

RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE

Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte

Silikātu materiālu institūts

Ieva ZAĶE-TIĻUGA

Doktora studiju programmas „Ķīmijas tehnoloģija” doktorante

**MULLĪTU VEIDOJOŠU PIEDEVU
IETEKME UZ PORAINAS ALUMĪNIJA
OKSĪDA KERAMIKAS ĪPAŠĪBĀM**

Promocijas darbs

Zinātniskie vadītāji

Dr. sc. ing., asoc. prof.

Ruta ŠVINKA

Dr. habil. sc. ing., asoc. prof.

Visvaldis ŠVINKA

Rīga – 2015

Šis darbs izstrādāts ar Eiropas Sociālā fonda atbalstu projektā «Atbalsts RTU doktora studiju īstenošanai», vienošanās Nr. 2009/0144/1DP/1.1.2.1.2/09/IPIA/VIAA/005.

This work has been supported by the European Social Fund within the project «Support for the implementation of doctoral studies at Riga Technical University», agreement No. 2009/0144/1DP/1.1.2.1.2/09/IPIA/VIAA/005.

Эта работа выполнена при содействии Европейского социального фонда в рамках проекта «Поддержка развития докторантуры РТУ». Номер договоренности 2009/0144/1DP/1.1.2.1.2/09/IPIA/VIAA/005.



IEGULDĪJUMS TAVĀ NĀKOTNĒ

ANOTĀCIJA

Promocijas darbs “Mullītu veidojošu piedevu ietekme uz porainas alumīnija oksīda keramikas īpašībām” pētīta ķīmiskā sastāva un dispersitātes ziņā atšķirīgu mullītu veidojošu piedevu ietekme uz augsti porainas (šķietamā porainība >50%) Al_2O_3 keramikas mehāniskajām, termiskajām un keramiskajām īpašībām.

Promocijas darbs sastāv no ievada, trīs galvenajām nodaļām (Literatūras apskats, Metodika un Eksperimentālā daļa). Literatūras apskatā apkopota informācija par laika periodu no 1924. gada līdz 2015. gadam par galvenajām porainas keramikas izmantošanas iespējām, porainas keramikas iegūšanas metodēm, plašāk izmantotajiem Al_2O_3 kompozītmateriāliem un Al_2O_3 keramikas mehānisko un termisko īpašību uzlabošanas iespējām. Otrajā nodaļā aprakstīti materiāli un metodes, kas izmantoti promocijas darba mērķi sasniegšanai. Darba eksperimentālajā daļā pētītas mullītu veidojošu piedevu (mikroizmēra SiO_2 un SiC , kā arī SiC , Si_3N_4 un $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ nanopulveru) ietekme uz porainas Al_2O_3 keramikas mehānisko izturību, termiskā trieciena izturību, siltumvadītspēju un tās atkarību no temperatūras. Darbā skaidrota arī saistība starp pētīto materiālu mikrostruktūru un iepriekš minētajām īpašībām.

Promocijas darbs uzrakstīts latviešu valodā, tā apjoms 149. lpp. Darbs satur 59 attēlus, 9 tabulas, 27 vienādojumus, 5 pielikumus un tajā izmantoti 245 literatūras avoti.

ANNOTATION

The doctoral thesis “The effect of mullite-forming additives on the properties of porous alumina ceramics” researches the impact of mullite-forming additives of different chemical compositions and dispersity rates on the ceramic, mechanical, and thermal properties of highly porous (apparent porosity >50%) Al_2O_3 ceramics.

The doctoral thesis consists of an introduction, three main chapters (Literature Review, Materials and Methods, Experimental Results and Discussion), conclusions, a list of sources used, and appendices.

The literature review, covering a period from 1924 till 2015, summarises information on the main uses and fabrication methods of porous ceramics, the widely used Al_2O_3 composite materials, and the possibilities for improvement of the mechanical and thermal properties of Al_2O_3 ceramics. The second chapter describes the materials and methods used to achieve the aims of the doctoral thesis. The experimental part studies the effect of mullite-forming additives (micro-sized SiO_2 and SiC and SiC , Si_3N_4 , $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ nanopowders) on the bulk density, apparent porosity, mechanical strength, thermal shock resistance and thermal conductivity (including its dependence on the temperature) of porous Al_2O_3 ceramics. The relation between the microstructure of the materials and the properties mentioned above is also explained.

The doctoral thesis is written in Latvian and is 149 pages in length. The thesis contains 59 figures, 9 tables, 27 equations, and 5 appendices, and there are 245 sources of reference used.

PATEICĪBA

Saku lielu jo lielu paldies maniem brīnišķīgiem darba vadītājiem Rutai un Visvaldim Švinkām par man veltīto laiku, zināšanām, atbalstu, mīlestību un iedvesmu visu šo gadu garumā. Jūs man esat nuden īpaši.

Vēlos izteikt pateicību arī maniem Silikātu materiālu institūta kolēģiem par patīkamu darba atmosfēru un atbalstu darba tapšanas laikā. Īpaši liels paldies Santaī Lagzdiņai, Intai Timmai, Mārim Rundānam un Līgai Grasei par palīdzīgu roku mērījumu veikšanā un jaunu zināšanu apgūšanā. Paldies arī Līgai Dabarei, Ludmilai Mahņickai-Goremikinai un Andrim Butleram par atbalstu un iedvesmojošām sarunām.

Paldies RTU Polimērmateriālu institūta, RTU Vispārīgās ķīmijas tehnoloģijas institūta un Frīdriha Aleksandra Erlangenas-Nirnbergas universitātes Materiālzinātnes un inženierzinātņu katedras kolēģiem par iespēju izmantot iekārtas materiālu pētījumiem.

Šis darbs ir tapis arī, pateicoties maniem lieliskajiem draugiem, kuri neskopojās ar uzmundrinājumiem, labiem vārdiem un ļāva man noticēt saviem spēkiem.

Visbeidzot vēlos teikt neizmērojami lielu paldies savai un vīra ģimenei. Paldies jums par laiku, pacietību, ticību, uzmundrinājumu un nenovērtējamo atbalstu.

LIETOTIE SAĪSINĀJUMI

DzP – dzīvsudraba porozimetrija

DTA – diferenciāļtermiskā analīze

IRES – izkliedēto rentgenstaru enerģijas spektroskopija

ĪVL – īpatnējais virsmas laukums

KMC - karboksimetilceluloze

LITK - lineārās izplešanās termiskais koeficients (α)

$m\text{-ZrO}_2$ – monoklīnais cirkonija dioksīds

P – porainība

pp - procentpunkti

PVP - polivinilpirolidons

SEM – skenējošā elektronmikroskopija

TEOS – tetraetilortosilikāts

TGA – termogravimetriskā analīze

TM – tilpuma masa

TTC – termiskā trieciena cikls

TTI – termiskā trieciena izturība

$t\text{-ZrO}_2$ – tetragonālais cirkonija dioksīds

ZTA – ar ZrO_2 stiprināta Al_2O_3 keramika (*zirconia toughened alumina*)

μDT – rentgenstaru mikrofokusa datortomogrāfija

3D – trīsdimensionāls

TERMINU SKAIDROJUMI

Šajā sadaļā paskaidroti biežāk lietotie, kā arī mazāk zināmie promocijas darbā lietotie termini. Tas darīts, lai darbs būtu vieglāk uztverams, kā arī tādēļ, ka darba tapšanas gaitā, strādājot ar literatūras avotiem angļu valodā, autore nereti saskārās ar atbilstošu terminu trūkumu latviešu valodā.

Bāzes sastāvs – γ un α - Al_2O_3 maisījums bez mullītu veidojošām piedevām.

Lūzuma stigrība (*fracture toughness*) – materiāla mehāniskā īpašība, kura raksturo tā pretestību trauslajai sagrūšanai, ja tajā jau eksistē plaisas. Lūzuma stigrību kvantitatīvi raksturo ar kritiskā sprieguma intensitātes koeficientiem (*critical stress intensity factors*) K_{IC} , K_{IIC} , K_{IIIC} atkarībā no plaisas slogošanas režīma.

Mehāniskā izturība – materiālu spēja nesabrukt ārējo spēju (stiepes, spiedes, trieces u.c.) iedarbībā. Mehānisko izturību raksturo dažādu mehānisko īpašību kopums – cietība, nodilumizturība, lieces, spiedes un stiepes stiprība, lūzuma stigrība, šļūdes izturība u.c.

Mehāniski stiprināts (*toughened*) – tāds, kura lūzuma stigrība ir paaugstināta, salīdzinot ar sākotnējo materiālu.

Mullītu veidojoša piedeva – SiO_2 saturoša vai veidojoša izejviela, kas ar Al_2O_3 augsttemperatūras reakcijā veido mullītu.

Primārais mullīts – minerāla kaolinīta sadalīšanās procesā veidojies mullīts.

Sekundārais mullīts – mullīts, kas veidojies tiešā reakcijā starp Al_2O_3 un SiO_2 .

Stiprība – materiāla mehāniskā īpašība, kura raksturo materiāla pretestību ārējai statiskai slodzei (piemēram, lieces stiprība un spiedes stiprība). Stiprību kvantitatīvi raksturo materiālu sagrūšanas spriegums σ .

Šķietamā porainība – porainība, ko veido vaļējās poras, t.i., tādas poras, kas, saistoties savstarpēji vai ar apkārtējo vidi, veido kanālus.

