

LATVIJAS UNIVERSITĀTES  
ĶĪMIJAS FAKULTĀTE

**Mehāniskās aktivācijas ietekme uz nātrija bismuta  
titanāta keramikas izgatavošanu**

BAKALaura DARBS

Autors: **Arturs Atvars**

Studenta apliecības Nr.: aa19093

Darba vadītāji: Dr.phys. Marija Duncce, Dr.chem. Guntars Vaivars

RĪGA

2022

## ANOTĀCIJA

**“Mehāniskās aktivācijas ietekme uz nātrija bismuta titanāta keramikas izgatavošanu”** Atvars A., zinātniskie darba vadītāji vadošā pētniece Dr. phys. Duncce M. un asoc. prof. Dr. chem. Vaivars G. Bakalaura darbs. (46 lapas, 27 attēli, 49 literatūras avoti, 3 pielikumi). Latviešu valodā

Bakalaura darba ietvaros tika veikta nātrija bismuta titanāta ( $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ ) un cietā šķīduma  $0,975(0,94\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3-0,06\text{BaTiO}_3)-0,025\text{LiNbO}_3$  iegūšana, izmantojot cietfāžu reakcijas metodi, veicot mehānisko aktivāciju vienā no posmiem. Nepieciešamie savienojumi tika iegūti, izmantojot nātrija karbonātu ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), bismuta (III) oksīdu ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), titāna dioksīdu ( $\text{TiO}_2$ ), litija karbonātu ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), niobija (V) oksīdu ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) un bārija karbonātu ( $\text{BaCO}_3$ ). Iegūto sastāvu morfoloģija izpētīta ar skenējošo elektronu mikroskopu.

Literatūras apskatā apkopota informācija par mehānisko aktivāciju un tās veidiem, tās ietekmi uz iegūtās keramikas morfoloģiju un fizikālām īpašībām. Pētījumā iegūtie rezultāti tika apstrādāti, apkopoti, salīdzināti savā starpā un ar dažādos literatūras avotos pieejamo informāciju.

$\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ , MEHĀNISKĀ AKTIVĀCIJA, CIETFĀŽU REAKCIJAS METODE.

## ABSTRACT

### **“Effect of mechanical activation on processing of sodium bismuth titanate ceramics”**

Atvars A., scientific supervisors leading researcher Dr. phys. Duncs M. and assoc. prof. Dr. chem. Vaivars G. Bachelor work. (46 pages, 27 pictures, 49 literature sources, 3 supplements).

In Latvian

In the framework of the bachelor work, sodium bismuth titanate ( $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ ) and  $0.975(0.94\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3)-0.025\text{LiNbO}_3$  solid solution were obtained using the solid-state reaction method, using mechanical activation at one of the synthesis stages. The compounds were obtained using sodium carbonate ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), bismuth (III) oxide ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ), lithium carbonate ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), niobium (V) oxide ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), and barium carbonate ( $\text{BaCO}_3$ ). Morphology of the acquired compositions has been studied by a scanning electron microscope.

The literature survey summarises information on mechanical activation and its types, as well as its effects on morphology and physical properties of the acquired ceramics. Results of the study were processed, aggregated, compared mutually and with the information available from different literature sources.

$\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ , MECHANICAL ACTIVATION, SOLID-STATE REACTION,  
 $0.975(0.94\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3)-0.025\text{LiNbO}_3$

# SATURS

APZĪMĒJUMU SARAKSTS .....	5
IEVADS .....	6
1. LITERATŪRAS APSKATS.....	8
1.1. Pjezoelektrisko un segnetoelektrisko materiālu klasifikācija.....	8
1.2. Nātrija bismuta titanāts.....	8
1.3. Mehāniskā aktivācija un tās veidi .....	10
1.4. Mehāniskās aktivācijas ietekme uz keramikas struktūru un īpašībām .....	11
1.5. Iekārtas struktūras un fizikālo īpašību mērījumu veikšanai un to raksturojums ..	13
2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA.....	18
2.1. Izmantotās iekārtas, trauki un reaģenti.....	18
2.2. NBT un 0,975(0,94NBT-0,06BT)-0,025LN sintēze.....	19
2.3. Sintezēto pulveru izmēra sadalījuma analīze .....	20
2.4. Sintezētā pulvera un gatavās keramikas kvalitātes analīze ar XRD metodi .....	20
2.5. Iegūtās keramikas blīvuma mērīšana .....	21
2.6. Iegūtās keramikas diametrālā sarukuma mērīšana .....	21
2.7. Keramikas morfoloģijas analīze ar SEM .....	21
3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS.....	22
3.1. NBT paraugu morfoloģijas un fizikālo īpašību analīze.....	22
SECINĀJUMI.....	35
IZMANTOTĀ LITERATŪRA.....	36
PIELIKUMS .....	40

## APZĪMĒJUMU SARAKSTS

2θ	difrakcijas leņķis
BSE	atpakaļ-izkliedētie elektroni
BT	bārija titanāts ( $\text{BaTiO}_3$ )
LN	litija niobāts ( $\text{LiNbO}_3$ )
NBT	nātrija bismuta titanāts ( $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ )
0,975(0,94NBT-0,06BT)-0,025LN	ar bārija titanātu un litija niobātu modificēts nātrija bismuta titanāts ( $0,975(0,94\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3-0,06\text{BaTiO}_3)-0,025\text{LiNbO}_3$ )
PVA	polivinilspirts
PZT	svina cirkonāta titanāts
SE	segnetoelektriķi
SEM	skenējošais elektronu mikroskops
$T_c$	Kirī temperatūra
XRD	rentgenstaru difraktometrija

## IEVADS

Segnetoelektriskie un pjezoelektriskie materiāli ir materiāli, kuri var reaģēt uz ārējo iedarbību, piemēram, elektrisko lauku, mehānisko iedarbību, temperatūru, spiedienu un citiem. Segnetoelektriķi ir materiāli, kuros noteiktā temperatūras diapazonā pastāv spontānā polarizācija bez ārējā elektriskā lauka iedarbības. Tiem piemīt izteiktas pjezoelektriskās īpašības – spēja mehāniskās deformācijas ietekmē radīt elektrisko lauku un otrādi.

Segnetoelektriķi tiek plaši pielietoti kā materiāli sensoriem, kondensatoriem, aktuatoriem, medicīnas ultraskaņas iekārtām, mikroelektromehāniskām sistēmām, rezonatoriem, infrasarkanajām kamerām un daudziem citiem pielietojumiem.<sup>1</sup> Visbiežāk pielietotie segnetoelektriķi ir veidoti uz svina cirkonija titanāta bāzes, taču svina cirkonija titanāts satur svinu, kas ir toksisks. Tādēļ, ar mērķi parūpēties par cilvēku veselību un apkārtējo vidi, tiek meklēti un plaši pētīti alternatīvi – svinu nesaturoši segnetoelektriskie materiāli.<sup>2</sup> Viena no daudzsološākajām alternatīvām ir  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$  (NBT) un NBT cietie šķīdumi.<sup>3</sup> NBT un uz tā bāzes veidoti sastāvi tiek pētīti ļoti daudz attiecībā uz to fizikālo īpašību pilnveidošanu, taču līdz šim maz uzmanības tika pievērsts to raksturošanai no keramikas viedokļa un izgatavošanas procesa izpētei. Tajā pašā laikā no dažādu autoru darbiem var secināt, ka NBT ir jutīgs uz izgatavošanas parametriem.<sup>3-5</sup>

Viens no svarīgākajiem izgatavošanas aspektiem ir materiālu sintēzes procesā patērēt pēc iespējas mazāk enerģijas kvalitatīva produkta iegūšanai, tāpēc sintēzes gaitā var tikt pielietotas dažāda veida mehāniskās aktivācijas, kas var palīdzēt ne tikai uzlabot iegūstamās keramikas īpašības, bet arī pazemināt nepieciešamo apdedzināšanas temperatūru. Tādēļ kursa darbā tika izpētīta mehāniskās aktivācijas ietekme uz NBT un  $0,975(0,94\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3-0,06\text{BaTiO}_3)-0,025\text{LiNbO}_3$  ( $0,975(0,94\text{NBT}-0,06\text{BT})-0,025\text{LN}$ ) keramikas izgatavošanu, īpašu uzmanību pievēršot šo sastāvu mikrostruktūras analīzei.

### **Darba mērķis:**

Iepazīties un izpētīt mehāniskās aktivācijas ietekmi uz NBT un  $0,975(0,94\text{NBT}-0,06\text{BT})-0,025\text{LN}$  keramikas izgatavošanu un atrast optimālo veidu, kā samazināt enerģijas patēriņu un sastāvdaļu iztvaikošanu un palielināt materiāla homogenitāti.

### **Darba uzdevumi:**

1. Noskaidrot mehāniskās aktivācijas veidus un to izmantošanu keramikas izgatavošanā.
2. Izgatavot NBT un  $0,975(0,94\text{NBT}-0,06\text{BT})-0,025\text{LN}$  keramiku, izmantojot malšanu ar planetārajām dzirnavām, un veikt tās struktūras un fizikālo īpašību izpēti.

3. Salīdzināšanai izgatavot NBT un  $0,975(0,94\text{NBT}-0,06\text{BT})-0,025\text{LN}$  keramiku, izmantojot malšanu bez planetārajām dzirnavām un veikt tās struktūras un fizikālo īpašību izpēti.
4. Izdarīt secinājumus par mehāniskās aktivācijas ietekmi uz keramikas mikrostruktūru (graudu izmērs, ieslēgumi un poras) un fizikālām īpašībām.

Kursa darbs tika izstrādāts Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūta Segnetoelektrisko materiālu laboratorijā.

# 1. LITERATŪRAS APSKATS

## 1.1. Pjezoelektrisko un segnetoelektrisko materiālu klasifikācija

Pjezoelektriskie materiāli ir materiāli, kuros parādās elektriskais lauks, kad uz tiem iedarbojas mehāniski.<sup>6</sup> Šādu parādību fizikā sauc par pjezoelektrisko efektu un to 1880. gadā atklāja brāļi Pjērs un Žaks Kirī, kad pētīja mehāniskās iedarbības ietekmi uz elektriskās polarizācijas rašanos dažādiem materiāliem, piemēram, kvarcam, turmarīnam u.c.<sup>7</sup> Pjezoelektrisko materiālu nosaukums ir veidots no grieķu valodas vārda „pjezo” (tulkojumā “spiest”) un vārda „elektrība”. Pjezoelektrisko efektu arī var novērot dažās mākslīgi sintezētās keramikās, tādās kā bārija titanāts ( $\text{BaTiO}_3$ ), cinka oksīds ( $\text{ZnO}$ ) un svina cirkonāta titanāts ( $\text{Pb}[\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}]\text{O}_3$ ).<sup>6</sup> Nepieciešams pjezoelektriskā efekta parādīšanās priekšnoteikums ir simetrijas centra neesamība elementāršūnā, kas ir novērojams 20 kristalogrāfiskām grupām no 32.<sup>8</sup>

Izteiktas pjezoelektriskās īpašības novērotas segnetoelektriķiem – materiāliem, kuriem rodas spontāna polarizācija noteiktā temperatūras diapazonā bez ārējas iedarbības. Parasti spontānās polarizācijas augšējā temperatūras robeža ir Kirī temperatūra ( $T_c$ ), bet, pārsniedzot šo temperatūru, šī īpašība pazūd.<sup>9</sup>

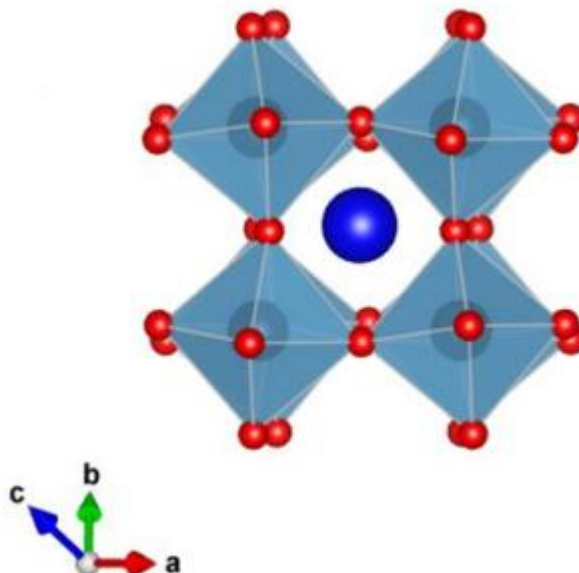
Mūsdienās visplašāk pielietoti pjezoelektriski materiāli ir svina cirkonāta titanāts  $\text{Pb}[\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}]\text{O}_3$  (PZT) un uz tā bāzes veidoti savienojumi, tā kā tiem piemīt augstas pjezoelektrisko koeficientu vērtības, fiziska izturība, ķīmisks inertums, kā arī liela jutība un augsta Kirī temperatūra salīdzinājumā ar citiem piezoelektriskajiem materiāliem. Galvenais trūkums šim materiālam ir tāds, ka PZT satur svinu, kas ir toksisks. To izgatavošanas un utilizācijas procesā apkārtējā vidē nonāks ķīmiski bīstami un toksiski savienojumi. PZT sastāvā ietilpstošā svina masas daļa var sasniegt līdz pat 60 %. Līdz ar to daudzi pētījumi ir vērsti uz alternatīvas svinu nesaturošas keramikas iegūšanu. Tādi ir, piemēram, bārija titanāts  $\text{BaTiO}_3$  (BT), kālija nātrija niobāta  $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$  (KNN) un nātrija bismuta titanāts  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$  (NBT).<sup>1,10</sup>

## 1.2. Nātrija bismuta titanāts

Viens no plašāk pazīstamiem svinu nesaturošiem pjezoelektriskiem materiāliem ir nātrija bismuta titanāts  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$  (NBT). Pirmo reizi šo savienojumu aprakstīja G. A. Smoļenskis 1960. gadā.<sup>11</sup>

Lielākajai daļai pjezoelektrisko materiālu ir  $\text{ABO}_3$  tipa perovskita struktūra. Perovskita režģī lielākie A katjoni atrodas virsotnēs, mazākie B katjoni ir tilpumā centrēti, bet skābekļa joni ir skaldnēs centrēti un veido oktaedru (skatīt 1.1. att.).<sup>12</sup>

NBT ir perovskīta tipa segnetoelektrisks materiāls ar augstu Kirī temperatūru ( $T_c = 320$  °C), zem kuras notiek pāreja no kubiskās paraelektriskās fāzes uz tetragonālu fāzi. 260°C temperatūrā notiek pāreja uz zemu temperatūru polāro fāzi, kuras struktūra nav pilnīgi skaidra un izraisa plašas diskusijas literatūrā. Pastāv versijas, ka tā varētu būtu romboedriska, monoklīna vai ortorombiska, piedāvāta hipotēze par divu fāžu koeksistenci.<sup>13-17</sup>



