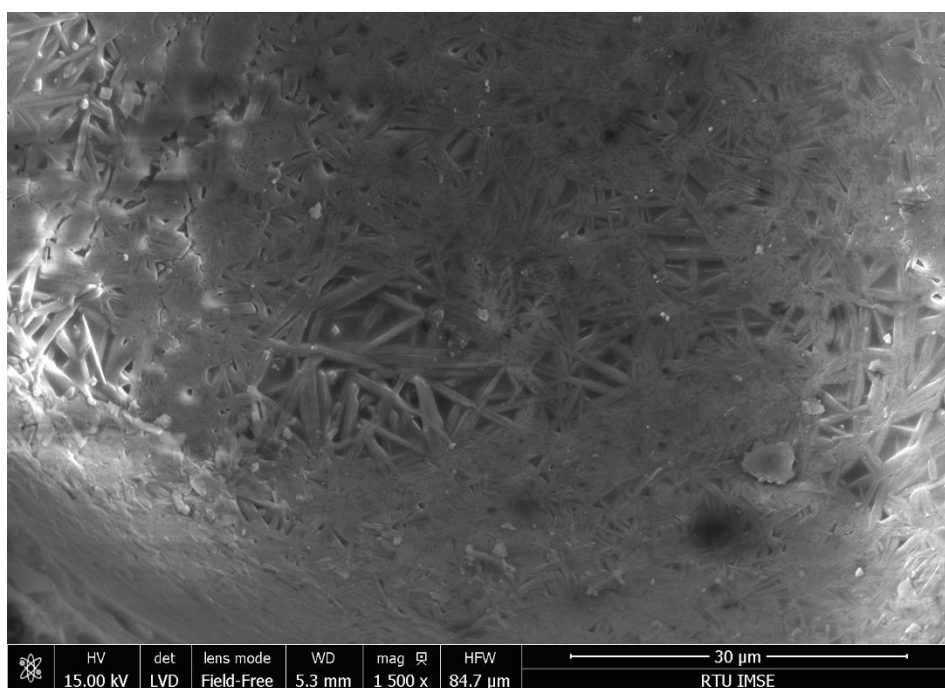
3.pielikums. SPS-1081 neveiksmīgi saķepinātais paraugs presformā.[17]



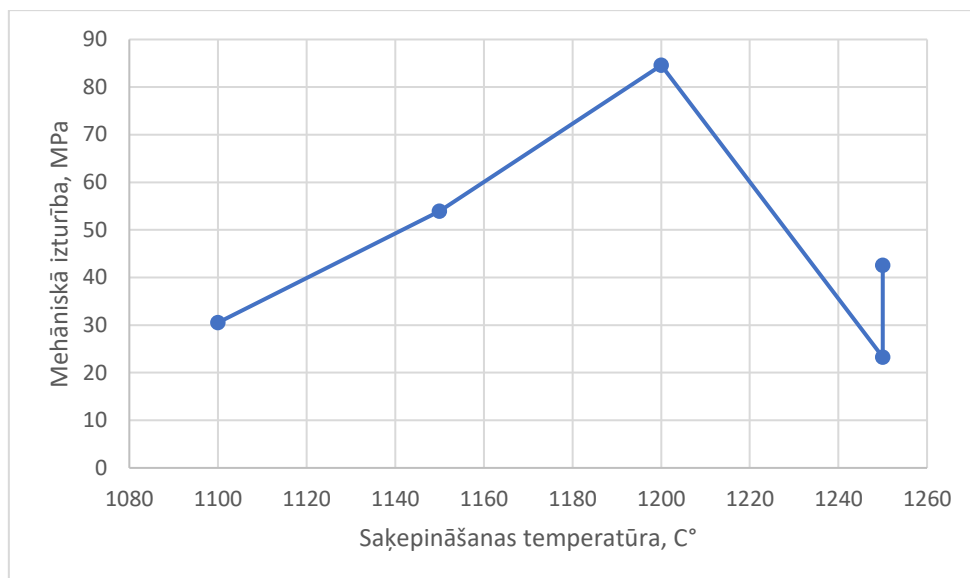
4.pielikums. Parauga SPS-1081 SPS dati reģistrēti grafikā.[17]



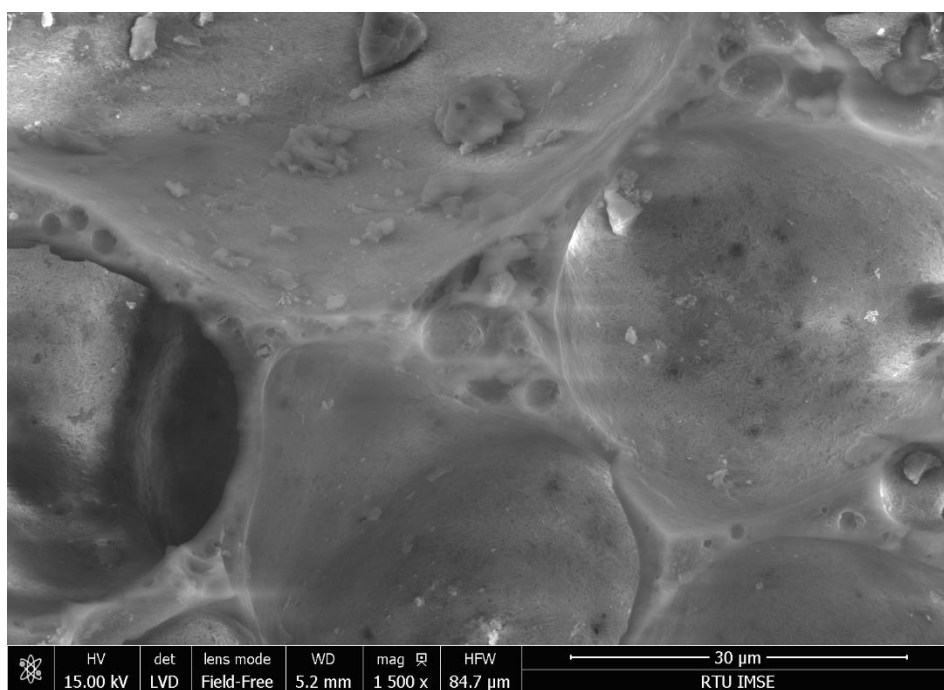
5.pielikums. Parauga SPS-1086 SPS dati reģistrēti grafikā.[17]



6.pielikums. Parauga SPS-1078 šķērsriezuma virsma SEM attēlā 1500x pietuvinājumā. [17]



7.pielikums. Mehāniskā izturība 10% Fe₂NiO₄ paraugiem salīdzinājumā ar saķepināšanas temperatūru.[17]



8.pielikums. Parauga SPS-1074 šķērsriezuma virsma SEM attēlā 1500x pietuvinājumā.[17]



9.pielikums. SPS-1085 veiksmīgi saķepinātais paraugs.[17]