SATURS

IEVADS	11
1. LITERATŪRAS APSKATS.....	13
1.1. Porainas keramikas izmantošanas iespējas	13
1.2. Poru veidošanas metodes materiālā	16
1.2.1. Šlikera tieša uzputošana	17
1.2.2. Izdegošo piedevu izmantošana.....	18
1.2.3. Replikas metode	19
1.2.4. Ķīmisko reakciju pielietošana	19
1.2.5. Citas metodes	20
1.3. Alumīnija oksīds un tā keramika	21
1.4. Alumīnija oksīda kompozītceramika.....	24
1.4.1. Al_2O_3 un cirkonija dioksīda kompozītmateriāli	24
1.4.2. Al_2O_3 un mullīta kompozītmateriāli.....	25
1.5. Alumīnija oksīda keramikas īpašību koriģēšanas iespējas	33
1.5.1. Alumīnija oksīda keramikas mehāniskās īpašības	34
1.5.2. Porainas Al_2O_3 un Al_2O_3 -mullīta keramikas siltumvadītspēja.....	44
1.5.3. Alumīnija oksīda un tās kompozītceramikas termiskā trieciena izturība	50
1.6. Literatūras apskata kopsavilkums	54
2. METODIKA.....	57
2.1. Izejvielu raksturojums.....	57
2.2. Izmantotie sastāvi un to izvēles principi.....	58
2.3. Paraugu izgatavošana.....	59
2.4. Materiāla īpašību un struktūras pētīšana.....	61
2.4.1. Kopējā lineārā sarūkuma noteikšana.....	61
2.4.2. Rentgenfāžu analīze	61
2.4.3. Diferenciāltermiskā analīze.....	62
2.4.4. Dilatometrija.....	62
2.4.5. Tilpuma masa, porainība, poru tilpuma un virsmas laukuma sadalījums	63
2.4.6. Lieces un spiedes stiprība.....	64
2.4.7. Skenējošā elektronu mikroskopija un rentgenstaru enerģijas dispersīvā analīze....	66
2.4.8. Rentgenstaru datortomogrāfija	66
2.4.9. Siltumvadītspējas noteikšana	68
2.4.10. Termiskā trieciena izturības noteikšana	71

3. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA	73
3.1. Rentgenfāžu, diferenciāli termisko un termogravimetrisko analīžu rezultāti	73
3.1.1. Rentgenfāžu analīzes rezultāti	73
3.1.2. Diferenciāltermiskās un termogravimetriskās analīzes rezultāti	73
3.2. Al ₂ O ₃ -mullīta keramikas sarukums	75
3.2.1. Mullītu veidojošās piedevas un tās daudzuma ietekme uz Al ₂ O ₃ -mullīta keramikas sarukumu	75
3.2.2. Kopējā sarukuma atkarība no izturēšanas laika maksimālajā apdedzināšanas temperatūrā	77
3.3. Tilpuma masa un šķietamā porainība	77
3.3.1. Tilpuma masa	77
3.3.2. Šķietamā porainība	79
3.4. Porainas Al ₂ O ₃ -mullīta keramikas mehāniskā stiprība	81
3.4.1. Mullītu veidojošās piedevas un apdedzināšanas temperatūras ietekme uz porainas Al ₂ O ₃ keramikas lieces stiprību	81
3.4.2. Porainas Al ₂ O ₃ un Al ₂ O ₃ -mullīta keramikas spiedes stiprības atkarība no izturēšanas laika maksimālajā apdedzināšanas temperatūrā. Spiedes stiprības anizotropija	83
3.5. Dzīvsudraba porozimetrijas rezultāti	86
3.5.1. Alumīnija pastas ietekme uz poru izmēru sadalījumu	86
3.5.2. Sastāva ietekme uz poru izmēru sadalījumu	87
3.5.3. Apdedzināšanas temperatūras un izturēšanas laika ietekme uz poru izmēru sadalījumu	89
3.5.4. Sastāva ietekme uz īpatnējo virsmas laukumu	90
3.5.5. Materiālu īpatnējā virsmas laukuma atkarība no izturēšanas laika maksimālajā apdedzināšanas temperatūrā	91
3.6. Pētīto materiālu struktūra	93
3.6.1. Makrostruktūra	93
3.6.2. Mikrostruktūra	93
3.6.3. Izklidētās rentgenstaru enerģijas spektroskopijas rezultāti	97
3.6.7. Rentgenstaru mikrodatortomogrāfijas rezultāti	100
3.7. Dilatometrijas rezultāti	101
3.8. Siltumvadītspēja	103
3.9. Mullītu veidojošo piedevu un to daudzuma ietekme uz porainas Al ₂ O ₃ -mullīta keramikas termiskā trieciena izturību	108

3.10. Rezultātu kopsavilkums	112
SECINĀJUMI	117
AIZSTĀVAMĀS TĒZES	119
IZMANTOTĀ LITERATŪRA	120
DARBA APROBĀCIJA	138
PIELIKUMI.....	142

IEVADS

Tēmas aktualitāte

Mūsdienās arvien pieaug nepieciešamība pēc jauniem materiāliem, kas savas veiktspējas un citu īpašību ziņā ir labāki par līdz šim zināmajiem. Keramikas materiālu plašajā klāstā īpaša nozīme ir augsti porainai keramikai (šķietamā porainība >50%), jo keramikai piemītošā termiskā un ķīmiskā izturība kombinācijā ar porainām struktūrām raksturīgām īpašībām (maza tilpuma masa, liels īpatnējais virsmas laukums, augsta gāzu un šķidrumu caurlaidība, zema siltumvadītspēja u.c.) dod iespēju tos izmantot tādos apstākļos, kur citas materiālu grupas nav piemērotas. Taču porainai keramikai piemīt viens būtisks trūkums – poru klātbūtne materiālā ievērojami samazina tā stiprību. Šī iemesla dēļ jau vairākas desmitgades un vēl joprojām zinātnieki meklē veidus, kā nodrošināt augstu porainību, saglabājot pietiekami labas mehāniskās īpašības.

Plaši izmantota un pētīta ir alumīnija oksīda (Al_2O_3) keramika. Liels pētījumu skaits ir veltīts blīvai Al_2O_3 keramikai, bet, pieaugot pieprasījumam pēc porainiem keramikas materiāliem dažādām vajadzībām (siltumizolācijas materiāli, katalizatori, filtri u.c.), palielinās interese par augsti porainas Al_2O_3 keramikas iegūšanu, tās īpašību regulēšanu un īpaši termiskā trieciena izturības uzlabošanu.

Saskaņā ar literatūrā pieejamajām ziņām Al_2O_3 un mullīta kompozītu veidošana varētu uzlabot augsti porainas Al_2O_3 keramikas īpašības. Līdz šim nav veikts vienots salīdzinošs pētījums par dažāda veida mullītu veidojošu piedevu ietekmi uz porainu Al_2O_3 -mullīta kompozītmateriālu keramiskajām, mehāniskajām un termiskajām īpašībām. Mullītu veidojošo piedevu izmantošana varētu būt perspektīvs paņēmiens, kā uzlabot mehāniskās īpašības augsti porainai ar ķīmiskās uzputošanas metodi iegūtai keramikai uz Al_2O_3 bāzes.

Promocijas darba mērķis

Promocijas darba mērķis ir izvērtēt, kā atšķirīga veida mullītu veidojošas piedevas ietekmē porainas uz Al_2O_3 bāzes veidotas keramikas īpašības, un iegūt augsti porainu ($P>50\%$) Al_2O_3 -mullīta kompozītkeramiku ar uzlabotu mehānisko un termiskā trieciena izturību, izmantojot suspensijas liešanu un ķīmiskās uzputošanas metodi.

Promocijas darba uzdevumi

Lai sasniegu promocijas darba mērķi, izvirzīti šādi darba uzdevumi:

- Apkopot literatūrā atrodamo informāciju par porainas keramikas sintēzes metodēm, Al_2O_3 keramiku un tās īpašību (stiprības, siltumvadītspējas, termiskā trieciena izturības u.c.) regulēšanas iespējām;
- Izvērtēt mullītu veidojošu piedevu (SiC , Si_3N_4 un $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ nanopulveru, mikroizmēra SiO_2 un mikroizmēra SiC) ietekmi uz Al_2O_3 -mullīta keramikas keramiskajām, mehāniskajām un termiskajām īpašībām;
- Izvērtēt pētīto materiālu mikrostruktūras ietekmi uz to mehāniskajām un termiskajām īpašībām;
- Izvērtēt porainas Al_2O_3 -mullīta keramikas īpašību koriģēšanas iespējas, izvēloties piemērotu mullītu veidojošu piedevu un tās daudzumu.

Zinātniskā novitāte

Darba novitāte ir saistīta ar augsti porainas Al_2O_3 -mullīta keramikas sintēzi un tās īpašību izpēti, jo promocijas darbā izmantotā porainas keramikas iegūšanas tehnoloģija, poru veidošanai izmantojot alumīnija reakciju ar ūdeni, un ar tās palīdzību sintezētie materiāli līdz šim ir maz pētīti. Darbā aprakstītie rezultāti sniedz jaunu informāciju par ķīmiskā sastāva un dispersitātes ziņā atšķirīgu mullītu veidojošu piedevu ietekmi uz augsti porainas Al_2O_3 -mullīta kompozītkeramikas mehāniskajām un termiskajām īpašībām. Ir atrasta iespēja, uzlabot porainas uz Al_2O_3 bāzētas keramikas mehāniskās īpašības, ievērojami nesamazinot materiāla porainību. Šis ir pirmais pētījums, kurā noteikta siltumvadītspēja un tās atkarība no temperatūras ar suspensijas liešanu un ķīmisko uzputošanu iegūtai Al_2O_3 un Al_2O_3 -mullīta keramikai.

Darba praktiskā nozīme

Darba praktiskā nozīme ir saistīta ar augsti porainu Al_2O_3 -mullīta kompozītmateriālu izveidi, kurus iespējams izmantot keramisko materiālu apdedzināšanas palīgildzēkļiem (piemēram, paliktņiem apdedzināmo keramikas izstrādājumu novietošanai), karstu šķidrumu filtrēšanai vai kā siltumizolējošu keramiku ar pietiekami augstiem stiprības rādītājiem. Darba gaitā ir izstrādāti sastāvi ar uzlabotu mehānisko stiprību, uzlabotu termiskā trieciena izturību un uzlabotām siltumizolējošām īpašībām salīdzinājumā ar nemodificētu Al_2O_3 keramiku, saglabājot šķietamo porainību virs 50%.