1.1. att. NBT perovskīta struktūra

### ***NBT-BT-LN cietie šķīdumi.***

NBT īpašību modificēšanai bieži tiek veidoti tā cietie šķīdumi ar citām komponentēm. Kā jau iepriekš bija minēts, istabas temperatūrā NBT ir romboedriska struktūra, bet BT ir tetragonāla struktūra. (1-x)NBT-xBT cietajiem šķīdumiem pie  $x=6\text{mol}\%$  BT koncentrācijas novērojama romboedriskās un tetragonālās fāžu koeksistence. Papildus tiek izmantots arī litija niobāts  $\text{LiNbO}_3$  (LN) vairāku iemeslu dēļ. Pirmkārt, LN ar romboedrisku struktūru uzrāda augstu fizikālo un ķīmisko īpašību stabilitāti, ko arī bieži izmanto cieto šķīdumu sintēzē ar citām pjezoelektriskām sistēmām. Otrkārt,  $\text{Li}^+$  joniem ir mazs rādiuss, kas var radīt dažādus struktūras kropļojumus NBT-BT sistēmā. Rezultātā pjezoelektriskās īpašības ievērojami uzlabojas ar LN pievienošanu NBT-BT sistēmai istabas temperatūrā. Treškārt, LN pievienošana samazina saķepināšanas temperatūru.<sup>18</sup>

NBT segnetoelektrisko īpašību uzlabošanai ne tikai tiek sintezēti cietie šķīdumi ar citām komponentēm, bet arī tiek variēti keramikas izgatavošanas parametri, piemēram, sintēzes temperatūra un laiks, apdedzināšanas temperatūra un laiks, kā arī vielu malšanas veids. Keramikas izgatavošanas procesā var tikt izmantota mehāniskā aktivācija, ko var veikt ar

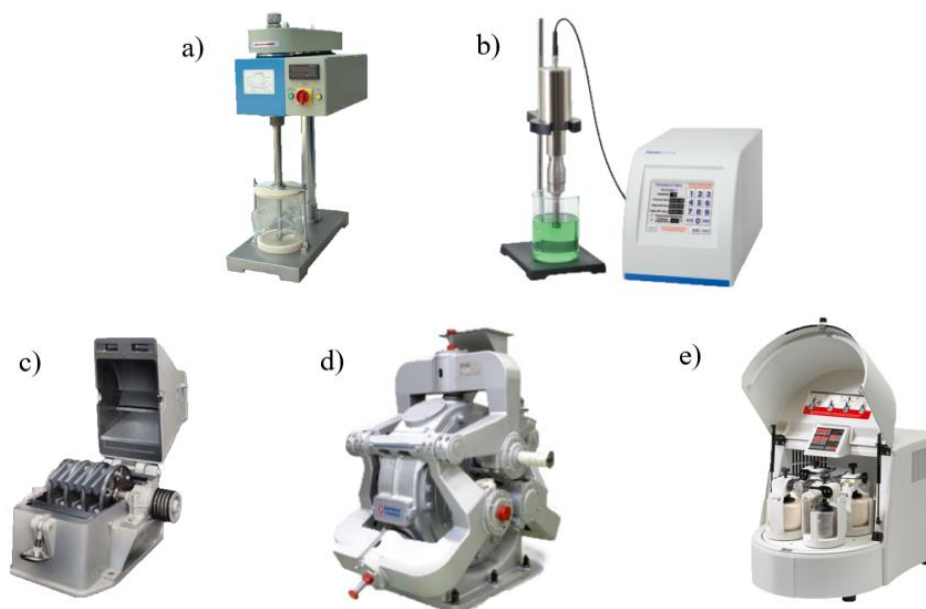
dažādu iekārtu palīdzību. No literatūrā publicētajiem pētījumiem ir redzams, ka NBT un tā cietie šķīdumi ir jutīgi pret to izgatavošanas parametriem, kas rada nepieciešamību tiem pievērt īpašu uzmanību.

### 1.3. Mehāniskā aktivācija un tās veidi

Aktivācija ietver materiālu aktivitātes palielināšanu ar dažādām metodēm, izmantojot to īpašo enerģijas stāvokli un krasi mainot reaktivitāti.

Materiāla daļiņu enerģētiskais stāvoklis pēc aktivācijas ir atkarīgs no enerģētiskās ietekmes veida, agregāta tipa un apstrādes režīma. Pēc enerģētiskās ietekmes veida uz materiālu visas zināmās aktivācijas metodes tiek iedalītas šādās grupās: mehāniskā, fizikālā, ķīmiskā un termiskā.<sup>19,20</sup>

Atsevišķu savienojumu un daudzkomponenšu maisījumu mehāniskā aktivēšana tiek veikta ar dažāda veida disperģētājiem. Lodišu dzirnavas ir ar zemu slodzes ātrumu, kurās darbība tiek veikta galvenokārt ar kompresijas palīdzību. Turklāt tiek izmantotas dzirnavas ar vidējo slodzes ātrumu, kuras sasmalcina materiālu galvenokārt ierobežotas ietekmes rezultātā: vibrācijas, virpuļplūsmas, centrālās un citi. Trešajā dzirnavu grupā ietilpst dzirnavas ar augstu slodzes ātrumu, kur materiāli tiek sasmalcināti galvenokārt brīvā trieciena ietekmē. Pie trešās dzirnavu grupas pieder dezintegratori, dismembratori, āmura, rotācijas un planetārās dzirnavas. Atbilstoši piemēri ir doti 1.2. attēlā.<sup>21-23</sup>



1.2. att. Dažu disperģētāju piemēri: a) dezintegrators, b) dismembrators, c) āmura dzirnavas, d) rotācijas dzirnavas un e) planetārās dzirnavas

Būtisku ietekmi uz mehāniskās aktivizācijas intensitāti rada sasmalcināmajam materiālam pievadītā jauda. Lodīšu dzirnavām raksturīgā jauda svārstās no 30 līdz 50 W/g, vibrācijas dzirnavām – 250-4500 W/g, centrālās dzirnavām – 1000-5000 W/g, planetārām dzirnavām – 9000-36000 W/g. Planetārās dzirnavās tiek realizēts liels malšanas ātrums un aktivēšana, ko nodrošina centrālās spēki, kas rodas, malšanas cilindriem griežoties ap savu un kopējo asi, kā tas ir redzams 1.3. attēlā. Šie centrālās spēki ir desmitiem reižu lielāki par gravitācijas spēku, kas ļauj samazināt malšanas lodīšu izmēru arī 10 reizes, nesamazinot malšanas lodīšu kinētisko enerģiju. Ir noteikts, ka pēc 2 minūtēm ar planetārām dzirnavām tiek sasniegta tikpat liela dispersija kā pēc 10 – 12 stundām ar lodīšu dzirnavām.<sup>24</sup>

Mehāniskās aktivācijas metodes ir cietvielu samalšanas metodes, kurās tiek radīti destruktīvi spriegumi. Tā kā apstākļi, kādos tiek veikta aktivācija, katrai metodei ir atšķirīgi, atkarībā no šiem apstākļiem ir atšķirīgs arī cietvielu mijiedarbības raksturs ar vidi un līdz ar to arī vides ietekmes radītās sekas.<sup>25</sup>



1.3. att. Planetāro dzirnavu darbošanās princips

#### 1.4. Mehāniskās aktivācijas ietekme uz keramikas struktūru un īpašībām

Mehāniski iedarbojoties uz cietu vielu, mainās ne tikai atsevišķu molekulu īpašības, bet arī to kopums, kas veido kristālu. Šajā gadījumā cieto vielu reaktivitāte ir atkarīga no to iegūšanas metodes, uzglabāšanas apstākļiem un pirmapstrādes. Ir konstatēts, ka ķīmiskās reakcijas attīstība cietā fāzē notiek ne tikai laikā, bet arī telpā, un pārnese procesi tajā notiek, pārnesot defektus, kuri ir galvenokārt punktveida. Šie novērojumi kalpoja par pamatu detalizētai un padziļinātai defektu nozīmes izpētei aktīvās vielas reaktivitātes palielināšanā.<sup>26</sup>

Cietvielu termodinamisko funkciju izmaiņu novērtēšanas metodes to pārejā uz jaunu stāvokli ir parādīti sekojošā veidā<sup>27</sup>:

1. Vielas pāreja uz jaunu modifikāciju, nemainot ķīmisko sastāvu. Tajos gadījumos, kad vielas transformācija netiek fiksēta ar krāsas maiņu, to nosaka ar rentgenanalīzes metodēm, jo jauniegūto vielu raksturo tās kristāliskais režģis.

2. Kristāliskas vielas amorfizēšana, nemainot tās ķīmisko sastāvu un neizšķīdinot no sublimēšanas atsevišķas komponentes. Šādas pārejas konstatē pēc joslu izzušanas debaegrammās un maksimumu izzušanas difraktogrammās, kā arī pēc infrasarkanās spektroskopijas datiem.

3. Jonu aizstāšana, nemainot kristāla struktūru. Dažu minerālu, īpaši smalkas malšanas laikā, daži joni tiek aizstāti ar citiem, kas neatšķiras pēc lādiņa un kuriem ir līdzīgi jonu rādiusi. Šāda aizvietošana neizraisa kristāliskā režģa pārkārtošanos.

4. Koordinācijas skaitļa izmaiņas kristāliskajā režģī. Vielas struktūras izmaiņas, īpaši smalkās samalšanas laikā, nemainot tās ķīmisko sastāvu, var būt saistītas ar koordinācijas skaitļa izmaiņām. Vielas enerģētiskā stāvokļa izmaiņas šajā gadījumā ir saistītas ar izmaiņām starpatomu attālumos, un to var novērtēt kā enerģijas atšķirību vai kristāliskā režģa enerģijas daļu, ko dod attiecīgais jons.

5. Vielas kristāliskā režģa un ķīmiskā sastāva izmaiņas, kas saistītas ar atsevišķu komponentu izšķīšanu. Enerģijas stāvokļa izmaiņas ir vienādas ar reakcijas brīvās enerģijas izmaiņām.

6. Kristāliskā režģa un matērijas sadalīšanās elementos.

7. Vielu disociācija. Ļoti smalkas malšanas laikā notiek vielu pārvērtības, veidojoties jauniem produktiem.

8. Minerāla kristāliskā režģa sabrukšana, izšķīdinot visas sastāvdaļas. Viens no cēloņiem vielas pilnīgai sadalīšanai tās izkliedes laikā ir visu sastāvdaļu pilnīga sadalīšanās. Šāda procesa rezultāts tiek fiksēts, analizējot šķidrās fāzes sastāvu.

Aktivētās vielas daļiņām sasniedzot elementāršūnai atbilstošus izmērus, strauji mainās tās fizikāli ķīmiskās īpašības, kas izpaužas, piemēram, kā kristāliskā režģa amorfizēšanās, materiāla struktūras defektu skaita palielināšanās u.c.<sup>28</sup>

Tādējādi vielu samalšanu var uzskatīt par to virsmas un Gibbsa enerģijas palielināšanas procesu jeb ķīmisko procesu, kas noved gan pie ķīmiskā, gan fāzes līdzsvara nobīdes. Enerģijas izmaiņas notiek fāžu pāreju, amorfizēšanās, lokālas temperatūras paaugstināšanās malšanas ķermeņu trieciena brīdī un dažāda veida defektu veidošanās dēļ.<sup>29</sup>

Pieliekot cietai vielai ārējo mehānisko slodzi, viela pāriet jaunā stāvoklī. Pirmā cietās vielas reakcija uz mehānisko iedarbību ir deformācija. Zināms, ka cietvielu deformācijas laikā

rodas dažādi starpstāvokļi ar lielu enerģiju, kuriem tālāk sabrūkot, izdalās ievērojams siltuma daudzums.<sup>30,31</sup>

Kristāliskiem oksīdiem pati virsma ir liels defekts, kas nosaka polikristālisko pulveru tehnoloģiskās īpašības. Attiecībā uz šķīdināšanas, flotācijas, sarežģītu savienojumu trīsfāžu sintēzes un dažiem citiem procesiem to efektīvai norisei izšķiroša nozīme ir polikristālu virsmas stāvoklim. Pirmā maļšanas ķermeņa trieciena laikā materiāla daļiņu šķelšanās rezultātā parādās lielāks skaits kristalogrāfisko plakņu ar Millera indeksiem (020), (110), (040), (060) salīdzinājumā ar (021) u.c. kristalogrāfiskām plaknēm.<sup>32</sup>

Dabisko minerālu un cietvielu defektus iedala: punktveida jeb nulles dimensijas; lineāros jeb viendimensionālos; plaknes jeb divdimensionālos; tilpuma jeb trīsdimensionālos.

Punktveida defekti ir vakances, atomi starpslāņos, piemaisījumu atomu vietās vai starpsienās.

Lineāri defekti ir vakanču ķēdes, atomu starpslāņu dislokācijas – nepilnības, kas veido bīdes zonas robežas kristālos.

Plaknes defekti attēlo kristāla graudu un dvīņu robežas un sakraušanas defektus (novirzes atomu slāņu izkārtojumā).

Tilpuma defekti ir poras, kristāliskie un šķīdrie ieslēgumi u.c.

Mehāniskā aktivācija izraisa ne tikai virsmas enerģijas uzkrāšanos, kas saistīta ar izkliedēto daļiņu virsmas palielināšanos to maļšanas laikā un to morfoloģiskām izmaiņām, bet arī iekšējās enerģijas palielināšanos, palielinoties pulverveida vielu defektu koncentrācijai. Saskares defekti ir stabilāki nekā vakances, dislokācijas un citi struktūras defekti, jo to relaksācija un slīdēšana uz daļiņu virsmu ir apgrūtināta. Virsmas defekti var arī relaksēties, taču to aktivitāte ir zemāka.<sup>33</sup>

Brīvā trieciena laikā pie sadursmēm trieciena enerģijas pārneses process uz kristālrežģi tiek veikts, ierosinot mehāniski starpslāņu vibrācijas, kuru ierosmes iespējamība palielinās, palielinoties sadursmes ātrumam. Kritiskās sadursmes ātruma vērtības, kas izraisa atomu pārvietošanos no kristāliskā režģa mezgliem, ietekmē sarukumu, blīvumu un mikrostruktūru (graudu izmēru un sadalījumu, ieslēgumu koncentrāciju un poru koncentrāciju un izmēru), kā rezultātā tiek atstāta ietekme arī uz keramikas fizikālajām īpašībām – mehāniskām, dielektriskām, pjezoelektriskām, segnetoelektriskām u.c.<sup>34</sup>

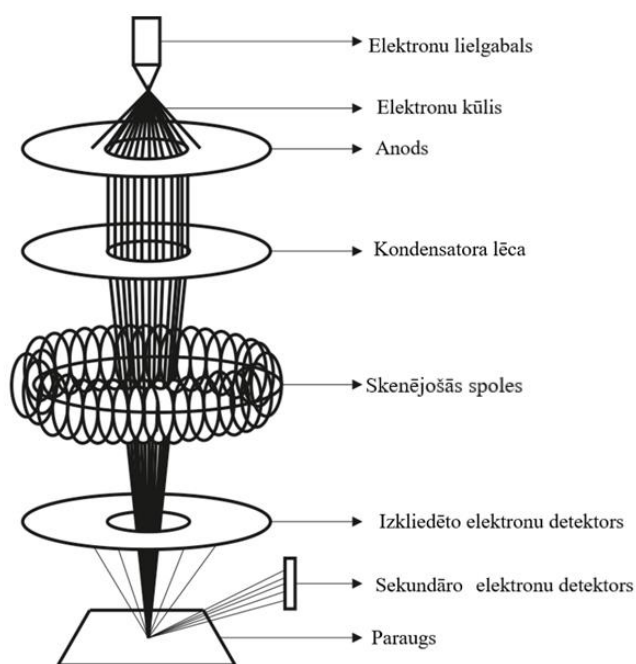
## **1.5. Iekārtas struktūras un fizikālo īpašību mērījumu veikšanai un to raksturojums**

Lai saprastu, kāda ir izgatavošanas ietekme uz izgatavojamo keramiku, ir svarīgi aplūkot šajā procesā sintezēto pulveru īpašības (daļiņu izmēru sadalījumu un struktūru) un gatavas keramikas blīvumu un mikrostruktūru, novērtējot tās homogenitāti, graudu izmēru un

porainību. Šajā nodaļā ir apkopotas analīžu metodes, kuras izmanto, lai raksturotu sintezētos pulverus un gatavu keramiku. Mikrostruktūras izpētei izmanto skenējošo elektronu mikroskopiju (SEM), bet kristāliskās struktūras izpētei izmanto rentgenstaru difrakcijas metodi (XRD). Daļiņu izmēra noteikšanai izmanto gaismas izkliedes iekārtu daļiņu analīzei, bet blīvuma mērīšanai izmanto hidrostatiskās svēršanas metodi.