1. LITERATŪRAS APSKATS

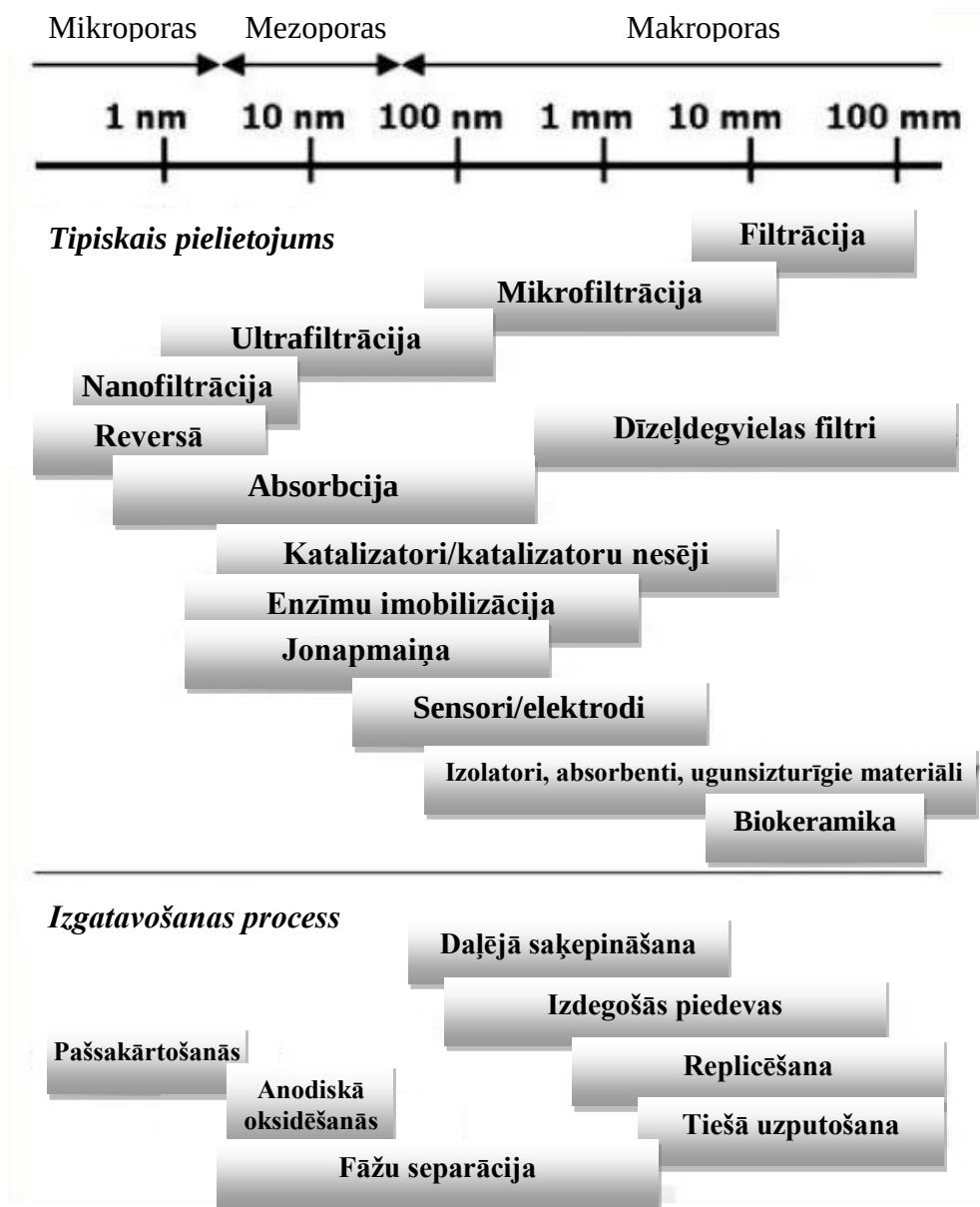
Porainas keramikas nozīme tehnikā un rūpniecībā arvien pieaug. Pateicoties iespējai ar dažādiem iegūšanas paņēmieniem modificēt svarīgākos porainu materiālu raksturlielumus – porainību, poru izmēru un to sadalījumu, poru formu un orientāciju, paveras plašas iespējas iegūt materiālus ar dažādu funkcionalitāti. Šo materiālu vidū svarīga loma ir alumīnija oksīda keramikai un uz Al_2O_3 bāzes veidotiem kompozītiem, pateicoties to ķīmiskajai un termiskajai izturībai.

1.1. Porainas keramikas izmantošanas iespējas

Poraini materiāli, ieskaitot porainu keramiku, ir objekti, kuros eksistē tukšumi ļoti plašā izmēru diapazonā – sākot ar vakancēm atomārā līmenī un beidzot ar makroporām milimetru izmērā. Porainu keramikas materiālu izmantošanas iespējas nepārtraukti pieaug. Konkrētā izstrādājuma pielietojuma sfēra un īpatnības nosaka, kādām jābūt porainā materiāla īpašībām un raksturlielumiem (poru izmēri un to sadalījums, īpatnējais virsmas laukums u.c.).

Porainas oksīdu keramikas materiāli ir pētnieku uzmanības lokā, jo kompaktai keramikai piemītošās īpašības kombinācijā ar poru klātbūtnes nodrošinātajām īpašībām ļauj iegūt unikālu materiālu klasi ar plašām pielietojuma iespējām. Keramikas materiāli izceļas ar termisko izturību, korozijas izturību, nodiluma un erozijas izturību, unikālām elektriskajām īpašībām, labu biosaderību, salīdzinoši zemu blīvumu un lielu īpatnējo stiprību. Poru klātbūtne nodrošina zemu blīvumu, kontrolējamu gāzu un šķidrumu caurlaidību, lielu virsmas laukumu, mazu dielektrisko konstanti un uzlabotas pjezoelektriskās īpašības [1].

Mikro- un mezoporaini materiāli pēc IUPAC klasifikācijas ir materiāli, kuros poru izmērs ir <50 nm, un tie ir piemēroti siltumizolācijai, katalizatoriem, sensoriem un enerģijas pārveidotājiem (*actuators*), bioloģiski aktīvo vielu iznēsāšanas sistēmām (*drug delivery systems*) pārklājumiem un nesējiem. Putu (*foam*) un šūnu (*honeycomb*) keramika tiek izmantota izplūdes gāzu filtrēs, dīzeļdegvielas kvēpu filtrēs, metālu kausējumu filtrēs, kurināmā elementu (*fuel cell*) elektrodos, porainos degļos, katalizatoru nesējos, biomedicīnā kā porainas pamatnes audu inženierijā, triecienu un skaņu izolējošos materiālos un krāšņu oderēšanai u.c. krāšņu elementu izgatavošanai. Vairākslāņu poraini materiāli var tikt izmantoti kā ultrafiltrācijas, nanofiltrācijas, gāzu atdalīšanas, ceolītu un pervaporācijas membrānas (selektīvas darbības membrānas organisku šķīdumu dehidrēšanai) [2]. Oji (*Ohji*) un Fukušima (*Fukushima*) savā apskata rakstā [1] apkopojuši keramikas potenciālās iespējas atkarībā no poru izmēra un sintēzes metodes. Viņu piedāvātā shēma parādīta 1.1. attēlā.



1.1. att. Porainas keramikas pielietojums atkarībā no poru izmēra un izgatavošanas tehnoloģijas [1]

Neskatoties uz virkni priekšrocību, porainai keramikai ir vairāki trūkumi: tā ir trausla, mehāniski neizturīgāka, salīdzinot ar blīviem materiāliem, ir salīdzinoši grūti kontrolēt poru izmēru, trūkst nepārtrauktā procesa ražošanas metodes, apstrādes/saķepināšanas palīg līdzekļu izmantošana dažkārt ierobežo materiāla izturību u.c. [3].

Materiāla mehāniskās un ķīmiskās īpašības, kā arī poraino struktūru raksturojoši parametri, piemēram, porainība, gāzu un šķidrumu caurlaidība, poru savērpums (*tortuosity*) vai poru orientācija nosaka porainas keramikas izmantošanas iespējas. Ķīmiskās īpašības iespējams regulēt, izvēloties optimālo sastāvu, bet mehāniskās īpašības visvairāk ir atkarīgas no materiāla

struktūras – gan makro, gan mikro līmenī. Struktūru un līdz ar to arī mehāniskās īpašības var modelēt, izvēloties materiāla sintēzes tehnoloģiju, t.i., piemeklējot atbilstošus izejvielu un jēlprodukta sagatavošanas paņēmienus, kā arī apdedzināšanas, atdzesēšanas režīmus un gala izstrādājuma apstrādes veidu, ja tāds nepieciešams. Sintēzes metodes un poru veidošanas tehnoloģija noteiks poru struktūru raksturojošos parametrus.

Porainas Al_2O_3 keramikas materiālu pielietojums, regulējot to īpašības ar dažādām piedevām un ieguves metodēm, ir ārkārtīgi plašs. To iespējams izmantot kā augstas efektivitātes gāzu atdalīšanas membrānas, katalītiskās membrānas ķīmiskajai rūpniecībai, katalizatoru nesējus, porainas pamatnes izmantošanai elektronikā, augstas efektivitātes siltumu izolējošos materiālus, porainus elektrodus kurināmā elementiem (*fuel cells*), materiālus degvielu uzglabāšanai, ieskaitot dabasgāzi un ūdeņradi, selektīvus adsorbentus gāzu attīrīšanas iekārtās, atjaunojamus HEPA¹ tipa filtrus sīku daļiņu atdalīšanai no gaisa un cita veida filtrus dažāda veida vides piesārņojuma novēršanai, biomateriālus, siltummaiņus u.c. [3–10].