**Skenējošā elektronu mikroskopa uzbūve un tā darbības principi.** No elektronu kūļa avota tiek izstarots elektronu kūlis. Kūli fokusē elektromagnētiskās spoles un tas tiek novirzīts uz paraugu un fokusēts mazā laukumā uz tā virsmas. Tā rezultātā rodas daudzi atbildes signāli: elektroni ar dažādām enerģijām un atstarošanas leņķiem, raksturīgais un atpalikušais rentgenstarojums, dažkārt pieliktā strāva un starojums optiskajā diapazonā. Katrs no šiem signāliem ir jutīgs uz noteiktu parauga īpašību un līdz ar to katra signāla reģistrēšanai ir nepieciešams savs detektors. Sekundārie elektroni tiek reģistrēti ar sekundāro elektronu detektoru, kas ir jutīgs pret parauga virsmas reljefu. Lai uztvertu tieši sekundāros elektronus, detektoram tiek pielikts neliels pozitīvs spriegums. Reģistrējot detektēto sekundāro elektronu skaitu katrā atsevišķā punktā un veicot skenēšanu pa noteiktu parauga virsmas laukumu, tiek iegūta analizējamā objekta topoloģiskā informācija un atbilstoši virsmas attēls. Savukārt atpakaļ-izkliedēto elektronu (BSE) signāls, kas tiek detektēts ar izkliedēto elektronu detektoru, ir jutīgs pret parauga ķīmisko sastāvu, tādēļ attēlos varam identificēt apgabalus ar atšķirīgu ķīmisko sastāvu (ieslēgumus).

Galvenā SEM priekšrocība ir iespēja uzņemt labas kvalitātes attēlus plašā palielinājumu intervālā.



1.4. att. Skenējošā elektronu mikroskopa uzbūve

**Rentgenstaru difraktometra uzbūve un tā darbības principi.** Rentgenstaru pulvera difrakcija (XRD) ir ātra analītiska metode, ko, galvenokārt, izmanto kristāliskā materiāla fāzes identificēšanai, bet izmanto arī materiāla tīrības noteikšanai, kristālrežģa parametru noteikšanai u.c.<sup>35</sup>

Rentgenstaru difraktometri sastāv no trīs pamatelementiem: rentgenlampas, kura, savukārt, sastāv no katoda, anoda un korpusa ar berilija lodziņu(-iem), paraugu turētāja un rentgena detektora. Rentgenstari tiek ģenerēti katodstaru lampā. Karsējot kvēldiegu tiek iegūti elektroni, kuriem pieliekot spriegumu, tie tiek paātrināti virzienā uz mērķi un ar kuriem bombardē analizējamo paraugu. Kad elektroniem ir pietiekami daudz enerģijas, lai izspiestu analizējamā materiāla iekšējās čaulas elektronus, rodas raksturīgi rentgenstaru spektri.<sup>36</sup>

Kristāliskā režģa struktūra tiek noteikta no rentgenstaru difrakcijas ainām, izmantojot Brega likumu:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad 1.1.$$

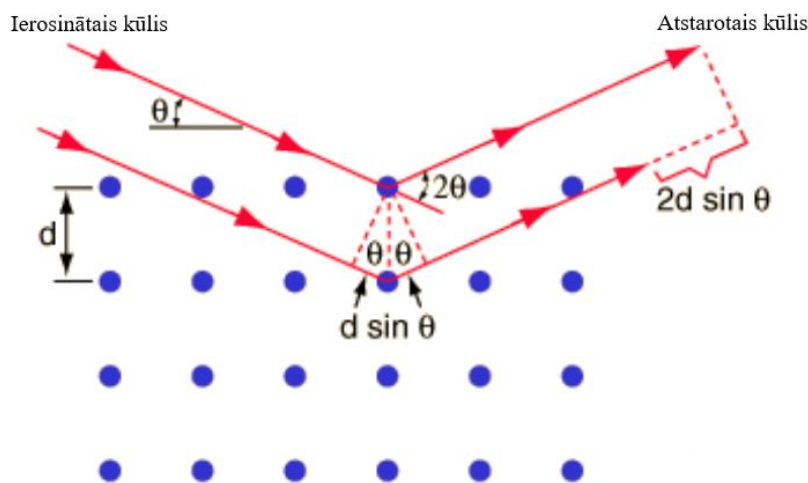
kur:

$n$  – atstarošanās kārtā, kas ir vesels skaitlis;

$\lambda$  – rentgenstaru viļņa garums;

$d$  - kristāla starpplakņu attālums;

$\theta$  – krītošais leņķis.<sup>36</sup>



1.5. att. Brega likuma ilustratīvais attēlojums<sup>37</sup>

Rentgenstaru difraktometrijas datus ir salīdzinoši vienkārši interpretēt, kas ļauj vairumā gadījumu nodrošināt nepārprotamu struktūras noteikšanu, bet galvenā priekšrocība ir tā, ka pēc analīzes tas nemaina savu ķīmisko sastāvu, kas ļauj to izmantot tālākiem pētījumiem.<sup>36</sup>

Rentgenstaru difraktometrijas metodei ir daži trūkumi, piemēram, vielu maisījuma analīzei katrai no komponentēm ir jāsastāda vismaz 2 % no kopējā svara un mazāka daudzuma kristālisko vielu detektēšana šajā maisījumā ir komplicēta. Kā arī maisījuma analīzē ir iespējama refleksu pārklāšanās, kas liecina par to, ka ir nepieciešama papildus apstrāde vai analīze.<sup>36</sup>

**Daļiņu izmēra analizatora uzbūve un tā darbības princips.** Daļiņas, kas izšķīdinātas šķidrumā, ir pakļautas nepārtrauktai haotiskai kustībai, šīs kustības ātrums ir saistīts ar daļiņu lielumu. Mazāka izmēra daļiņas kustas ātrāk, bet lielākās – lēnāk. Instrumenta darbībā, kas izmanto dinamiskās gaismas izkliedes metodi, svarīgākais ir izkliedētās gaismas spektra mērīšanas paņēmieni. Dinamiski izkliedēta gaisma iziet cauri paraugam, kā parādīts 1.6. attēlā un nokļūst uz detektora, kas atrodas zem noteikta leņķa attiecībā pret sākotnējo virzienu (skatīt 1.7. attēlu). Īslaicīga izkliedētās gaismas intensitātes atkarība norāda, cik ātri kustas daļiņas. Izmantojot šos datus, var aprēķināt daļiņu vidējo lielumu un to sadalījumu pa izmēriem.<sup>38</sup>

Šī metode ļauj noteikt disperso daļiņu difūzijas koeficientu šķidrumā, analizējot izkliedētās gaismas intensitātes fluktuācijas korelācijas funkciju. Tālāk no difūzijas koeficienta aprēķina daļiņu rādiusu. Daļiņu lielumu, kuru arī sauc par hidrodinamisko rādiusu, aprēķina, izmantojot Stoksa-Einšteina vienādojumu (1.2. vienādojums), kas sasaista daļiņu lielumu ar to difūzijas koeficientu un šķidruma viskozitāti:

$$D = \frac{k_b \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot R'} \quad 1.2.$$

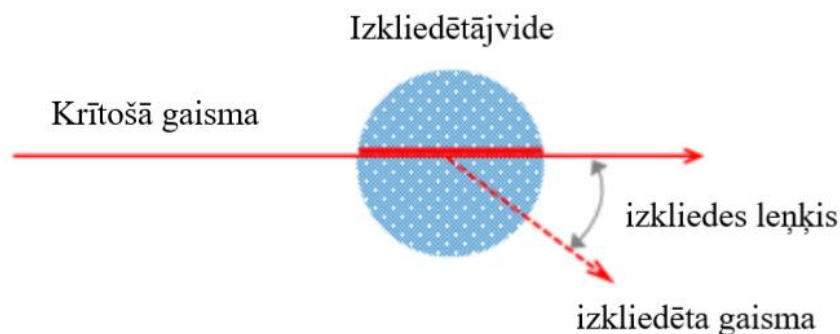
kur D – difūzijas koeficients,  $m^2 \cdot s^{-1}$ ;

$k_b$  – Bolcmaņa konstante,  $m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot K^{-1}$ ;

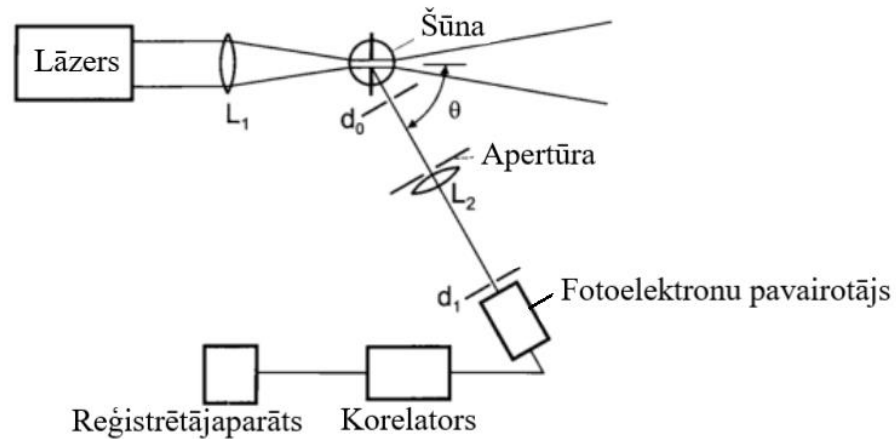
T – temperatūra, K;

$\eta$  – šķidruma viskozitāte,  $kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$ ;

R' – hidrodinamiskais rādiuss, m.



1.6. att. Gaismas izkliedes shēma



1.7. att. Iekārtas principiālā shēma, kur  $L_0$  un  $L_1$  ir lēcas un  $d_0$  un  $d_1$  ir diafragmas

**Hidrostatiskā svēršana parauga blīvuma noteikšanai.** Hidrostatiskā svēršana ir šķidrumu un cieto ķermeņu blīvuma mērīšanas metode, kas balstīta uz Arhimēda likumu. Cietā ķermeņa blīvumu nosaka ar divkārsu svēršanu – vispirms gaisā, bet pēc tam šķidrumā, kura blīvums ir zināms (parasti destilētā ūdenī). Pirmajā svēršanā nosaka ķermeņa masu, savukārt pēc abu svēršanas rezultātu starpības – tā tilpumu, izmantojot 1.3. vienādojumu. Pēc tilpuma aprēķināšanas izmanto 1.4. vienādojumu, lai aprēķinātu tā blīvumu. Hidrostatisko svēršanu atkarībā no nepieciešamās precizitātes veic tehniskos, analītiskos vai paraugsvaros. Masu mērījumos plaši izmanto mazāk precīzus, bet ātrākiem mērījumiem īpašus hidrostatiskos svarus.

$$V = \frac{m_1 - m_2}{\rho_{\text{šķ.}}}, \quad 1.3.$$

kur  $V$  – parauga tilpums,  $\text{cm}^3$ ;  
 $m_1$  – parauga masa gaisā, g;  
 $m_2$  – parauga masa šķidrumā, g;  
 $\rho_{\text{šķ.}}$  – šķidruma blīvums,  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ .

$$\rho_p = \frac{m_1}{V}, \quad 1.4.$$

kur  $\rho_p$  – parauga blīvums,  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ;  
 $m_1$  – parauga masa gaisā, g;  
 $V$  – parauga tilpums,  $\text{cm}^3$ .

## 2. Eksperimentālā daļa

### 2.1. Izmantotās iekārtas, trauki un reaģenti

#### *Reaģenti:*

Visi šajā darbā izmantotie reaģenti ir analītiski pieejami bez papildus attīrīšanas.

- Titāna dioksīds ( $\text{TiO}_2$ ), Aldrich, tīrības pakāpe 99,8%, CAS Nr: 13463-67-7, (GHS: 08; H: 351; P: 281, 201, 308 + 313, 405, 501)<sup>39</sup>
- Nātrija karbonāts ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), Aldrich, tīrības pakāpe 99,5%, CAS Nr: 497-19-8, (GHS: 07; H: 319; P: 264, 280, 305 + 351 + 338, 337 + 313)<sup>40</sup>
- Bismuta (III) oksīds ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), Aldrich, tīrības pakāpe 99,9%, CAS Nr: 1304-76-3, (GHS: nav; H: nav; P: nav)<sup>41</sup>
- Litija karbonāts ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), Aldrich, tīrības pakāpe  $\geq 99,0\%$ , CAS Nr: 554-13-2, (GHS: 07; H: 302, 319; P: 264, 270, 280, 301 + 312, 305 + 351 + 338, 337 + 313)<sup>42</sup>
- Niobija (V) oksīds ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), Aldrich, tīrības pakāpe 99,5%, CAS Nr: 1313-96-8, (GHS: nav; H: nav; P: nav)<sup>43</sup>
- Bārija karbonāts ( $\text{BaCO}_3$ ), Aldrich, tīrības pakāpe  $\geq 99\%$ , CAS Nr: 513-77-9, (GHS: 07; H: 302; P: 264, 270, 301 + 312; 501)<sup>44</sup>

#### *Trauki:*

- 3,5 mL stikla kivete daļiņu izmēra un sadalījuma analīzēm;
- Granīta piesta un piestala;
- Korunda tīģelis;
- Karote reaģentiem no nerūsējošā tērauda;
- Priekšmetu stikliņš XRD analīzēm;
- Paraugu turētājs XRD analīzēm
- Pulkstenstikliņš

#### *Aparatūra:*

- Analītiskie svāri BOECO Germany BLC 220; mērijuma diapazons no 0 līdz 220 g; precizitāte  $\pm 0,02$  g;
- Daļiņu izmēra sadalījuma analizators Litesizer 500, Anton Paar, gaismas avots: 658 nm lāzers, vienas frekvences lāzerdiodes jauda 40 mW. Daļiņu izmēru diapazons no 0,3 nm līdz 10  $\mu\text{m}$ , mērijuma temperatūras diapazons no 0 °C līdz 90 °C ar precizitāti  $\pm 0,3$  °C;

- Skenējošais elektronu mikroskops Phenom Pro, paātrinošais spriegums 10 kV;
- Ultraskaņas vanna FinnSonic, tips: m03, sēr.nr. m03-F1556/06, frekvence no 50 Hz līdz 60 Hz, sildīšanas jauda 150 W;
- Žāvkapis Memmert, temperatūras diapazons līdz 300 °C;
- Planetārās dzirnavas Pulverisette 5, malšanas ātruma no 50 līdz 400 rpm;
- Pulvera rentgenstaru difraktometrs Rigaku, starojuma avots Cu K $\alpha$ 1 ar viļņa garumu 1,5406 Å, izmantotais spriegums 40 kV un strāvas stiprums 15 mA, uzņemšanas intervāls 2 $\Theta$  skalā no 20 ° līdz 80 ° ar mērījuma soli 0,005 °;
- Mufeļkrāsns Nabertherm, maksimālā temperatūra 1600 °C;
- Lodīšu dzirnavas.

## 2.2. NBT un 0,975(0,94NBT-0,06BT)-0,025LN sintēze

Na<sub>0,5</sub>Bi<sub>0,5</sub>TiO<sub>3</sub> (NBT) sintezēts, izmantojot cietfāžu reakcijas metodi, kuras pamatā ir keramikas sintēze no attiecīgo elementu oksīdiem un karbonātiem. Sintezēja vairākus paraugus, kuros mainīja tādus parametrus kā apdedzināšanas temperatūra un malšanai izmantotās dzirnavas.

***NBT un 0,975(0,94NBT-0,06BT)-0,025LN sintēze ar planetārām dzirnavām un ahūta lodīšu dzirnavām.*** NBT keramikas izgatavošanai nosvēra nātrija karbonātu, bismuta (III) oksīdu un titāna dioksīdu stehiometriskās attiecībās atbilstoši NBT formulai. Maisījumu rūpīgi sajauc un samala planetārās dzirnavās etanola vidē 30 minūtes (15 min + 15 min). Izzāvētos pulverus apdedzināja pie 850 °C 2 stundas. Pēc tam sintezētos pulverus sasmalcināja piestā un homogenizēja planetārās vai lodīšu dzirnavās etanola vidē. Pēc homogenizēšanas veica žāvēšanu žāvkapī, iegūstot sausus pulverus. 0,975(0,94Na<sub>0,5</sub>Bi<sub>0,5</sub>TiO<sub>3</sub>-0,06BaTiO<sub>3</sub>)-0,025LiNbO<sub>3</sub> pulveri ieguva tādā pašā veidā pie izejvielām papildus izmantojot arī litija karbonātu, niobija (V) oksīdu un bārija karbonātu.

***Sintezēto NBT un 0,975(0,94NBT-0,06BT)-0,025LN saķepināšana.*** Sauso pulveri sajauc ar 1% polivinilspirta (PVA), iegūto masu saspresēja cilindros ar diametru 12 mm un augstumu 11 mm. Abus sastāvus sapaķoja, lai samazinātu gaistošo elementu iztvaikošanu un ievietoti korunda tīģelī. Iegūtās tabletes saķepināja 2 stundas pie dažādām apdedzināšanas temperatūrām: 1020; 1050; 1080; 1100; 1130; 1160; 1180; 1200; 1220 un 1240°C. Turpmāk rezultātu izvērtējumā paraugi nosauc, izmantojot sastāva apzīmējumu, apdedzināšanas temperatūru un norādi uz to, kādas dzirnavas tika izmantotas malšanai (šeit burts "P" norāda uz malšanu planetārās dzirnavās, bet burts "L" – uz malšanu lodīšu dzirnavās). Piemēram, NBT-1020-PP ir NBT keramika, apdedzināta pie 1020°C, kuras izgatavošanas procesā gan pirmā,

gan otrā malšana veiktas planetārās dzirnavās, bet NBT-1020-PL ir NBT keramika, apdedzināta pie 1020°C, kuras izgatavošanas procesā pirmā malšana veikta planetārās, bet otrā – lodīšu dzirnavās utml.

Iegūtajām tabletēm noteica blīvumu un diametrālo sarukumu. No iegūtajām tabletēm nozāģēja dažus paraugus ar biezumu 1mm. Iegūtos paraugus tālāk noslīpēja un nopulēja, sagrieza divās daļās un vienu no daļām nokodināja pie 980 °C 30 minūtes pētījumiem ar skenējošo elektronu mikroskopu.

### **2.3. Sintezēto pulveru izmēra sadalījuma analīze**

Paraugu daļiņu izmēru un to sadalījuma noteikšanai izmantoja daļiņu izmēra sadalījuma analizatoru LitesizerTM 500. Paņēma nelielu daudzumu parauga pulvera un pārnesa platmasa kivetē, kuru piepildīja ar dejonizētu ūdeni un veica ultrasonifikāciju. Kiveti ievietoja daļiņu izmēra sadalījuma analizatora LitesizerTM 500 paraugu turētājā. Iekārtai iestatīja sekojošus mērīšanas parametrus:

mērīšanas leņķis – automātisks;

mērīšanas temperatūra – 25°C;

līdzsvarošanas laiks – 10 sekundes;

mērījuma laiks – 10 sekundes;

filtrs – automātisks – iekārta izvēlas optimālo optiskā filtra blīvumu, ņemot vērā nomērītās dinamiskās gaismas izkliedes intensitāti;

fokuss – automātisks – iekārta izvēlas optimālo fokusa pozīciju;

šķīdinātājs – ūdens – refrakcijas indekss 1,3303 un viskozitāte  $8,90 \times 10^{-4}$  Pa·s

### **2.4. Sintezētā pulvera un gatavās keramikas kvalitātes analīze ar XRD metodi**

Sintezēto paraugu fāžu noteikšanai izmantoja Rigaku pulvera rentgenstaru difraktometru. Pulverveida paraugs tika saberzts pietā, tad uzbērts uz paraugu turētāja un tā virsmu nolīdzināja ar priekšmetu stikliņa palīdzību, nodrošinot, ka pulveris izklāts paraugu turētājā vienmērīgi. No nozāģētiem iegūtās tabletes paraugiem paņēma vienu no tiem un uzlika uz paraugu turētāja, piestiprinot to ar plastilīnu.

Rentgenstaru difraktogrammas uzņemšanai izmantoja Cu K $\alpha$ 1 starojuma avots ar viļņa garumu 1,5406 Å, izmantotais spriegums 40 kV, strāvas stiprums 15 mA. Difraktogrammas uzņēma intervālā no 20° līdz 80° 2 $\theta$  skalā ar mērījuma soli 0,005°. Iegūtās difraktogrammas salīdzināja savā starpā un ar literatūrā atrodamo informāciju.

## 2.5. Iegūtās keramikas blīvuma mērīšana

Nenožāgētām tabletēm noteica blīvumu, izmantojot Arhimēda metodi. Vispirms paraugu nosvēra gaisā un pēc tam destilētā ūdenī. Zinot šos abus lielumus, blīvuma aprēķināšanai izmantoja formulas 1.2. un 1.3.

Izmantojot iegūtos blīvumus, konstruēja grafiku blīvuma atkarība no apdedzināšanas temperatūras abiem paraugu veidiem. Iegūtos grafikus salīdzināja savā starpā.

## 2.6. Iegūtās keramikas diametrālā sarukuma mērīšana

Nenožāgētām tabletēm noteica diametrālo sarukumu, izmantojot bīdmēru. Nomērīja parauga diametru pirms apdedzināšanas un pēc apdedzināšanas. Zinot šos abus lielumus, aprēķināja diametrālo sarukumu pēc formulas 2.1.

$$\text{sarukums} = \frac{d_1 - d_2}{d_1} * 100 \quad 2.1.$$

kur:

$d_1$  – diametrs pirms apdedzināšanas, mm

$d_2$  – diametrs pēc apdedzināšanas, mm

Izmantojot iegūtos sarukumus, konstruēja grafiku sarukuma atkarība no apdedzināšanas temperatūras abiem paraugu veidiem. Iegūtos grafikus salīdzināja savā starpā.

## 2.7. Keramikas morfoloģijas analīze ar SEM

Gatavās keramikas morfoloģijas raksturošanai izmantoja Phenom Pro SEM. Pievērsa uzmanību graudu izmēram un graudu izmēra sadalījumam, poru koncentrācijai un izmēram, kā arī ieslēgumu koncentrācijai. Poru koncentrācijas noteikšanai izmantoja nekodinātus paraugus, pārējam – kodinātus.

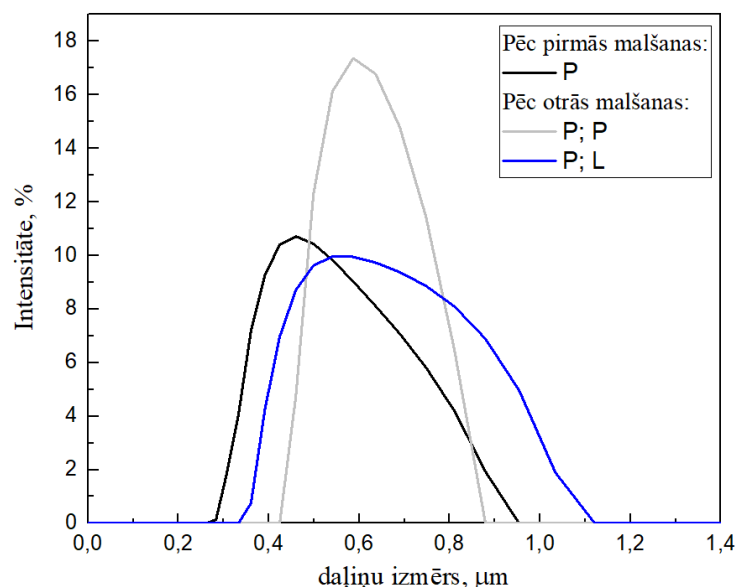
Nopulētie paraugi pielīmēja ar oglekļa līmlenti pie paraugu turētāja. Pirms ievietošanas statīvā tie bija nedaudz nopūsti ar slāpekli, lai uz virsmas nebūtu putekļu vai citu piesārņojumu. Statīvs kopā ar paraugu turētāju un paraugu ievietoja SEM vakuuma kamerā. Katram paraugam ieguva mikrostruktūras attēlus pie 500x, 1kx, 2kx, 5kx, 10kx un 20kx palielinājumiem.

Graudu izmēra, porainības un ieslēgumu koncentrācijas noteikšanai izmantoja attēlu apstrādes programma ImageJ. Ar SEM iegūto mikrostruktūru attēliem graudu sadalījums noteica 100 – 200 graudiem, katru graudu nomērot divos dažādos virzienos - izstieptākajā un šaurākajā.

### 3. Rezultāti un to izvērtējums

#### 3.1. NBT paraugu morfoloģijas un fizikālo īpašību analīze

*NBT pulveru daļiņu izmēra sadalījuma analīze.* Pulveru daļiņu izmēru sadalījums NBT paraugiem parādīts 3.1. attēlā un hidrodinamiskie rādiusi ir apkopoti 3.1. tabulā.



3.1. att. Daļiņu sadalījums NBT pulveriem pie dažādiem malšanas veidiem (P – malšana planetārās dzirnavās; L – malšana lodīšu dzirnavās).

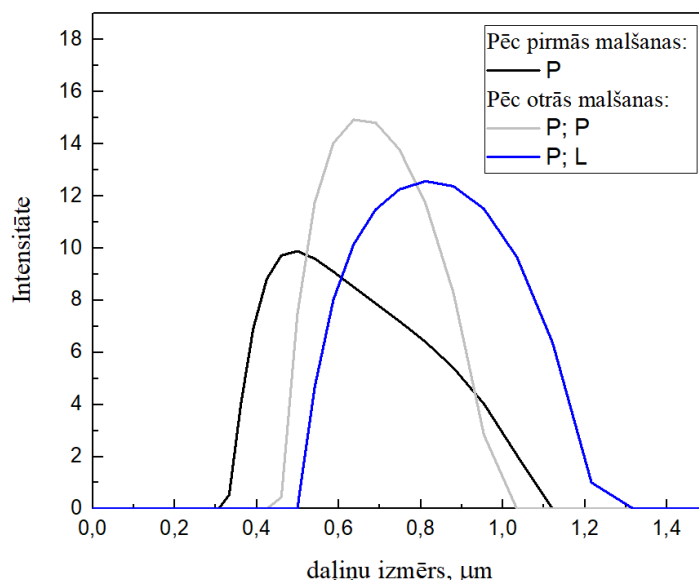
3.1. tabula

**Hidrodinamiskie rādiusi NBT pulveru daļiņām**

Paraugs	Hidrodinamiskais rādiuss, $\mu\text{m}$	Paraugs	Hidrodinamiskais rādiuss, $\mu\text{m}$
NBT pēc pirmās malšanas planetārās dzirnavās (P)	0,58	NBT pēc otrās malšanas planetārās dzirnavas (PP)	0,66
		NBT pēc otrās malšanas lodīšu dzirnavās (PL)	0,72

Tika izmērīti NBT pulveru hidrodinamiskie rādiusi, kas NBT paraugiem PP gadījumā ir mazāki (skatīt 3.1. tabulu). Kā arī ir novērojams, ka PP gadījumā ir iegūta mazāka daļiņu izmēra dispersija, salīdzinājumā ar PL gadījumu (skatīt 3.1. attēlu).

Pulveru daļiņu izmēru sadalījums NBT-BT-LN paraugiem parādīts 3.2. attēlā un hidrodinamiskie rādiusi ir apkopoti 3.2. tabulā.



3.2. att. Daļiņu sadalījums NBT-BT-LN pulveriem pie dažādiem malšanas veidiem (P – malšana planetārās dzirnavās; L – malšana lodīšu dzirnavās).