Pieaugošais piesārņojums no rūpniecības objektiem, pilsētvides, lauksaimniecības un citiem avotiem rada vajadzību pēc jaunām un efektīvām piesārņojuma novēršanas un likvidēšanas tehnoloģijām. Pateicoties ķīmiskajai, termiskajai un pH stabilitātei, ir interese par porainas keramikas izmantošanu dažādām vides aizsardzības tehnoloģijām, piemēram, dzeramā ūdens attīrīšanai [11].

Pieaugošās raizes par nanoizmēra daļiņu esamību apkārtējā vidē rada nepieciešamību pētīt jaunus arvien efektīvākus, kā arī cenas un resursu ziņā pieejamākus filtrus, piemēram, dīzeļdegvielas sadegšanas produktu izmešu samazināšanai apkārtējā vidē, gaisa kondicionēšanā, iekštelpu piesārņojuma kontrolē vai individuālās aizsardzības līdzekļu uzlabošanā. Makroporainai keramikai (īpaši keramikas putām) ir zema smalko daļiņu uztveršanas spēja, taču šāda tipa materiālus intensīvi izmanto šķidruma un cietas vielas kontakta procesos, kur vienlaicīgi jānodrošina laba šķidruma sajaukšanās pakāpe, liela masas pārneses pakāpe un zems spiediena kritums iekārtā pretestības dēļ [12].

Poraina uz Al_2O_3 keramika un tās kompozītceramika ir perspektīvi materiāli izmantošanai siltumizolācijai augstās temperatūrās. Salīdzinot ar šķiedru materiāliem, poraina keramika ir videi draudzīgāka, jo nav nepieciešama izejvielu kausēšana, kas ļauj ietaupīt vides un finanšu resursus.

¹ Saīsinājums HEPA cēlies no angļu valodas jēdziena „*high efficiency particulate arrestance*”, kas nozīmē „augstas efektivitātes daļiņu aizturēšana”.

Porainu keramikas izstrādājumu izmantošanas iespējas var pielāgot, pārklājot poraino matricu ar funkcionalizējošu pārklājumu vai individuālām daļiņām. Ir zināmi vairāki pārklāšanas paņēmieni [2]:

- sola-gēla tehnoloģija;
- pārklāšana ar suspensiju (*wash coat*);
- tvaika nogulsnešana (ķīmiska un fizikāla);
- izgulsnēšana (hidrotermāla un biomimētiska);
- elektroforēze;
- elektronogulsnešana;
- plazmas pārklājumi (vakuumā vai atmosfēras spiedienā).

Pēdējos gados pētnieku uzmanība pievērsta porainai keramikai, kas modificēta ar dažāda sastāva un formas nanodaļiņām (SiC , Al_2O_3 , TiO_2 , oglekļa u.c.). Piemēram, jauns materiāls ar potenciālu pielietojumu gaisa un ūdens attīrīšanā ir poraina Al_2O_3 keramika, kas modificēta ar oglekļa nanocaurulītēm [13, 14].

Daudzu progresīvu keramikas materiālu iegūšanas tehnoloģijas saistītas ar lielu laika, enerģijas un resursu patēriņu, tādēļ arvien aktuālāka kļūst arī pēc iespējas videi draudzīgāku un ilgtspējīgāku ražošanas tehnoloģiju izstrāde [1].

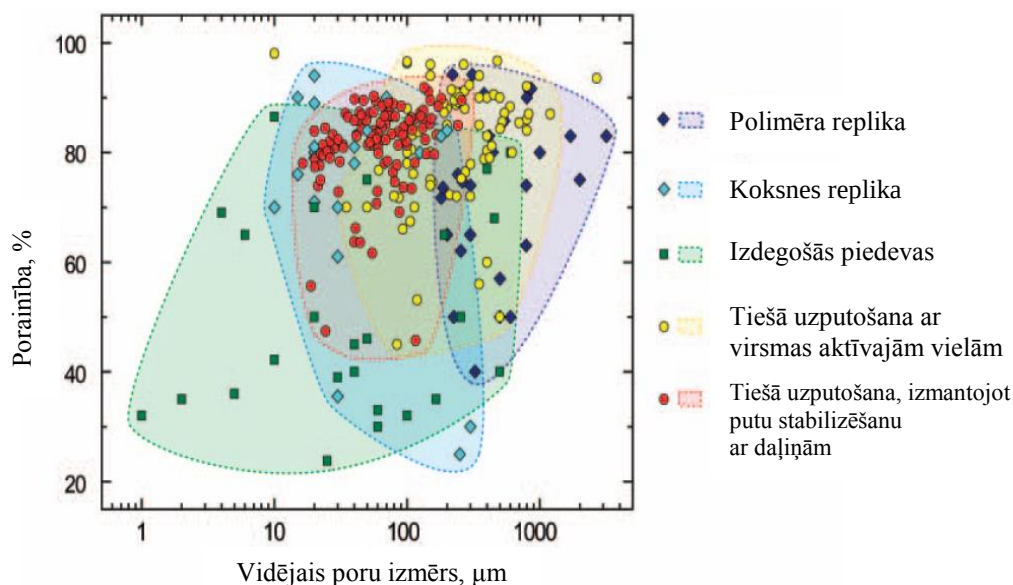
1.2. Poru veidošanas metodes materiālā

Porainas keramikas izmantošanas iespējas būtiski ietekmē tās poru tilpums, poru izmēru sadalījums, poru forma, savienotība un orientācija u.c. poraino struktūru raksturojošie lielumi, kuri ir vistiešākajā veidā atkarīgi no materiāla iegūšanas tehnoloģijas [2]. Daudz publikāciju ir veltītas porainu keramikas materiālu iegūšanas metožu izpētei. No plašā poru iegūšanas metožu klāsta četras populārākās var iedalīt divās grupās. Pirmā grupa ietver organiskas fāzes izdedzināšanu un keramikas daļēju saķepināšanu. Otrā grupa ietver suspensiju uzputošanu un polimēra putu replikāciju, tās piesūcinot ar suspensiju vai pārklājot ar ķīmiskā tvaika nogulsnešanas metodi. Ar polimēra putu replikāciju var iegūt poras ar izmēriem no aptuveni 50 μm līdz 5 mm [15]. Salīdzinoši maz pētīta ir poru veidošana izmantojot ķīmiskas reakcijas, kuru rezultātā izdalās gāzveida vielas (izņemot organisku vielu izdedzināšanu), vai kodināšana. Specifisku nišu keramikas iegūšanā ir ieņēmusi sola-gēla tehnoloģija.

Raugoties no poru sakārtojuma viedokļa, porainu keramiku var iedalīt divās galvenajās kategorijās: keramika ar haotisku poru izvietojumu (*disordered*) un keramika ar vienā virzienā

orientētām porām (*unidirectionally aligned*). Keramikai ar vienā virzienā orientētām porām ir augstāka šķidrumu caurlaidība un mehāniskā stiprība [16].

Apjomīgākos un izsmeļošākos apskata rakstus, kas veltīti makroporainas keramikas iegūšanas metodēm, publicējuši A.R.Studarts un kolēģi 2006. gadā un T.Ohji un M.Fukushima 2012. gadā. [1, 7]. Dažas no metodēm un ar tām iegūstamo vidējo poru diametru un materiāla porainību viņi ir apkopojuši grafikā, kas dots 1.2. attēlā.



1.2. att. Ar dažādām metodēm iegūtas porainas keramikas porainība un vidējais poru izmērs [7]

1.2.1. Šlikera tieša uzputošana

Tiešas uzputošanas metode ļauj viegli, ātri un lēti iegūt makroporainu keramiku ar vaļēju vai slēgtu porainību robežās no ~40% līdz ~97%. Ar šo metodi šlikerī tiek ievadīti gāzes (parasti gaisa) burbuļi, izslēdzot nepieciešamību pēc pirolīzes procesa, kā tas ir metodēs ar izdegošo piedevu izmantošanu [7]. Ar šo metodi poras var iegūt gan mehāniski putojot, gan ievadot suspensijā gāzes burbuļus [15]. Putu stabilizēšanai un gāzes burbuļu izmēru koriģēšanai izmanto virsmas aktīvās vielas. Virsmas aktīvās vielas samazina virsmas spraigumu uz gāzes-šķidruma robežvirsmas, tādējādi putas uz kādu laiku stabilizējot. Putu stabilizēšanai izmanto arī cietu vielu daļiņu adsorbciju uz gāzes-šķidruma robežvirsmas [17-20]. Kopējā porainība ar tiešo uzputošanu iegūtiem materiāliem ir atkarīga no gāzes daudzuma, kas iesaistīts suspensijā. Vidējie poru izmēri, ko iespējams iegūt ar šo metodi, izmantojot virsmas aktīvās vielas, ir 35 μm līdz ~2 mm. Izmantojot stabilizēšanu ar daļiņu adsorbciju, iespējams iegūt mazākus poru

izmērus – līdz pat aptuveni 10 μm . Poru izmēru ierobežo to stabilitāte līdz struktūras nofiksēšanai, materiālu izžāvējot. Ar šo metodi grūti iegūt vienādas un orientētas poras [7].

1.2.2. Izdegošo piedevu izmantošana

Siltumizolējošas būvkeramikas ražošanā plaši izmantots paņēmieni ir izdegošo piedevu izmantošana. Šo tehnoloģiju iespējams izmantot arī porainas t.s. veikspējīgās keramikas (*advanced ceramics*) sintēzē. Šī metode ļauj iegūt materiālus ar vaļēju porainību un dažādu morfoloģiju. Svarīgākais posms šajā metodē ir poras veidojošās fāzes aizvākšana no materiāla. Šajā procesā jārodas noteiktam daudzumam gāzveida vielu, kuras jāizvada no materiāla pietiekami lēni, lai nenotiktu materiāla plaisāšana vai sabrukšana. Tieši šis posms visvairāk paildzina materiāla ieguves procesu [7].