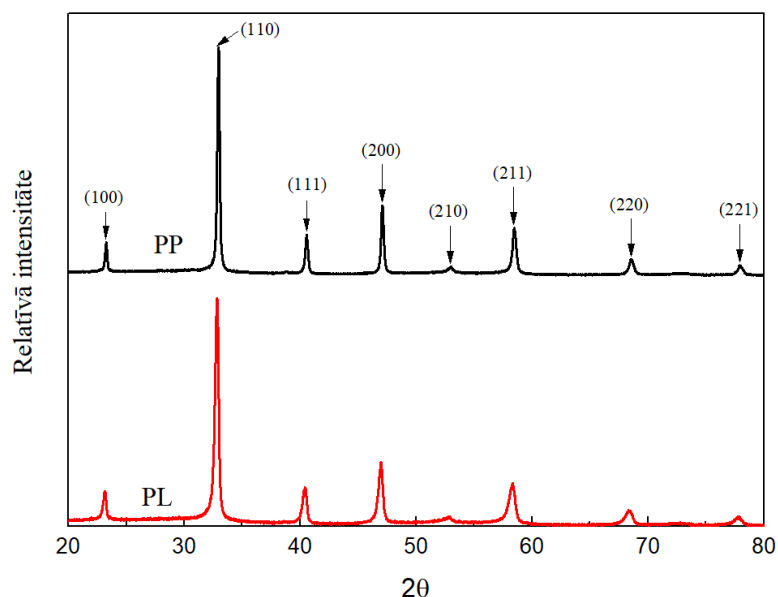
3.2. tabula

Hidrodinamiskie rādiusi NBT-BT-LN pulveru daļiņām

Paraugs	Hidrodinamiskais rādiuss, $\mu\text{m}$	Paraugs	Hidrodinamiskais rādiuss, $\mu\text{m}$
0,975(0,94NBT-0,06BT)-0,025LN pēc pirmās malšanas planetārās dzirnavās (P)	0,63	0,975(0,94NBT-0,06BT)-0,025LN pēc otrās malšanas planetārās dzirnavās (PP)	0,75
		0,975(0,94NBT-0,06BT)-0,025LN pēc otrās malšanas lodīšu dzirnavās (PL)	0,85

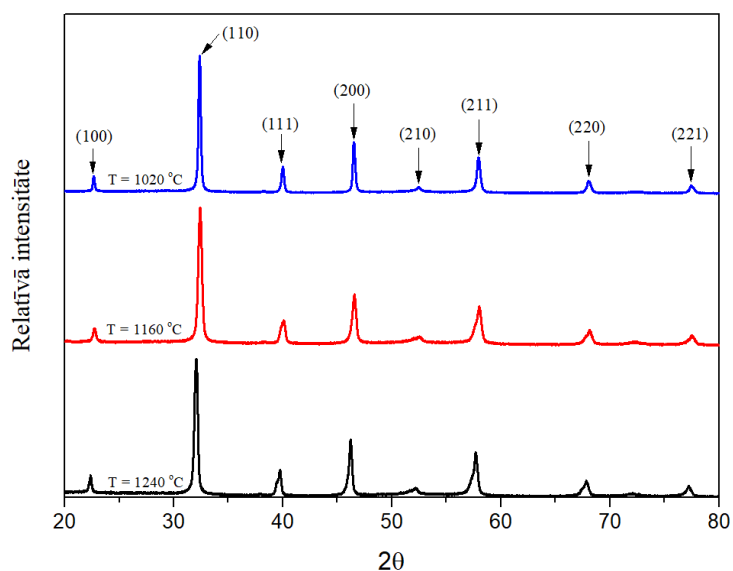
Tika izmērīti NBT-BT-LN pulveru hidrodinamiskie rādiusi, kuriem ir tāda pati likumsakarība, kāda bija novērojama NBT pulveru gadījumā. Kā arī ir novērojams, ka ir iegūta tāda pati likumsakarība daļiņu izmēru dispersijai jeb PP gadījumā ir novērojama mazāka daļiņu izmēru dispersija salīdzinājumā ar pulveri PL gadījumā.

**NBT pulveru un keramikas struktūras analīze ar XRD metodi.** Veicot NBT pulveru rentgenstaru difrakcijas mērījumus, varēja pārliecināties, ka iegūtie paraugi ir tīri perovskita struktūras savienojumi un ir iegūts vienfāzīgs NBT pulveris (skatīt 3.3. attēlu). Tika iegūtas difraktogrammas, kuras atbilst literatūrā pieejamām NBT difraktogrammām.<sup>45</sup>

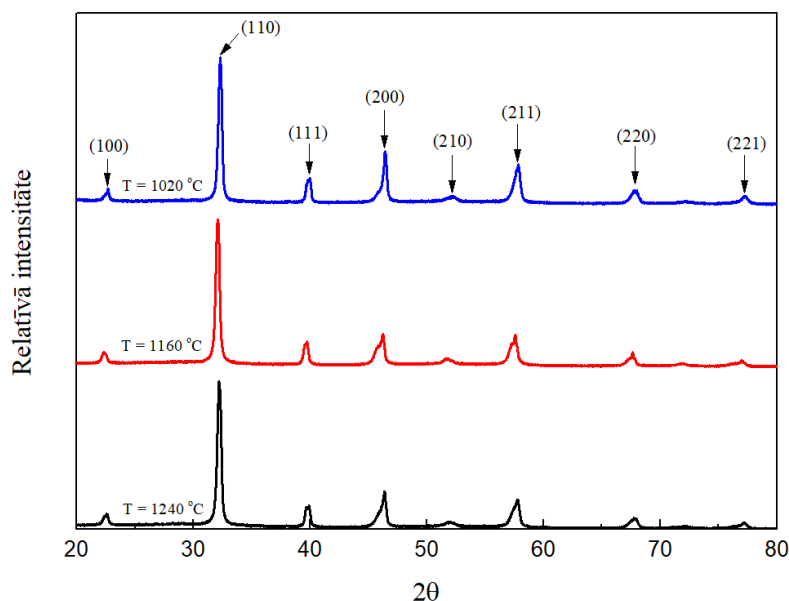


3.3. att. Rentgendifraktogrammas sintezētiem NBT pulveriem, kas otrajā reizē ir malti ar planetārām (PP) vai lodīšu (PL) dzirnavām.

Iegūtos NBT pulverus sajauc ar dažiem pilieniem 1% polivinilspirta, sapresēja tabletēs ar diametru 12 mm, un tabletes saķepināja augstas temperatūras krāsnī 1020°C, 1050°C, 1080°C, 1100°C, 1130°C, 1160°C, 1180°C, 1200°C, 1220°C un 1240°C temperatūrās 2 stundas. Visiem iegūtajiem keramikas paraugiem tika uzņemtas rentgenstaru difrakcijas ainas, dažas no tām kā piemērs ir parādītas redzamas 3.4. un 3.5. attēlos.



3.4. att. Rentgendifraktogrammas NBT keramikai, kas otrajā reizē ir malti ar planetārām dzirnavām (PP).

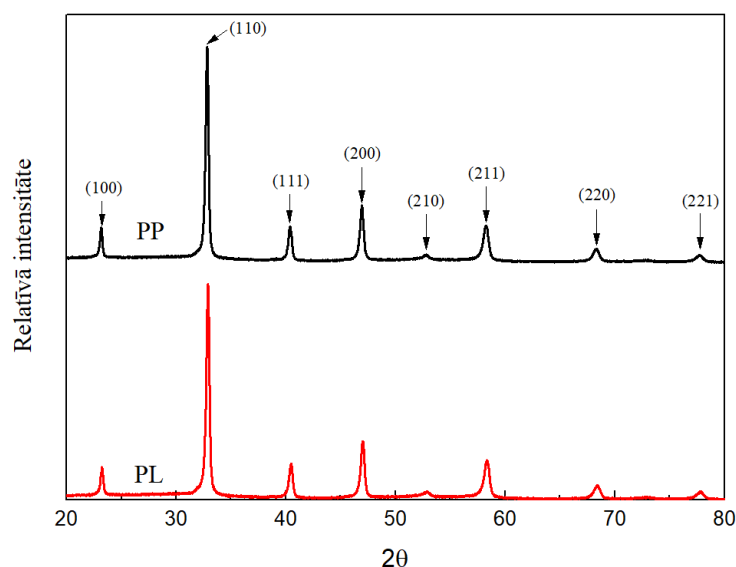


3.5. att. Rentgendifraktogrammas NBT keramikai, kas otrajā reizē ir malti ar lodīšu dzirnavām (PL).

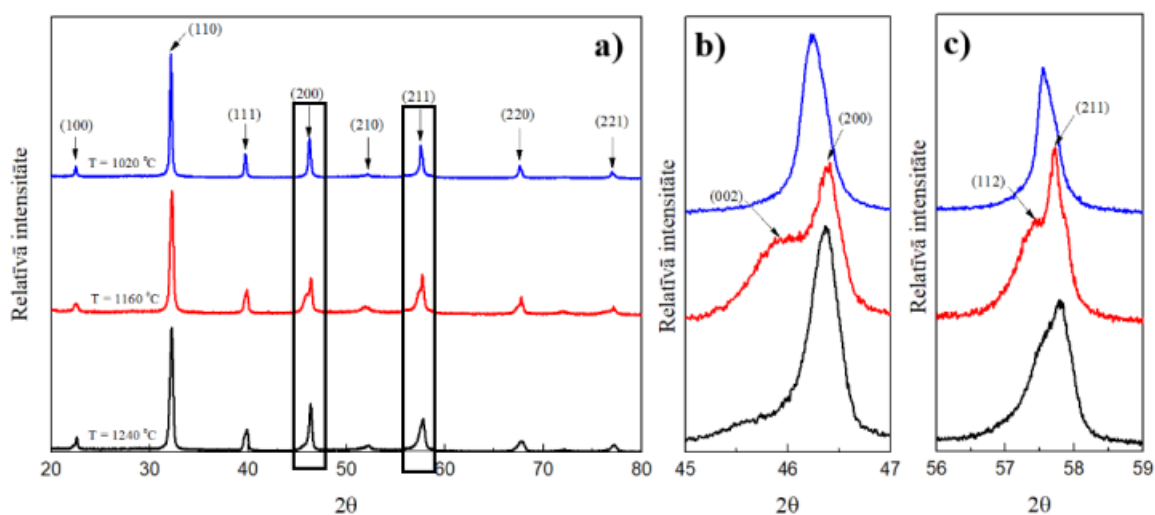
Arī gatavai keramikai novērota tīra perovskita tipa struktūra, bez sekundārās fāzes pazīmēm difraktogrammās. Ir redzams, ka NBT paraugiem PP gadījumā (3.4. attēls), intensitātes maksimumi ir šaurāki un asāki salīdzinājumā ar NBT paraugiem PL gadījumā (3.5. attēls), kur atsevišķiem maksimumiem ((200) un (211)) ir redzamas šķelšanās iezīmes. Tas var liecināt, ka NBT keramikas paraugi PP gadījumā ir kristāliskāki.

Ņemot vērā gan augstāk minēto, var secināt, ka kristāliskā struktūra tiek uzlabota, veicot otrajā reizē malšanu ar planetārām dzirnavām.

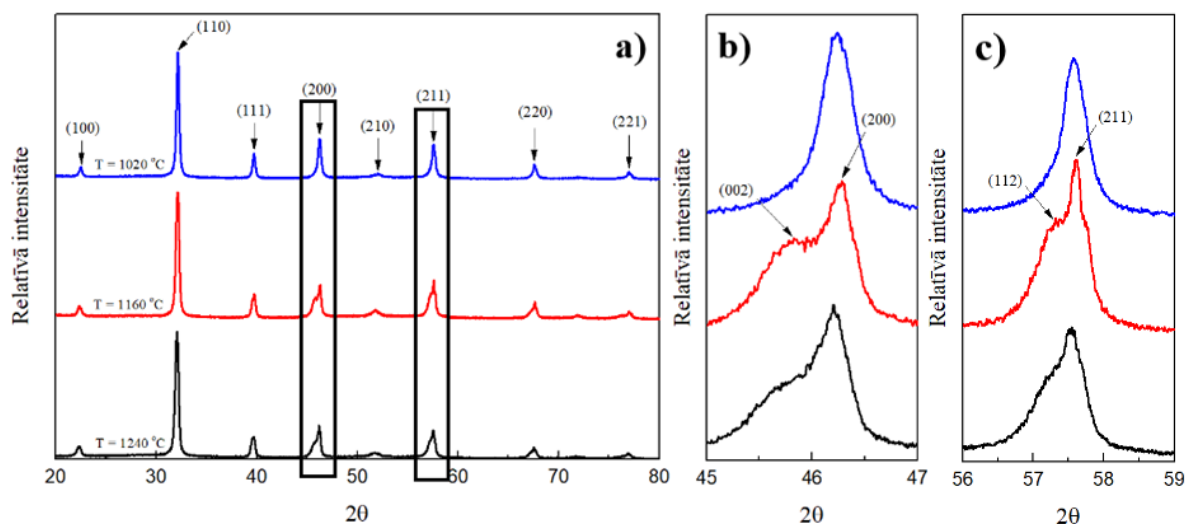
Darba ietvaros tika sintezēts  $0,975(0,94\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3-0,06\text{BaTiO}_3)-0,025\text{LiNbO}_3$  cietais šķīdums. Izgatavošanas procesā iegūto sintezēto pulveru rentgendifraktogrammas ir redzamas 3.6. attēlā. Savukārt rentgendifraktogrammas gatavai keramikai ir redzamas 3.7. un 3.8. attēlos.



3.6. att. Rentgendifraktogrammas sintezētiem NBT-BT-LN pulveriem, kas otrajā reizē ir malti ar planetārām (PP) vai lodīšu (PL) dzirnavām



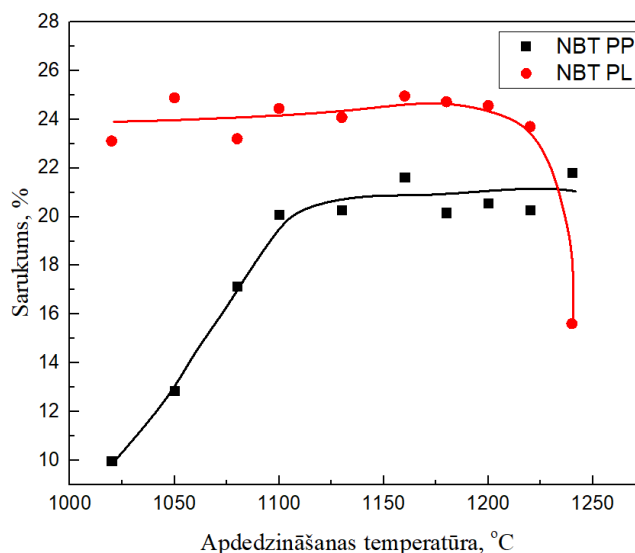
3.7. att. Rentgendifraktogrammas NBT-BT-LN keramikai, kuras izgatavošanas procesā otrā malšana veikta ar planetārām dzirnavām (PP) (a), kā arī palielinājums difrakcijas ainas refleksiem (200) pie  $2\theta=46^\circ$  (b) un (211) pie  $2\theta=58^\circ$  (c)



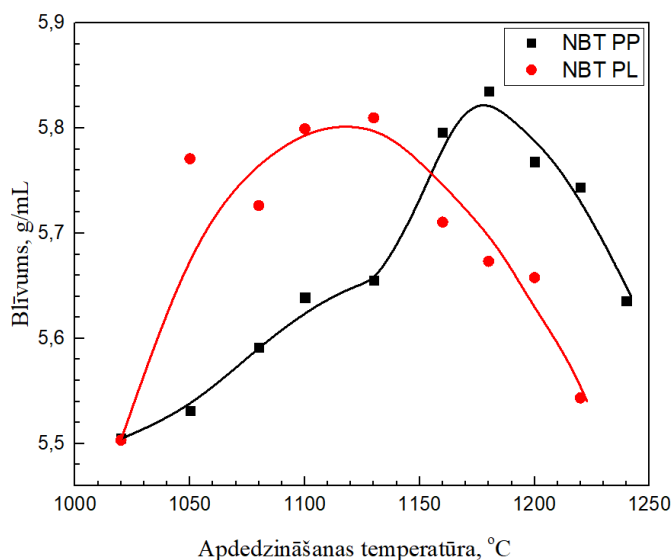
3.8. att. Rentgendifraktogrammas NBT-BT-LN keramikai, kuras izgatavošanas procesā otrā malšana veikta ar lodīšu dzirnavām (PL) (a), kā arī palielinājums difrakcijas ainas refleksiem (200) pie  $2\theta=46^\circ$  (b) un (211) pie  $2\theta=57,5^\circ$  (c)

NBT-BT-LN sintezētiem pulveriem gan PP, gan PL gadījumā rentgendifraktogrammā (skatīt 3.6. attēlu) ir redzams, ka tika iegūts tīrs perovskīta tipa struktūras savienojums. Pēc iepriekš aprakstītas saķepināšanas visiem keramikas paraugiem tika veikti rentgenstaru difrakcijas mērījumi. Iegūtās difrakcijas ainas dažiem paraugiem ir attēlotas 3.7. un 3.8. attēlos. No 3.7. attēla ir redzams, ka pie 1020 °C ir novērojama romboedriska kristāliskā struktūra, bet palielinot temperatūru novērojams, ka notiek pāreja uz tetragonālo struktūru, par ko liecina refleksi (002) un (112). Veicot tālāk temperatūras palielināšanu ir novērojams, ka notiek atpakaļ pāreja uz romboedrisko kristālisko struktūru. 3.8. attēlā ir novērojama līdzīga pāreja no romboedriskas struktūras uz tetragonālo, bet pie 1240 grādiem vēl joprojām ir novērojama tetragonāla struktūra.

**Iegūtās keramikas sarukuma un blīvuma analīze.** Keramikas diametrālais sarukums NBT keramikai ir parādīts 3.9. attēlā, bet blīvums – 3.10. attēlā.



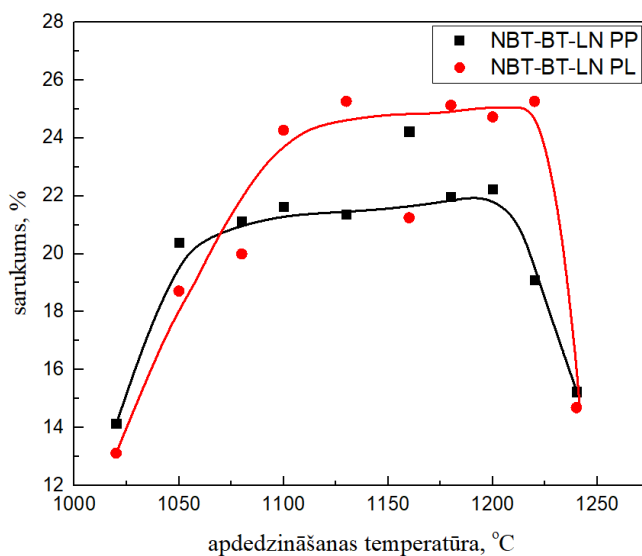
3.9. att. Diametrālais sarukums NBT keramikai pie dažādām apdedzināšanas temperatūrām un pie dažādām malšanām (PP – otrā malšana veikta planetārajās dzirnavās; PL – otrā malšana veikta lodīšu dzirnavās).



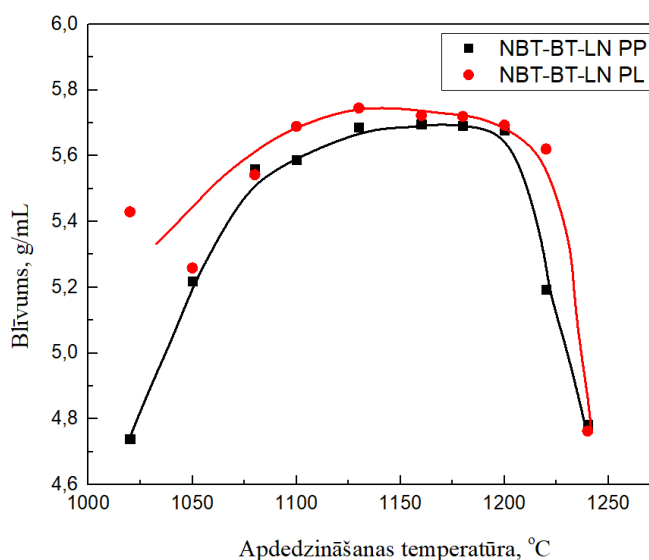
3.10. att. Blīvums NBT keramikai pie dažādām apdedzināšanas temperatūrām un pie dažādām malšanām (PP – otrā malšana veikta planetārajās dzirnavās; PL – otrā malšana veikta lodīšu dzirnavās).

Ir izmērīti diametrālie sarukumi, kas NBT paraugiem PL gadījumā ir lielāki temperatūras diapazonā līdz 1220°C (skatīt 3.9. attēlu). Kā arī ir izmērīti blīvumi, kas parādīti 3.10. attēlā. Ir redzams, ka NBT paraugiem PP gadījumā blīvuma līknes maksimums ir nobīdīts uz augsto temperatūru pusi salīdzinājumā ar PL gadījumu. Tas norāda, ka blīvāka keramika PP gadījumā var tikt iegūta augstāku temperatūru diapazonā.

Līdz ar to kopumā ir redzams, ka PP gadījumā ir iegūts tāds pats blīvums pie mazāka sarukuma. No kā izriet, ka smalkais pulveris, kas iegūts PP gadījumā, ir sapresējams vieglāk nekā pulveris, kas iegūts PL gadījumā.



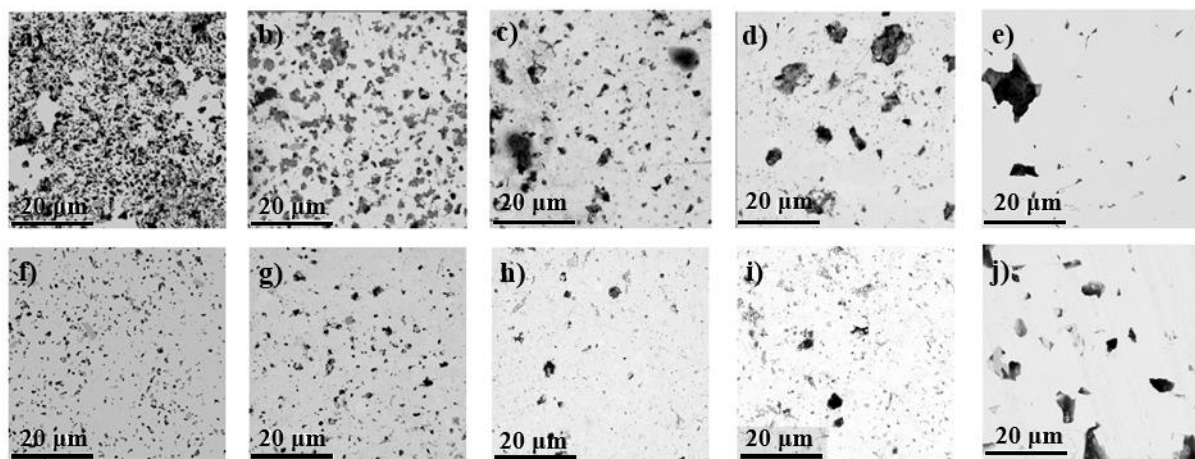
3.11. att. Diametrālais sarukums NBT-BT-LN keramikai pie dažādām apdedzināšanas temperatūrām un pie dažādām malšanām.



3.12. att. Blīvums NBT keramikai pie dažādām apdedzināšanas temperatūrām un pie dažādām malšanām.

No 3.12. attēla var secināt, ka PP un PL gadījumā NBT-BT-LN keramikas blīvums ir līdzīgs, taču no 3.11. attēla ir novērojams, ka PP gadījumā ir mazāks diametrālais sarukums nekā PL gadījumā, kas sakrīt ar NBT diametrālā sarukuma rezultātiem.

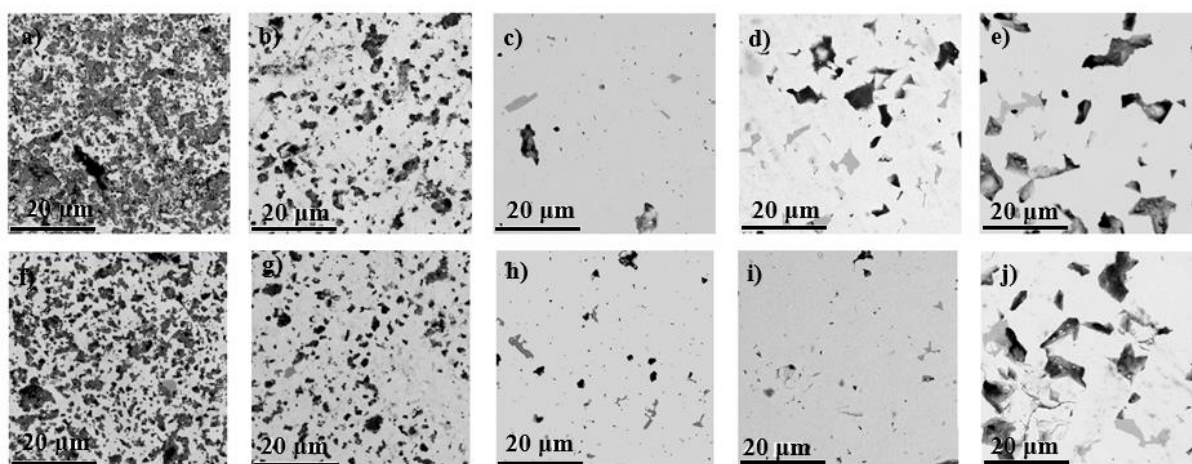
*NBT keramikas morfoloģijas analīze ar SEM metodi.* Tika uzņemti SEM attēli nekodinātiem un kodinātiem NBT un NBT-BT-LN cieto šķīdumu paraugiem gan PP, gan PL gadījumā. Attēli nekodinātiem NBT un NBT-BT-LN paraugiem apkopoti attiecīgi 3.13. un 3.14. attēlos, bet attēli kodinātiem paraugiem – attiecīgi 3.15. un 3.16. attēlā.



**3.13. att. SEM attēli pie palielinājuma 5kx nekodinātiem NBT paraugiem PP gadījumā (a-e) un PL gadījumā (f-j), kas apdedzināti dažādās temperatūrās: 1020 °C (a, f), 1080 °C (b, g), 1130 °C (c, h), 1180 °C (d, i), 1240 °C (e, j).**

Ir novērojams, ka pie apdedzināšanas zemām temperatūrām gan PP, gan PL gadījumā ir liels poru daudzums, kas varētu būt skaidrojams ar to, ka keramika nav līdz galam sablīvējusies, un līdz ar to ir iegūta liela porainība. Līdz ar apdedzināšanas temperatūras palielināšanos poru daudzums samazinās, kas jau ir redzams pie 1130 °C., taču poru izmērs palielinās, kas var izraisīt porainības palielināšanos paraugiem. Poru izmēra palielināšanās varētu būt skaidrojama ar intensīvāku nātrija un bismuta iztvaikošanu no materiāla virsmas pie augstām temperatūrām.

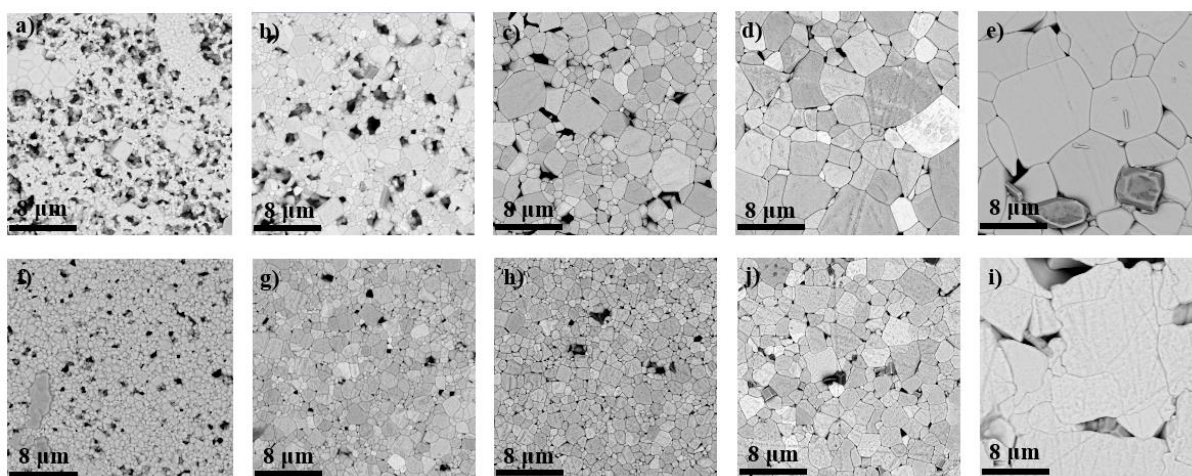
PP gadījumā ir redzams, ka paraugiem ir lielāka porainība nekā PL gadījumā. PP gadījumā lielāko daļu porainības dod makroskopiskas poras, kuras arī ir lielākas nekā PL gadījumā, bet lielāks mikroskopisku poru skaits ir novērojams PL gadījumā.