Izmantojot izdegošās piedevas, ir iespējams iegūt orientētas poras. Literatūrā ir atrodamas ziņas par porainas keramikas ar vienā virzienā orientētām porām iegūšanu un tās īpašībām. Šādus izstrādājumus veido, formējot pastu ar ekstrūzijas paņēmieni, kā izdegošās piedevas izmantojot, piemēram, polivinilacetāta daļiņas [4], neilonu 66 [21], oglekļa šķiedras [22], vai mākslīgo zīdu/viskozi [23, 24]. Poru veidošanai var izmantot kviešu daļiņas, kas kalpo gan poru veidošanai, gan suspensijas ātrākai sagelēšanai, suspensiju sildot [25]. Kā izdegošās piedevas var izmantot arī polietilēna lodītes [26], magoņu sēklas, zāģu skaidas [27], likopodiju [28], grafitu [29, 30] un polimetilmetakrilāta lodītes [31]. Poraina Al_2O_3 keramika plašā porainības diapazonā (virs 80 %) ir iegūta, izmantojot cieti [32, 33].

Interesanta porainas Al_2O_3 keramikas iegūšanas metode ir Al_2O_3 un oglekļa kvēpu (*carbon black*) maisījuma divpakāpju apdedzināšana. Sākotnēji vakuumā pulveru maisījumu saķepina, bet pēc tam izdedzina oglekli. Divpakāpju process nodrošina to, ka sākotnēji „nofiksējas” Al_2O_3 veidotā matricas struktūra, kas netiek izjaukta oglekļa izdedzināšanas laikā [34].

Izstrādājuma kopējo porainību un poru izmēru sadalījumu iespējams regulēt, izvēloties konkrētu izdegošo piedevu, kā arī variējot izdegošās piedevas daudzumu [30]. Poru morfoloģija atsevišķos gadījumos ir regulējama, izdegošās piedevas īpaši apstrādājot. Piemēram, veidojot poras Al_2O_3 keramikā ($P = 30\text{-}40\%$) ar polivinilpirolidonu (PVP), poru formu un sadalījumu var mainīt ar šķīdinātāja palīdzību, jo PVP šķīdība šajos šķīdinātājos ir atšķirīga [35].

Organiskās fāzes izdedzināšana nav pats piemērotākais veids augstas tīrības pakāpes keramikas iegūšanai, jo ir iespējama pelnu veidošanās, kas var ietekmēt materiāla īpašības, piemēram, mehānisko stiprību un šķīdes izturību augstās temperatūrās.

1.2.3. Replikas metode

Replikas metodē šūnainas struktūras objekti tiek piesūcināti ar suspensiju vai prekursora šķīdumu. Pēc apdedzināšanas iegūst porainu keramikas izstrādājumu ar tādu pašu morfoloģiju kā piesūcinātajam šablonam. Šī ir visbiežāk lietotā metode, lai iegūtu keramikas putas (*ceramic foams*) ar šūnainu struktūru filtrēšanas vajadzībām [8]. Par šablonu var kalpot gan sintētiski radītas polimēru putas, gan dabīgas izcelsmes materiāli, piemēram, koksne [36, 37] vai kokvilnas šķiedra [38].

Ar replikas metodi iespējams iegūt materiālus ar vaļēju porainību, kuru poru izmēri atrodas robežās no ~200 μm līdz 3 mm. Porainība šādi iegūtiem materiāliem variē no ~40% līdz 95 % [7].

1.2.4. Ķīmisko reakciju pielietošana

Gan alumīnija oksīda, gan cita sastāva porainas keramikas iegūšanai izmanto arī ķīmiskas reakcijas. Tomēr jāatzīmē, ka literatūras avotu par šāda veida poru formēšanas metodēm ir maz.

Viena no metodēm ir suspensijas uzputošana, izmantojot sīkdispersa alumīnija (daļiņu izmērs ap 20 μm) reakciju ar ūdeni bāziskā vidē (pH>9) [39]. Šo porainu keramikas materiālu izgatavošanas tehnoloģiju ir izstrādājis Rīgas Tehniskās universitātes asociētais profesors Visvaldis Švinka sadarbībā ar Erlangenas-Nirnbergas universitātes kolēģiem. Šī metode ir izmantota paraugu izgatavošanai promocijas darba eksperimentālajā daļā.

Porainu oksīdu keramiku iespējams veidot, izmantojot ortofosforskābes reakciju ar reaģētspējīga metāla (piemēram, alumīnija vai cirkonija) pulveri. Izstrādājuma porainību kontrolē ar metāla un skābes attiecību. Reakcijas intensitāti var kontrolēt ar metāla daļiņu lielumu un vides temperatūru [40].

Pie ķīmiskajām reakcijām, ar ko iespējams iegūt porainu Al₂O₃ keramiku, var pieskaitīt arī Al(OH)₃ sadalīšanās reakciju. Japāņu zinātnieki Dengs (*Deng*), Fukasava (*Fukasawa*) un Ando (*Ando*) apraksta Al₂O₃ keramikas iegūšanu, kurai ir liels īpatnējais virsmas laukums un augsta mehāniskā stiprība, izmantojot Al(OH)₃ un α-Al₂O₃ pulveru maisījumu [41]. Ja papildus pievieno ZrO₂, virsmas laukums vēl nedaudz pieaug. Materiālus apdedzināja temperatūrās, kas augstākas par 1100°C. Al(OH)₃ pievienošana ievērojami paaugstina īpatnējo virsmas laukumu. Lielu īpatnējo virsmas laukumu bija iespējams iegūt pateicoties tam, ka Al(OH)₃ nesadalās līdz galam un α-Al₂O₃ vietā izveidojas θ-Al₂O₃, kas ir termodinamiski mazāk stabila fāze, taču tā nodrošina lielāku virsmas laukumu. To iespējams panākt tad, ja saķepināšanas reakciju veic pie

zemākas temperatūras nekā tā, pie kuras norisinās θ - Al_2O_3 fāzes pāreja uz α - Al_2O_3 modifikāciju [41].

1.2.5. Citas metodes

Visvienkāršākais veids, kā iegūt porainu keramikas materiālu ir irdena pulvera vai pulveru maisījumu daļēja saķepināšana [1, 42–44]. Ar šo metodi parasti iegūst salīdzinoši mazu porainību (<50%) [1], un poras materiālā ir sadalītas vienmērīgi [7]. Pulvera daļiņas termiskās pārstrādes laikā savā starpā saistās virsmas difūzijas vai iztvaikošanas-kondensācijas ceļā. Poru izmērs un porainība ir kontrolējami, mainot izejvielu daļiņu izmēru sadalījumu, paraugu presēšanas spiedienu, apdedzināšanas temperatūru un izturēšanas laiku maksimālajā apdedzināšanas temperatūrā [1].

Jau diezgan sen kā porainas keramikas iegūšanas metode ir zināma jēlprodukta veidošana, sasaldējot suspensiju, kas, tieši tulkojot no angļu valodas, būtu jādēvē par „izsaldēšanas liešanu” (*freeze casting*) vai izsaldēšanas žāvēšanu (*freeze drying*), un pētnieku uzmanības lokā tā ir joprojām [45]. Šajā metodē ūdeni vai citu dispersijas vidi saturošu suspensiju sasaldē, kontrolējot ledus kristālu augšanas virzienu. Izveidojušos ledus vai citu kristālu sublimācija notiek, žāvējot paraugus pazeminātā spiedienā. Materiāla mikrostruktūru iespējams kontrolēt, variējot suspensijas sākuma koncentrāciju, piedevas, kas modificē šķidrās fāzes sasaldēšanu, sasaldēšanas ātrumu un virzienu. Poru izmēra sadalījumu un mikrostruktūru būtiski ietekmē žāvēšanas un apdedzināšanas temperatūra [46–48]. Sasaldēšanas procesu un poru veidošanos var regulēt, pievienojot dažādus papildu komponentus, piemēram, polietilēnglikolu [49] vai polistirolu [50].

Īpatnēju poru struktūru, kas atgādina urīnvielas kristālu formu, var iegūt, izmantojot urīnvielas kristalizāciju, ūdens un urīnvielas maisījuma suspensiju atdzesējot no 70°C līdz istabas temperatūrai [51].

Interesanta ir metode, ar kuru iespējams iegūt Al_2O_3 keramiku ar vienā virzienā orientētām porām, izmantojot algināta molekulu spēju pašorganizēties, veidojot gēlus ar sešstūrainiem kapilāriem, kurus izžāvējot un apdedzinot 1300°C līdz 1500°C, iegūst porainu Al_2O_3 keramiku ar kopējo porainību 87% līdz 71% [16].

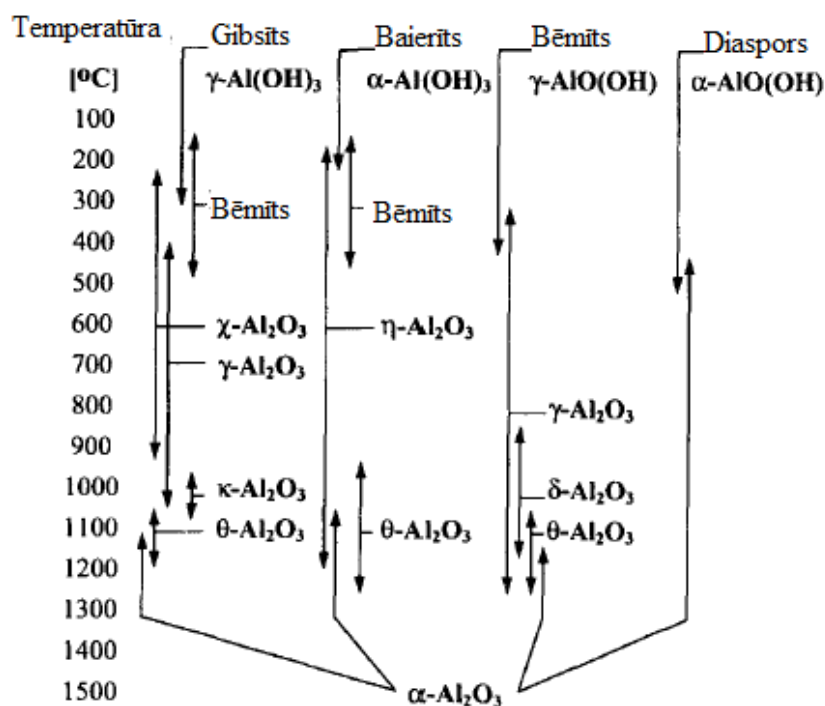
1.3. Alumīnija oksīds un tā keramika

Alumīnija oksīda keramika ir materiāls, kuram ir rasts pielietojums dažādās tehnikas nozarēs. Tā izceļas ar savu labo ķīmisko izturību, cietību, nodilumizturību un augsto kušanas temperatūru [52]. Al_2O_3 keramiku bieži izmanto matemātisku modeļu (piemēram, stiprības atkarībai no porainības u.c.) pārbaudīšanai.

Pateicoties Al_2O_3 keramikas izcilajām īpašībām, tā pārstāv nozīmīgu tradicionālās ugunsizturīgās keramikas grupu. Ugunsizturīgie materiāli ar augstu Al_2O_3 saturu (*high alumina refractories*) satur vismaz 60 masas % Al_2O_3 , bet speciālos gadījumos šis saturs var būt >99 masas %. Augsta Al_2O_3 satura keramika sākotnēji tika izveidota tērauda industrijas vajadzībām, jo ugunsizturīgo mālu keramikai (*fireclay refractories*) ir ierobežota pielietojamība šajā sfērā [53]. Literatūrā ir uzrādītas dažādas tīra Al_2O_3 kušanas temperatūras (orientējoši intervālā no 2000-2072°C [53, 54]). Al_2O_3 keramikas sagrūšanas spriegumu atkarībā no temperatūras (un līdz ar to arī ekspluatācijas iespējas) ietekmē piemaisījumu klātbūtne [55].

Al_2O_3 keramika ir saderīga ar citiem oksīdu un neoksīdu keramikas materiāliem (ZrO_2 , mullītu, kordierītu, SiC , B_4C , Si_3N_4 u.c.), tādēļ var veidot ar daļiņām vai sīkšķiedrām (*whiskers*) mehāniski stiprinātus (*toughened*) kompozītus, kuri ir ar uzlabotām termomehāniskajām īpašībām [56].

Lielāko daļu Al_2O_3 iegūst Baiera procesā, kura pamatā ir boksītu rūdas (diaspora, gibsiņa, alumogēla, dzelzs hidroksīda, mālu minerālu un kvarca maisījums, kas satur arī citus piejaukumus) apstrāde ar nātrija hidroksīdu. Vairākpakāpju procesa galaprodukts pēc apdedzināšanas, piemēram, rotācijas vai verdošā slāņa krāsnīs ir Al_2O_3 [57]. Taču Al_2O_3 iespējams iegūt arī ar citām metodēm [58], piemēram, izmantojot alumīnija sāļus vai alumīnija metālorganiskos savienojumus, jo šādā veidā var iegūt metastabilās Al_2O_3 kristāliskās modifikācijas, piemēram, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [59–61]. Al_2O_3 modifikācijas un to maiņas temperatūras parādītas shēmā 1.3. attēlā.



1.3. att. Al_2O_3 kristāliskās modifikācijas un to maiņa (līnijas ar bultiņām norāda attiecīgos temperatūras diapazonus) [66]

Atkarībā no Al_2O_3 izmantošanas veida to iedala vairākās klasēs, piemēram, kalcinētais Al_2O_3 , zema nātrija satura Al_2O_3 , reaktīvais Al_2O_3 , katalītiskais Al_2O_3 , augstas tīrības Al_2O_3 u.c. Šīs formas savā starpā atšķiras ar daļiņu izmēru, morfoloģiju, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ saturu un tīrības pakāpi. Svarīgs rādītājs ir Na_2O saturs alumīnija oksīdā, kurš nosaka potenciālās Al_2O_3 pulvera izmantošanas sfēras. Ugunsizturīgajai keramikai ir piemērots Al_2O_3 ar Na_2O saturu, kas lielāks par 0.25 %. ZTA (*zirconia toughened alumina* – ar cirkonija dioksīdu stiprināts Al_2O_3) keramikai izmanto Al_2O_3 ar Na_2O saturu robežās no 0.03 līdz 0.1 %, bet biokeramikai nepieciešams augstas tīrības Al_2O_3 . Ar Baiera metodi iespējams iegūt Al_2O_3 ar maksimālo tīrības pakāpi 99.6-99.9 % [58].

Al_2O_3 keramikas sintēzē kā izejvielu var izmantot arī alumīnija hidroksīdu ($\text{Al}(\text{OH})_3$), kura dehidratācijas rezultātā veidojas Al_2O_3 ar palielinātu virsmas laukumu [41, 62]. $\text{Al}(\text{OH})_3$ sadalīšanās ir saistīta ar tilpuma samazināšanos par 60% [41].

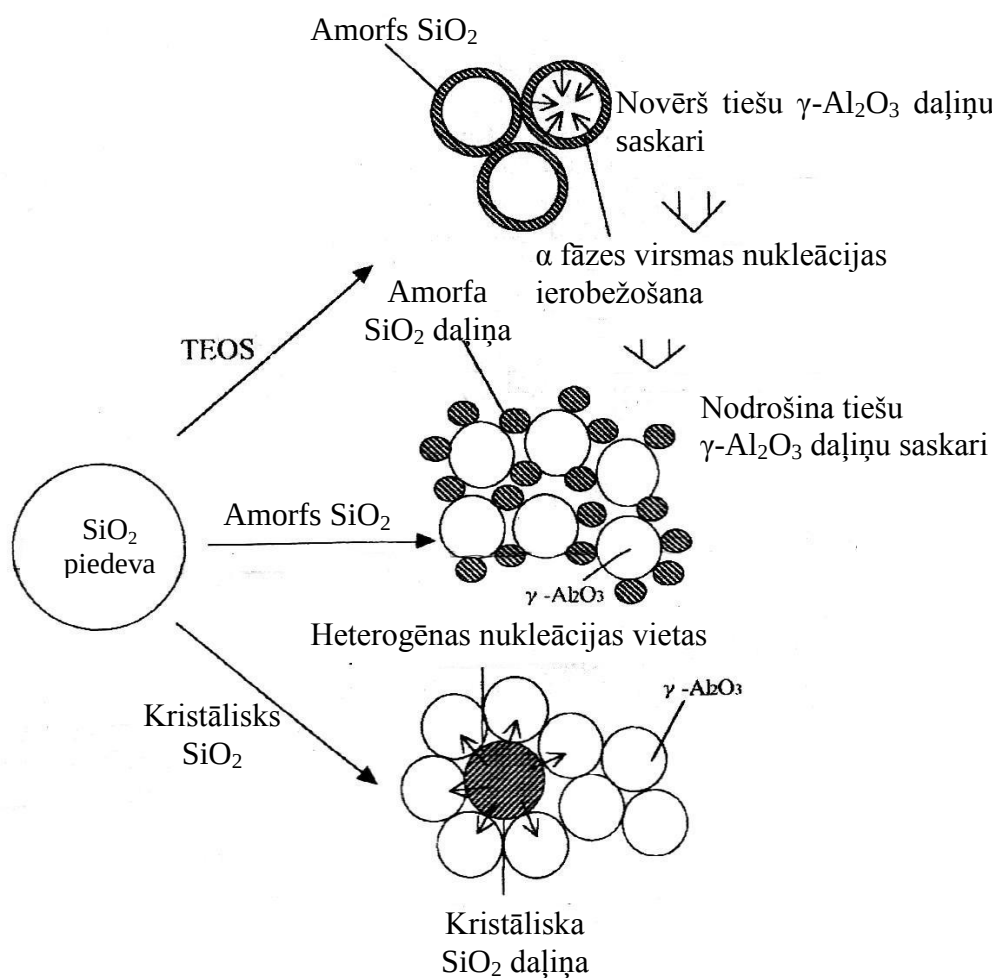
Promocijas darba eksperimentālajā daļā tika izmantots α un γ alumīnija oksīds, tāpēc šīs nodaļas turpinājumā autore īsumā apskatīs svarīgāko, kas saistīts ar šīm Al_2O_3 polimorfajām modifikācijām.

Alfa alumīnija oksīds ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) ir vienīgā stabilā fāze visās temperatūrās. Tam ir heksagonāla struktūra, kas ir galvenais faktors, kas nosaka šīs modifikācijas lielāko stabilitāti un mazāko ķīmisko aktivitāti salīdzinājumā ar pārējām modifikācijām. Gamma alumīnija oksīda

kristāls ir kubisks. Transformācijas ātrums no $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ par $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ir tieši saistīts ar apdedzināšanas temperatūru – jo tā ir augstāka, jo ātrāk notiek pāreja no vienas modifikācijas uz otru [63].

Zināms, ka fāžu pāreju no $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ uz $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ietekmē dažādi faktori, piemēram, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ daļiņu agregātu mikrostruktūra un piemaisījumi [64]. Pāreja no γ uz α modifikāciju saistās ar ~15% tilpuma maiņu [65].