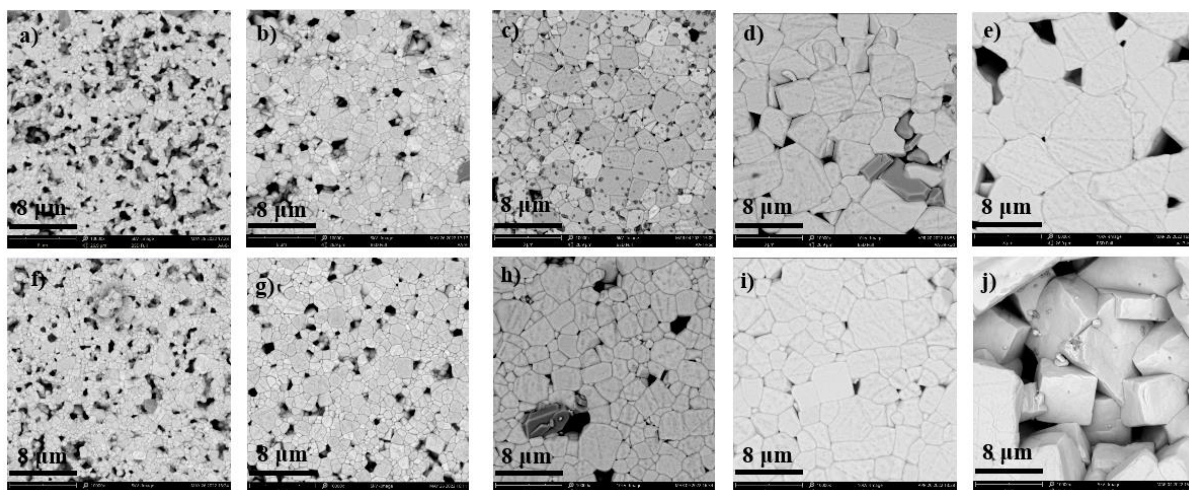
3.14. att. SEM attēli pie palielinājuma 5kx nekodinātiem NBT-BT-LN paraugiem PP gadījumā (a-e) un PL gadījumā (f-j), kas apdedzināti dažādās temperatūrās: 1020 °C (a, f), 1050 °C (b, g), 1160 °C (c, h), 1220 °C (d, i), 1240 °C (e, j).

NBT-BT-LN cieto šķīdumu paraugiem arī ir novērojams, ka pie mazām temperatūrām ir novērojams liels poru daudzums, līdz ar to, liela porainība, bet palielinoties temperatūrai, poru daudzums samazinās, kas ir redzams pie 1160 °C un paliek konstants visu laiku. Līdz ar temperatūras palielināšanos, palielinās poru izmērs, kas arī bija novērojams NBT paraugu gadījumā un kas varētu būt skaidrojams ar nātrija un bismuta iztvaikošanu no materiāla virsmas.

Gan PP, gan PL gadījumā poru koncentrācija ir līdzīga līdz 1160 °C ieskaitot, bet palielinoties temperatūrai ir novērojams, ka PP gadījumā porainība ir lielāka nekā PL gadījumā, kas varētu būt skaidrojams ar to, ka no mehāniski aktivētās (PP gadījumā) virsmas elementi iztvaiko vieglāk nekā no virsmas, kas nav mehāniski aktivēta (PL gadījumā).



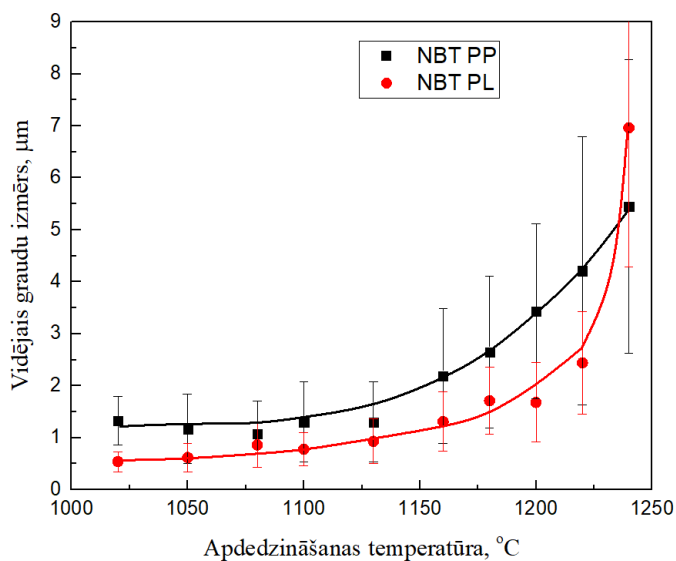
3.15. att. SEM attēli pie palielinājuma 10kx kodinātiem NBT paraugiem PP gadījumā (a-e) un PL gadījumā (f-j), kas apdedzināti dažādās temperatūrās: 1020 °C (a, f), 1080 °C (b, g), 1130 °C (c, h), 1180 °C (d, j), 1240 °C (e, i).



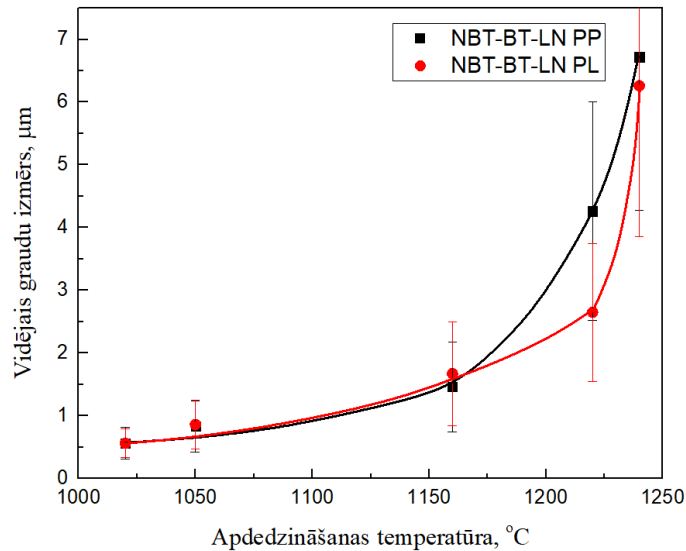
3.16. att. SEM attēli pie palielinājuma 10kx kodinātiem NBT paraugiem PP gadījumā (a-e) un PL gadījumā (f-j), kas apdedzināti dažādās temperatūrās: 1020 °C (a, f), 1050 °C (b, g), 1160 °C (c, h), 1220 °C (d, j), 1240 °C (e, i).

No 3.15. attēla ir redzams, ka PP gadījumā katrā paraugā ir novērojami dažādi graudu izmēri, bet PL gadījumā graudu izmēri ir līdzīgi. Vismazākais graudu izmērs gan NBT, gan NBT-BT-LN paraugiem ir novērojams zemākajā temperatūrā jeb 1020 °C, bet lielākais – pie lielākās temperatūras jeb 1240 °C, par ko var pārliecināties no 3.17. attēla un 3.18. attēlā.

Kodinātiem paraugiem gan PP, gan PL gadījumā tika noteikti vidējie graudu izmēri (skat. 3.17. un 3.18. attēlus) un konstruētas histogrammas, lai parādītu graudu izmēru sadalījumu (skat. 3.19. un 3.20. attēlus).



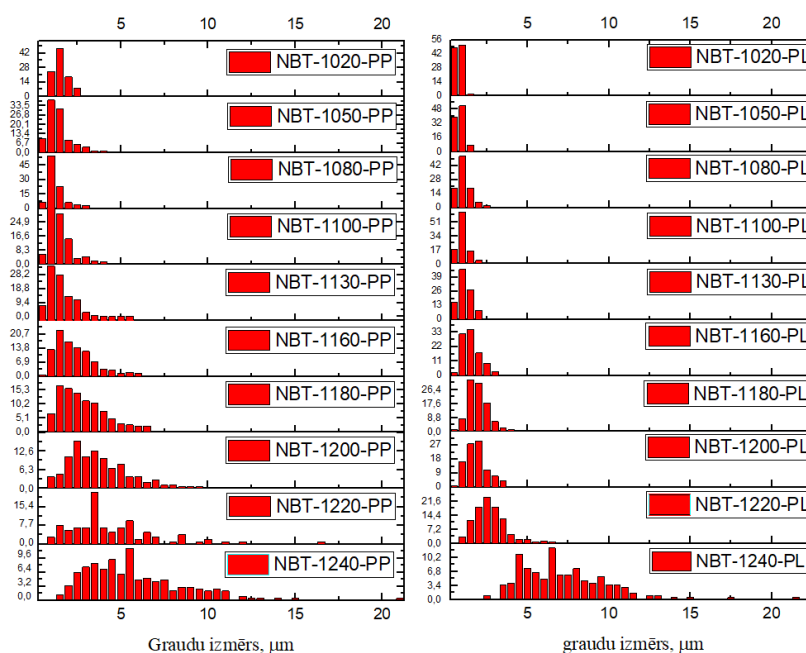
3.17. att. Vidējais graudu izmērs NBT paraugiem pie dažādiem malšanas veidiem (PP un PL) atkarībā no apdedzināšanas temperatūras.



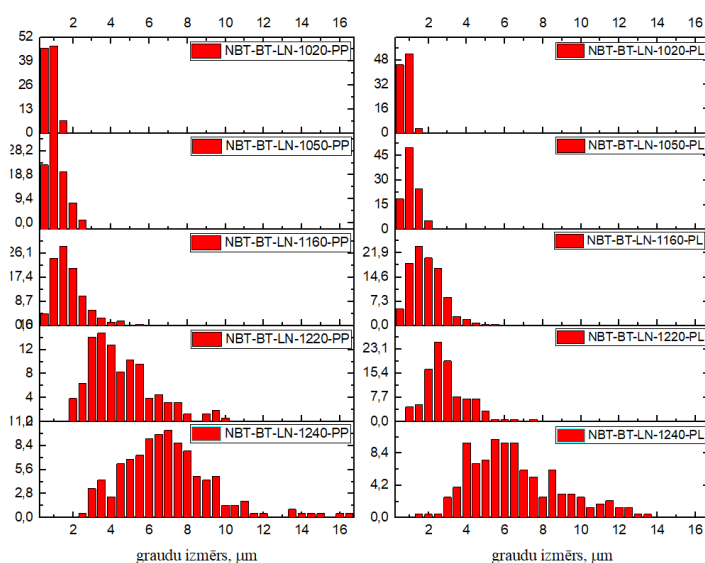
**3.18. att. Vidējais graudu izmērs NBT-BT-LN paraugiem pie dažādiem malšanas veidiem (PP un PL) atkarībā no apdedzināšanas temperatūras.**

No 3.17. attēla ir novērojama gluda vidējā graudu izmēra palielināšanās no 1,33 μm pie apdedzināšanas temperatūras 1020 °C līdz 5,45 μm pie apdedzināšanas temperatūras 1240 °C PP gadījumā, kā arī līdzīga palielināšanās ir novērojama PL gadījumā no 0,54 μm pie apdedzināšanas temperatūras 1020 °C līdz 6,96 μm pie apdedzināšanas temperatūras 1240 °C. Ir redzams, ka sākot ar 1160 °C vidējais graudu izmērs sāk palielināties straujāk, kas PP gadījumā ir izteiktāka nekā PL gadījumā, kas varētu norādīt, ka ir iespējama anomālā graudu augšana, bet par to var pārliecināties analizējot graudu sadalījuma histogrammas, kuras ir parādītas 3.19. un 3.20. attēlā.

3.18. attēlā nav tik gluda vidējā graudu izmēra palielināšanās kā 3.17. attēlā, kā arī novērojams, ka vidējais graudu izmērs abos malšanas gadījumos ir vienāds.



3.19. att. Graudu izmēra sadalījums histogramma NBT paraugiem iegūtiem pie dažādiem malšanas veidiem (PP un PL) pie dažādām apdedzināšanas temperatūrām.



3.20. att. Graudu izmēra sadalījuma histogramma NBT-BT-LN cieto šķīdumu paraugiem iegūtiem pie dažādiem malšanas veidiem (PP un PL) pie dažādām apdedzināšanas temperatūrām.

No 3.19. un 3.20. attēla ir redzams, ka palielinoties apdedzināšanas temperatūrai, graudu izmēru sadalījums palielinās, kas atbilst literatūrā atrodamai informācijai.<sup>45</sup> Salīdzinot PP un PL gadījumus, ir novērojams, ka PP gadījumā graudu izmēru sadalījums ir platāks, gan NBT, gan NBT-BT-LN paraugiem. PP gadījumam ir novērojama lielāka “aste” lielo graudu virzienā, kas norāda, ka PP gadījumā ir novērojama anomālā graudu augšana.<sup>46–48</sup>

## Secinājumi

1. Noskaidrots, ka veicot malšanu planetārajās dzirnavās, pulveru daļiņu hidrodinamiskais rādiuss un daļiņu izmēru dispersija ir mazāka, nekā veicot malšanu lodīšu dzirnavās.
2. Lai gan malšana ar planetārām dzirnavām dod iespēju iegūt blīvāku keramiku pie augstākām apdedzināšanas temperatūrām, tā sekmē arī izteiktāku anomālo graudu augšanu.
3. Malšana ar planetārām dzirnavām palielina keramikas vidējo graudu izmēru.
4. Planetāro dzirnavu izmantošana ļauj saīsināt keramikas izgatavošanas laiku, taču uzmanīgi jāizvērtē, vai planetārās dzirnavas ir piemērotas konkrētas keramikas izgatavošanai.

## Izmantotā literatūra

- (1) Sunar, M. *Piezoelectric Materials*; Dincer, I., Ed.; Elsevier: Oxford, 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809597-3.00248-0>.
- (2) Aksel, E.; Jones, J. L. Advances in Lead-Free Piezoelectric Materials for Sensors and Actuators. *Sensors (Basel)*. **2010**, *10* (3), 1935–1954. <https://doi.org/10.3390/s100301935>.
- (3) Fan, P.; Liu, K.; Ma, W.; Tan, H.; Zhang, Q.; Zhang, L.; Zhou, C.; Salamon, D.; Zhang, S.-T.; Zhang, Y.; Nan, B.; Zhang, H. Progress and Perspective of High Strain NBT-Based Lead-Free Piezoceramics and Multilayer Actuators. *J. Mater.* **2021**, *7* (3), 508–544. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2020.11.009>.
- (4) Mishra, A.; Abebe, G.; Jafo, G.; Adhikary, G.; de, A. Effect of A-Site off-Stoichiometry on the Microstructural, Structural, and Electromechanical Properties of Lead-Free Tetragonal 0.80Na0.5Bi0.5TiO3–0.20BaTiO3 (NBT–20BT) Piezoceramic. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2021**, *32*. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-05895-6>.
- (5) Yang, F.; Li, M.; li, L.; Wu, P.; Pradal-Velazquez, E.; Sinclair, D. Review: Defect Chemistry and Electrical Properties of Sodium Bismuth Titanate Perovskite. *J. Mater. Chem. A* **2017**. <https://doi.org/10.1039/C7TA09245H>.
- (6) Pjezoelektriskie materiāli <https://bit.ly/2TGDm5f>. (skafīts 16.05.2022)
- (7) Mould, R. F. Pierre Curie, 1859-1906. *Curr. Oncol.* **2007**, *14* (2), 74–82. <https://doi.org/10.3747/co.2007.110>.
- (8) Damjanovic, D. Piezoelectricity. In *Encyclopedia of Condensed Matter Physics*; Bassani, F., Liedl, G. L., Wyder, P., Eds.; Elsevier: Oxford, 2005; pp 300–309. <https://doi.org/10.1016/B0-12-369401-9/00433-2>.
- (9) Spain, E.; Venkatanarayanan, A. 13.02 - Review of Physical Principles of Sensing and Types of Sensing Materials. In *Comprehensive Materials Processing*; Hashmi, S., Batalha, G. F., Van Tyne, C. J., Yilbas, B., Eds.; Elsevier: Oxford, 2014; pp 5–46. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096532-1.01302-9>.
- (10) Rödel, J.; Webber, K. G.; Dittmer, R.; Jo, W.; Kimura, M.; Damjanovic, D. Transferring Lead-Free Piezoelectric Ceramics into Application. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2015**, *35* (6), 1659–1681. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.12.013>.
- (11) Zhou, X.; Xue, G.; Luo, H.; Bowen, C. R.; Zhang, D. Phase Structure and Properties of Sodium Bismuth Titanate Lead-Free Piezoelectric Ceramics. *Prog. Mater. Sci.* **2021**, *122*, 100836. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2021.100836>.