Saito un līdzstrādnieki ir veikuši pētījumu par dažādu SiO_2 modifikāciju (kristālisku un amorfu) ietekmi uz fāžu pāreju no $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ uz $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [64]. Diferenciāli termiskajā analīzē maksimums, kas atbilst eksotermiskajam fāžu pārejas siltumefektam no $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ uz $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, novērojams augstākā temperatūrā, pievienojot amorfu SiO_2 . Turpretī, pievienojot kristālisku SiO_2 (piemēram, kvarcu un kristobalītu), efekts novērojams zemākā temperatūrā. Pētnieki uzskata, ka amorfs SiO_2 kavē fāžu pāreju no $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ uz $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, kavējot daļiņu saskari un nomācot dīglu veidošanos uz $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ daļiņu virsmas. 1.4. attēlā shematiski atspoguļota dažādu SiO_2 fāžu ietekme uz Al_2O_3 fāžu pāreju.



1.4. att. Dažādu SiO_2 avotu piedevas ietekme uz fāžu pāreju no $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ uz $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [64]

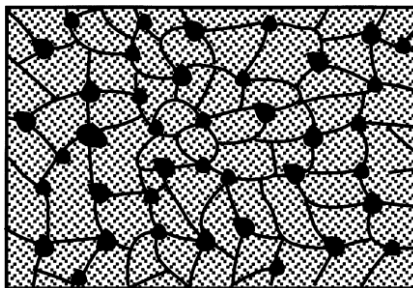
1.4. Alumīnija oksīda kompozītceramika

Al_2O_3 keramikas (tajā skaitā porainas) īpašības var modificēt, veidojot dažādus korunda matricas kompozītus. Darba autore par korunda matricas kompozītiem pieņem tos, kuros Al_2O_3 fāze ir pārākumā (>50 masas %). Vispopulārākās sekundārās fāzes ir cirkonija dioksīds (ZrO_2) un mullīts ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Alumīnija oksīdu var leģēt arī ar citām piedevām, piemēram, magnija oksīdu (MgO), hroma (III) oksīdu (Cr_2O_3), itrija oksīdu (Y_2O_3) u.c. Sekundāro fāzi var ievadīt matricā gan izejvielu sajaukšanas procesā, gan infiltrējot vai pārklājot [66]. Biomateriālu vajadzībām var veidot Al_2O_3 -hidroksilapatīta kompozītus [67], jo Al_2O_3 fāze nodrošina kompozīta stiprību, bet hidroksilapatīts – bioķīmisko reakciju ar ķermeņa audiem. Protams, īpašības var regulēt arī izvēloties piemērotu veidošanas tehnoloģiju un apstrādes režīmu. Materiāla īpašības, veidojot kompozītus, iespējams mainīt ļoti plašā diapazonā, līdz ar to paplašinās arī tā izmantošanas iespējas.

1.4.1. Al_2O_3 un cirkonija dioksīda kompozītmateriāli

Ar ZrO_2 stiprināta Al_2O_3 ceramika jeb tā sauktā ZTA ceramika (no angļu valodas – *zirconia toughened alumina*) ir viena no populārākajām, ja ne pati populārākā alumīnija oksīdu saturoša kompozītsistēma.

Idealizētas ZTA keramikas mikrostrukturā shematisks attēlojums dots 1.5. attēlā.



1.5. att. Idealizētas ZTA keramikas mikrostrukturā shēma (melnie laukumi – monoklīnā ZrO_2 daļiņas uz daļiņu robežvirsmas ar Al_2O_3 graudiem, kuros disperģētas tetragonālā ZrO_2 daļiņas) [68]

ZTA ceramika izstrādāta, lai novērstu trūkumus, kas piemīt individuālā veidā Al_2O_3 keramikai un ZrO_2 keramikai. Al_2O_3 keramikai ir palielināts trauslums, turpretī ZrO_2 keramikai ir augstāka lieces stiprība un pretestība trauslajai sagrūšanai nekā Al_2O_3 keramikai, kas bija priekšnoteikums uz ZrO_2 bāzētas keramikas attīstībai un izmantošanai biomedicīniskām vajadzībām pagājušā gadsimta astoņdesmitajos gados [69].

Palielinātā ZTA keramikas materiālu pretestība trauslajai sagrūšanai, ja materiālā jau ir plaisas, galvenokārt tiek veicināta divu mehānismu ceļā – veidojoties mikroplaisām un kristālisko modifikāciju transformācijas ceļā. Tradicionālā veidā sagatavotos ZTA keramikas materiālos, kuros ZrO_2 kristalīti atrodas Al_2O_3 graudu saskares vietās, tetragonālā ZrO_2 modifikācija (normālos apstākļos) ir stabila daļiņās, kuras ir mazākas par $0.5\ \mu\text{m}$. Daļiņas, kuras ir lielākas par šo izmēru, transformēsies par monoklīno ZrO_2 ($m\text{-ZrO}_2$), dzesējot no maksimālās apdedzināšanas temperatūras. Šī fāžu transformācija notiek ar tilpuma palielināšanos, kuras laikā Al_2O_3 matricā, kas aptver transformējušās ZrO_2 daļiņas, veidojas mikroplaisas. Šo mikroplaisu pagarināšanās absorbē augošās plaisas izplatīšanās enerģiju, un saistītā izplešanās pakļauj plaisas virsmu velkošiem spiedes spēkiem (*compressive tractions*). Transformācijas stiprības pieauguma mehānisms darbojas vismazākajās $t\text{-ZrO}_2$ daļiņās, kurās nenotiek modifikāciju maiņa, atdzesējot no apdedzināšanas temperatūras. Ar šīm $t\text{-ZrO}_2$ daļiņām var notikt martensīta tipa fāžu pāreja², ko ierosina palielinošās plaisas sprieguma lauks. Izplešanās, kas saistīta ar šo pāreju, arī absorbē sagrūšanas enerģiju un rada spiedes spriegumus plaisas rajonā, kas traucē tai izplatīties [68].

ZTA keramikas mehāniskās īpašības galvenokārt atkarīgas no ZrO_2 satura, graudu izmēra un relatīvās tetragonālās modifikācijas ZrO_2 ($t\text{-ZrO}_2$) daļas. Īpašības iespējams regulēt, mainot fāžu sastāvu un mikrostruktūru. Mikrostruktūra un īpašības atkarīgas no izejvielu pulveru raksturlielumiem un materiāla izgatavošanas etapiem [70]. Transformācijas stiprināšanas pakāpe ir atkarīga no transformējamās fāzes apjoma. Ja ZrO_2 ir pilnībā stabilizēts, tā fāžu pāreja un materiāla stiprināšana tās rezultātā nenotiek [71].

1.4.2. Al_2O_3 un mullīta kompozītmateriāli

Pieprasījums pēc ugunsizturīgajiem materiāliem $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sistēmā arvien pieaug. Šo materiālu priekšrocība ir relatīvi zemā cena, salīdzinājumā ar citiem materiāliem (speciālo oglekļa ugunsizturīgo keramiku, cirkona keramiku, cirkonija dioksīda keramiku, no kausējumiem iegūto keramiku). $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sistēmas ugunsizturīgos materiālus var izmantot dažādām vajadzībām, piemēram, laboratorijas krāšņu oderējumiem, ugunsizturīgiem palīglīdzekļiem, siltumizolācijai, industriālajai keramikai u.c. sfērās, kurās ir saskare ar

² Martensīta tipa pāreja ir kristāliskā režģa transformācija bīdes deformācijas rezultātā, kas notiek bez difūzijas nukleācijas un kristāla augšanas ceļā. Šajā transformācijā atomi attiecībā cits pret citu pārvietojas attālumā, kas mazāks par starpatomu attālumu. Martensīta tipa rezultātā radušos fāzi var uzskatīt kā vienmērīgi deformētu sākotnējo fāzi [245].

karstumu un/vai karstiem produktiem [72]. Korunda-mullīta kompozīta krāsns oderējumam ir labākas mehāniskās īpašības nekā tīra mullīta keramikas oderējumam un labāka termiskā trieciena izturība nekā korunda keramikas oderējumam. Termiskā trieciena izturība gan ir sliktāka nekā kordierīta-mullīta kompozīta oderējumam, kuram tomēr ir zemāka ekspluatācijas temperatūra [73].

Mullītam ir liela praktiskā nozīme. To raksturo augsta ugunsizturība, mehāniskā stiprība un ķīmiskā stabilitāte skābēs un sārmos. Mullīta kušanas temperatūra ir 1850°C [53]. Mullīts ir nozīmīgs augsttemperatūras materiāls gan individuāli, gan kombinācijā ar citiem materiāliem, pateicoties tā mazajam lineārās izplešanās termiskajam koeficientam (LITK), labai šķūdes pretestībai un augstajai kušanas temperatūrai. Mullītu iedala primārajā un sekundārajā mullītā. Primārais mullīts veidojas, sadaloties mālu minerālam kaolinītam ($2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), bet sekundārais mullīts veidojas tiešā reakcijā starp Al_2O_3 un SiO_2 . Alumīnija oksīdam, salīdzinot ar mullītu, ir labāka siltumvadītspēja un lielāks LITK. Blīva Al_2O_3 un mullīta siltumvadītspēja ir attiecīgi ~ 30 un $\sim 7 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 20°C temperatūrā un ~ 5 un $\sim 3 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 1400°C temperatūrā. Al_2O_3 LITK ir $\sim 9 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ no 20 līdz 1000 °C, bet mullītam $\sim 5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ no 20 līdz 1000 °C [53]. LITK vērtības dažādos literatūras avotos var nedaudz atšķirties, jo tās ietekmē izmantoto izejvielu tīrība. Piemēram, 94 % tīrības Al_2O_3 LITK istabas temperatūrā ir $8.1 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, bet 99.5 % tīrības Al_2O_3 LITK istabas temperatūrā ir $8.4 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ [74].