- (12) Meulenberg, W. A.; Ivanova, M. E.; Serra, J. M.; Roitsch, S. 17 - Proton-Conducting Ceramic Membranes for Solid Oxide Fuel Cells and Hydrogen (H<sub>2</sub>) Processing. In *Advanced Membrane Science and Technology for Sustainable Energy and Environmental Applications*; Basile, A., Nunes, S. P., Eds.; Woodhead Publishing Series in Energy; Woodhead Publishing, 2011; pp 541–567. <https://doi.org/10.1533/9780857093790.4.541>.
- (13) Jones, G. O.; Thomas, P. A. Investigation of the Structure and Phase Transitions in the Novel A-Site Substituted Distorted Perovskite Compound Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>. *Acta Crystallogr. Sect. B* **2002**, 58 (2), 168–178. <https://doi.org/10.1107/S0108768101020845>.
- (14) Birks, E.; Duce, M.; Ignatāns, R.; Kuzmin, A.; Plaude, A.; Antonova, M.; Kundzins, K.; Sternberg, A. Structure and Dielectric Properties of Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub> Solid Solutions. *J. Appl. Phys.* **2016**, 119, 74102. <https://doi.org/10.1063/1.4942221>.
- (15) Reshetnikova, E. A.; Lisnevskaya, I. V.; Terekhin, A. I. Hydrothermal Synthesis of Sodium Bismuth Titanate Ferroelectrics. *Inorg. Mater.* **2020**, 56 (1), 83–90. <https://doi.org/10.1134/S0020168520010136>.
- (16) Gorfman, S.; Thomas, P. A. Evidence for a Non-Rhombohedral Average Structure in the Lead-Free Piezoelectric Material Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>. *J. Appl. Crystallogr.* **2010**, 43 (6), 1409–1414. <https://doi.org/10.1107/S002188981003342X>.
- (17) Aksel, E.; Forrester, J. S.; Jones, J. L.; Thomas, P. A.; Page, K.; Suchomel, M. R. Monoclinic Crystal Structure of Polycrystalline Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, 98 (15), 152901. <https://doi.org/10.1063/1.3573826>.
- (18) Chen, J.; Wang, Y.; Zhang, Y.; Yang, Y.; Jin, R. Giant Electric Field-Induced Strain at Room Temperature in LiNbO<sub>3</sub>-Doped 0.94(Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub>-0.06BaTiO<sub>3</sub>. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2017**, 37 (6), 2365–2371. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.02.009>.
- (19) Гильманшина, Т. Р. Разработка Способов Повышения Качества Литейного Графита Отдельными и Комплексными Методами Активации., Красноярск, 2004.
- (20) Illarionov, I. E.; Gilmanshina, T. R.; Kovaleva, A. A. Perspective Methods of Graphite Quality Improving. In *Materials Science and Metallurgical Technology*; Materials Science Forum; Trans Tech Publications Ltd, 2019; Vol. 946, pp 650–654. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.946.650>.
- (21) Xing, T.; Li, L. H.; Hou, L.; Hu, X.; Zhou, S.; Peter, R.; Petravic, M.; Chen, Y. Disorder in Ball-Milled Graphite Revealed by Raman Spectroscopy. *Carbon N. Y.* **2013**, 57 (Complete), 515–519. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.02.029>.

- (22) Wakayama, H.; Mizuno, J.; Fukushima, Y.; Nagano, K.; Fukunaga, T.; Mizutani, U. Structural Defects in Mechanically Ground Graphite. *Carbon N. Y.* **1999**, 37 (6), 947–952. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00249-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00249-8).
- (23) Grigoryeva, T. F.; Barinova, A. P.; Lyakhov, N. Z. *Mechanochemical Synthesis in Metallic Systems (in Russian)*; Parallel: Novosibirsk, 2008.
- (24) Borunova, A. B.; Zhernovenkova, Y.; Streletskii, A.; Portnoy, V. Determination of Energy Intensity of Mechanochemical Reactors of Different Types. *B. Abstr. INCOME-3* **2000**.
- (25) Ходяков, Г. С. *Физика Измельчения*; Издательство “Наука’:” Москва, 1972.
- (26) Болдырев, В. В. *Реакционная Способность Твёрдых Веществ (На Примере Реакций Термического Разложения)*; Издательство “СО РАН’:” Новосибирск, 1997.
- (27) Аввакумов, Е. Г. *Механические Методы Активации Химических Процессов*, 2nd-e ed.; Колосов, А. С., Ed.; Издательство “Наука’:” Новосибирск, 1986.
- (28) *Механохимические Явления При Сверхтонком Измельчении*; Кляровский, В. М., Молчанов, В. И., Eds.; Новосибирск, 1971.
- (29) Медведев, А. С. Современные Методы Интенсификации Гидрометаллургических Процессов. *Цветные металлы.* **1993**, 9, 10–19.
- (30) Бутягин, П. Ю. Энергетические Аспекты Механохимии. **1987**, 5, 48–59.
- (31) Бутягин, П. Ю. Проблемы и Перспективы Развития Механохимии. *Успехи химии* **1994**, 63 (12), 48–59.
- (32) Полубояров, В. А.; Андрюшкова, О. В.; Болдырев, В. В. Экспериментальное Наблюдение Последовательности Процессов, Происходящих При Механической Обработке Оксидов. **1993**, 98–107.
- (33) Таусон, В. Л. *Физико-Химические Превращения Реальных Кристаллов в Минеральных Системах*; Наука, СО АН СССР: Новосибирск, 1988.
- (34) Бобков, С. П.; Павлов, Н. Б. Применение Пространственной Модели Твёрдого Тела Для Исследования Эффективности Воздействия При Механической Ак-Тивации. *Химия и хим. технол.* **1992**, 35 (11–12), 106–110.
- (35) X-ray Powder Diffraction (XRD) <https://bit.ly/3lTBeIJ>. (skatits 24.05.2022)
- (36) Bunaciu, A. A.; UdrişTioiu, E.; Aboul-Enein, H. X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. *Crit. Rev. Anal. Chem. / CRC* **2015**, 45. <https://doi.org/10.1080/10408347.2014.949616>.
- (37) Graff, A.; Thorpe, M.; Chair, G.; Ghirlanda, D.; Matyushov, S.; Ozkan, M.; Treacy. Network Models for Materials and Biological Systems. **2022**.

- (38) Принцип работы анализатора размеров частиц <https://bit.ly/3z3YNA1>. (skatīts 27.05.2022)
- (39) Sigma-Aldrich. Hazard and precautionary statements <https://bit.ly/3ikWsYZ>. (skatīts 24.01.2022)
- (40) Sigma-Aldrich. Hazard and precautionary statements <https://bit.ly/3FZ8bVg>. (skatīts 24.01.2022)
- (41) Sigma-Aldrich. Hazard and precautionary statements <https://bit.ly/3ImLDzs>. (skatīts 24.01.2022)
- (42) Sigma-Aldrich. Hazard and precautionary statements <https://bit.ly/3GR9ruS>. (skatīts 24.01.2022)
- (43) Sigma-Aldrich. Hazard and precautionary statements <https://bit.ly/3GXZ4W7>. (skatīts 24.01.2022)
- (44) Sigma-Aldrich. Hazard and precautionary statements <https://bit.ly/3Aokfyl>. (skatīts 24.01.2022)
- (45) Dunce, M.; Birks, E.; Antonova, M.; Bikse, L.; Dutkevica, S.; Freimanis, O.; Livins, M.; Eglite, L.; Smits, K.; Sternberg, A. Influence of Sintering Temperature on Microstructure of Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> Ceramics. *J. Alloys Compd.* **2021**, 884, 160955. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160955>.
- (46) Moon, K.-S.; Kang, S.-J. L. Coarsening Behavior of Round-Edged Cubic Grains in the Na<sub>1/2</sub>Bi<sub>1/2</sub>TiO<sub>3</sub>–BaTiO<sub>3</sub> System. *J. Am. Ceram. Soc.* **2008**, 91 (10), 3191–3196. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02620.x>.
- (47) Moon, K.-S.; Rout, D.; Lee, H.-Y.; Kang, S.-J. L. Effect of TiO<sub>2</sub> Addition on Grain Shape and Grain Coarsening Behavior in 95Na<sub>1/2</sub>Bi<sub>1/2</sub>TiO<sub>3</sub>–5BaTiO<sub>3</sub>. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2011**, 31 (10), 1915–1920. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.04.002>.
- (48) Ko, S.-Y.; Kang, S.-J. L. Growth Behavior of Faceted Na<sub>1/2</sub>Bi<sub>1/2</sub>TiO<sub>3</sub>–BaTiO<sub>3</sub> Grains in Single and Two-Step Sintering. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2016**, 36 (5), 1159–1165. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.11.035>.
- (49) Eiropas Komisija, nodokļu politika un muitas savienība. Drošības un riska frāžu atšifrējumi, **2021** <https://bit.ly/34S6hFP>. (skatīts 28.05.2022)

## **PIELIKUMS**

**GHS bīstamības piktogrammu atšifrējumi darbā izmantotajām vielām un reaģentiem<sup>49</sup>**

<b>Bīstamības apzīmējuma kods</b>	<b>Atšifrējums</b>	<b>Piktogramma</b>
GHS07	Kaitīgs	
GHS08	Bīstams veselībai	

**Bīstamības apzīmējumu (H frāžu) atšifrējumi izmantotajām vielām un reāģentiem<sup>49</sup>**

H 302 – Kaitīgs, ja norij

H 319 – Izraisa nopietnu acu kairinājumu

H 351 – Ir aizdomas, ka var izraisīt vēzi

**Drošības prasību apzīmējumu (P frāžu) atšifrējumi izmantotajām vielām un reāģentiem<sup>49</sup>**

P 201 – Pirms lietošanas saņemt speciālu instruktāžu

P 264 – Pēc izmantošanas kārtīgi nomazgāt.

P 270 – Neēst, nedzert un nesmēķēt produkta izmantošanas laikā.

P 280 – Izmantot aizsargcimdus/aizsargdrēbes/acu aizsargus/sejas aizsargus

P 301 + 312 – Norīšanas gadījumā, ja ir slikta pašsajūta, sazināties ar ārstu

P 305 + 351 + 338 – Saskaņā ar acīm uzmanīgi skalot ar ūdeni vairākas minūtes, izņemt kontaktlēcas, ja tādas ir un tas ir iespējams, turpināt skalošanu

P 308 + 313 – Ja notiek saskare, lūdziet palīdzību mediķiem

P 337 + 313 - Ja acu iekaisums nepāriet: lūdziet mediķu palīdzību.

P 501 – Atbrīvojies no satura/tvertnes

Tēzes starptautiskās konferences-vasaras skolas „Advanced materials and technologies” tēžu grāmatā



## C-P122. Role of Mechanical Activation on Sintering of NBT Ceramics

Arturs Atvars<sup>1,2</sup>, Marija Duncē<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Solid State Physics, University of Latvia, 8 Kengaraga street, Riga, Latvia*

<sup>2</sup>*Faculty of Chemistry, University of Latvia, 1 Jelgavas Street, Riga, Latvia  
arturs.atvars@cfi.lu.lv*

Improvement of sintering process is relevant step in obtaining of high-quality ferroelectric ceramic influencing not only microstructure but also electrical properties. The main issues of sintering are densification and grain growth, which depends on sintering parameters, especially sintering temperature. Among various methods how to activate this process, allowing to obtain ceramic of better quality as well as reduce sintering temperature, mechanical activation is also applied. In present study, planetary mills are applied to activate particles of  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  powder, synthesized by solid state reaction. Change of particle shape and size after milling are characterised. Microstructure of ceramics, obtained with and without mechanical activation and sintered at different temperatures, are compared. Influence of mechanical activation on anomalous grain growth and porosity is extracted.

**Keywords:** *Ferroelectric, ceramic, mechanical activation, sodium bismuth titanate.*

### **References:**

1. D. Kirsever et al. *Acta Physica Polonica A* **129** p.610-612 (2016)

## PATEICĪBA

Darba autors izsaka pateicību darba vadītājai Dr. phys. Marijai Dunciei par labojumiem, padomiem, ieteikumiem. Dr.phys. Ērikam Birkam par labojumiem un padomiem visa darba tapšanas laikā. Dr.chem. Guntaram Vaivaram par padomiem un ieteikumiem. Tā pat pateicība tiek izteikta arī:

- M.Sc. Maijai Antonovai par atsaucību un veltīto laiku darba tapšanā;
- Mārim Līviņam par keramikas paraugu pulēšanu un slīpēšanu.

Bakalaura darbs „**Mehāniskās aktivācijas ietekme uz nātrija bismuta titanāta keramikas izgatavošanu**” izstrādāts LU Cietvielu fizikas institūtā.

Ar savu parakstu apliecinu, ka pētījums veikts patstāvīgi, izmantoti tikai tajā norādītie informācijas avoti un iesniegtā darba elektroniskā kopija atbilst izdrukai.

Autors: \_\_\_\_\_  
(personiskais paraksts) (paraksta atšifrējums)

Rekomendēju/nerekomendēju darbu aizstāvēšanai

Vadītāja vadošā pētniece, *Dr. phys.* Marija Duncce: \_\_\_\_\_  
(personiskais paraksts) (datums)

Vadītājs asoc. prof., *Dr. chem.* Guntars Vaivars: \_\_\_\_\_  
(personiskais paraksts) (datums)

Recenzents pētnieks, *Dr. chem.* Artūrs Zariņš: \_\_\_\_\_  
(personiskais paraksts) (datums)

Darbs iesniegts Ķīmijas fakultātē: \_\_\_\_\_ (datums)

Dekāna pilnvarotā persona, metodiķe: \_\_\_\_\_ Ilze Gaile  
(personiskais paraksts)

Darbs aizstāvēts bakalaura gala pārbaudījuma komisijas sēdē:

\_\_\_\_\_ protokols Nr. \_\_\_\_\_ (ieraksta sekretārs)  
(datums) (protokola Nr.)

Komisijas sekretāre, lektore: \_\_\_\_\_  
(personiskais paraksts) (paraksta atšifrējums)