Zhang un līdzstrādnieki savā pētījumā par 0.78 masas % SiC ietekmi uz Al_2O_3 keramikas īpašībām konstatējuši, ka mullīta veidošanās Al_2O_3 matricā var kavēt Al_2O_3 graudu augšanu [75]. Pētītajā matricā identificēja divu veidu mullītu: $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ un $\text{Al}_{5.65}\text{Si}_{0.35}\text{O}_{9.175}$. Viņi pētījumā konstatēja arī to, ka mullīts uzlabo kompozīta mehāniskās īpašības, bet samazina lūzuma stigrību. Uz cietību mullītam šajā gadījumā bija maza ietekme.

Tā kā mullītam ir mazāks LITK, tas uz Al_2O_3 virsmas atdzesēšanas laikā rada spiedes spriegumus [66]. Šai parādībai ir pozitīvs efekts uz Al_2O_3 -mullīta kompozītmateriālu īpašībām (stiprība, termiskā izturība). Mullīts var kalpot kā pamatmatricu saistošā fāze gan Al_2O_3 [73], gan SiC keramikā [76, 77].

Al_2O_3 keramikas sarukumu var samazināt, veidojot Al_2O_3 -mullīta kompozītmateriālus, jo mullīta veidošanās Al_2O_3 matricā ir saistīta ar tilpuma pieaugumu [73, 78].

Al_2O_3 -mullīta kompozītceramika dažādās šo komponentu attiecībās ir plaši pētīta, bet visbiežāk blīvas keramikas kontekstā [73, 75, 79–85]. Taču atsevišķi pētījumi veltīti arī porainai korunda-mullīta keramikai [62, 86–92]. Izejvielu izvēles iespējas šādu kompozītu izveidei ir diezgan plašas, jo var izmantot dažādas Al_2O_3 un SiO_2 saturošas vai veidojošas izejvielas [93]. Piemēram, kā Al_2O_3 avots var kalpot korunds ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), diapors (HAlO_2), gibsijs ($\text{Al}(\text{OH})_3$)

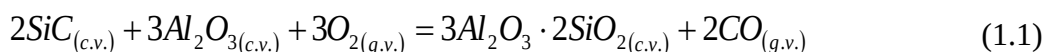
[41, 87, 93] vai metāliskais alumīnijs [94], kurš oksidējoties veido ļoti smalku Al_2O_3 . Arī mullītu kompozītsistēmā var ievadīt dažādos veidos, piemēram, izejvielu maisījumā pievienojot iepriekš sintezētu mullītu [81, 95], kaolīnu (viendabīgs no kaolinīta minerāla ($2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) veidots māla iezis) [96], SiO_2 [73], vai savienojumus, kas oksidējoties veido SiO_2 , piemēram, SiC vai Si_3N_4 [97]. Al_2O_3 -mullīta keramikas sintēzei var izmantot arī metālorganiskos savienojumus (prekursorus) [66, 98].

Mullīta veidošanās temperatūras reakcijā starp Al_2O_3 un SiO_2 literatūrā atrodamas dažādas, jo atšķiras izejvielu graudu izmēri un sintēzes apstākļi, taču orientējoši šis temperatūru intervāls ir no $\sim 1300^\circ\text{C}$ līdz nedaudz virs 1400°C [87, 99]. Salīdzinot ar SiO_2 , mullītam ir augstāka kušanas temperatūra un zemāks skābekļa difūzijas koeficients [77].

Šepokats (*Scheppokat*) un līdzstrādnieki savā darbā [78] pētīja SiC daļiņu ietekmi uz reakcijas ceļā saķepinātas mullīta keramikas īpašībām, daļiņas saistošajam mullītam veidojoties reakcijā starp Al_2O_3 un SiO_2 , kuri iegūti, oksidējoties alumīnijam un SiC. Viņi kā SiO_2 avotu izmantoja SiC ar atšķirīgiem graudu izmēriem (180 nm un $2.5\ \mu\text{m}$) un secināja, ka mullitizācija ir atkarīga no SiC graudu izmēra. Mazo graudu gadījumā tā sākās ātrāk ($1300\text{--}1350^\circ\text{C}$), bet lielo graudu gadījumā vēlāk (1400°C). Vēl autori konstatēja, ka agrīna mullitizācija kavē saķepšanu, kā rezultātā var samazināties kopējais materiāla blīvums un stiprība. Spriežot pēc literatūrā atrodamajiem datiem, SiO_2 avota veidam uz mullitizācijas sākuma temperatūru ir niecīga ietekme.

Čens (*Chen*) un līdzstrādnieki pētījuši mullīta un mullīta/korunda keramikas iegūšanu kaolīna un Al_2O_3 reakcijas saķepināšanas ceļā. Kaolīna un Al_2O_3 daļiņu vidējais izmērs bija attiecīgi 1.7 un $0.3\ \mu\text{m}$. Šajā gadījumā primārais mullīts no kaolinīta veidojies 1200°C temperatūrā, bet sekundārais mullīts no amorfā SiO_2 , kas veidojies kaolinīta sadalīšanās procesā, un papildu pievienotā Al_2O_3 veidojies 1300°C temperatūrā [96].

Silīcija karbīdu var izmantot Al_2O_3 -mullīta un Al_2O_3 -mullīta-SiC kompozītkeramikas iegūšanai [100]. Silīcija karbīdu mullīta izveidošanai Al_2O_3 keramikā var izmantot pateicoties tam, ka SiC skābekļa klātbūtnē pietiekami augstās temperatūrās oksidējas. Mullīta veidošanās procesu no SiC un Al_2O_3 var aprakstīt ar vienādojumu (1.1) [101]:



Lutra (*Luthra*) un Pārks (*Park*) veikuši eksperimentu, oksidējošā vidē 1375°C , 1475°C un 1575°C temperatūrā apdedzinot 8, 20, 30 un 50 % SiC saturošu Al_2O_3 keramiku. Viņi konstatēja, ka tajā veidojies ne tikai mullīts, bet arī stiklveida fāze (aluminosilikātu stikls), kas saskaņā ar fāžu līdzsvara diagrammām liecina, ka pētītā sistēma nav atradusies termodinamiskā līdzsvarā [102].

SiC oksidēšanās ir plaši pētīta [97, 102–108]. Tā notiek pēc diviem mehānismiem – pasīvā un aktīvā. Pasīvās oksidēšanās laikā veidojas blīvs SiO₂ slānis, saistīts uz daļiņas virsmas, kas kavē tālāku oksidēšanos [109]. Aktīvās oksidēšanās laikā veidojas gāzveida silīcija monoksīds (SiO), kas virzās prom no virsmas, veicinot turpmāku oksidēšanās procesu. Aktīvā oksidēšanās notiek spiedienā, kas mazāks par 1 bāru [103]. Temperatūra, kurā oksidēšanās mehānisms mainās no pasīvā uz aktīvo, samazinās, samazinot skābekļa parciālo spiedienu. Lielākajā daļā gadījumu oksidēšanās notiek pēc pasīvā mehānisma [106].

SiC pasīvā oksidēšanās ir saistīta ar masas pieaugumu. SiC pilnībā oksidējoties pēc pasīvā mehānisma, masa pieaug 1.5 reizes. Pasīvā oksidēšanās notiek pēc sekojošiem reakciju vienādojumiem [109]:



Pēc SiO₂ slāņa izveidošanās pasīvās oksidēšanās rezultātā turpmākā oksidēšanās notiek sekojošos etapos [103]:

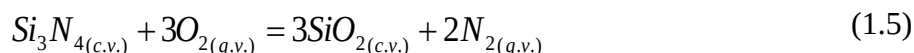
- 1) skābekļa molekulas tiek transportētas uz oksīda virsmu, kuras, difundējot cauri SiO₂ slānim, nonāk kontaktā ar SiC;
- 2) notiek reakcija starp difundējušo skābekli un SiC uz SiO₂ un SiC robežvirsmas;
- 3) izveidojušās gāzes difundē caur oksīda slāni.

Oksidēšanās sākumā un zemās temperatūrās reakcijas produkts ir amorfs, bet ilgākā laika periodā un augstākā temperatūrā tam ir tendence kristalizēties [106, 108]. *He* un līdzstrādnieki konstatējuši, ka, oksidējot SiC temperatūrā, kas zemāka par 1200°C, veidojas amorfs SiO₂ slānis, bet kristālisks kristobalīta modifikācijā, ja termiskā apstrāde notiek temperatūrā, kas augstāka par 1200°C [100].

SiC oksidēšanās sākuma temperatūra ir atkarīga no daļiņu izmēra – jo tās ir mazākas, jo ātrāk sākas oksidēšanās reakcija [100, 107]. Oksidēšanās procesi sākas jau ~600°C temperatūrā, kad uz SiC graudu virsmas veidojas SiO₂ slānītis. Piemēram, *Quanli* un kolēģu pētījumā par daļiņu izmēra ietekmi uz SiC oksidēšanos konstatēts, ka mikro (vidējais daļiņu diametrs 1.20 μm, īpatnējais virsmas laukums 4.69 m²/g) un nanoizmēra (vidējais daļiņu diametrs 0.20 μm, īpatnējais virsmas laukums 6.71 m²/g) SiC daļiņas oksidējas attiecīgi 843°C un 783°C [107]. Citā pētījumā intensīva SiC oksidēšanās sākusies ~937°C [110].

SiC pasīvo oksidēšanos kontrolē skābekļa molekulu (vai skābekļa jonu) difūzija caur plānu oksīda kārtiņu. SiC oksidēšanos ietekmē arī citi faktori, piemēram, vides mitrums un pulverī esošie metālu piemaisījumi [107].

SiO₂ veidojas arī Si₃N₄ oksidēšanās procesā. Līdzīgi kā SiC gadījumā, Si₃N₄ var oksidēties pēc pasīvā vai aktīvā mehānisma. Pāreja no viena mehānisma uz otru abos gadījumos notiek līdzīgos apstākļos [97]. Arī Si₃N₄ gadījumā oksidēšanās galvenokārt notiek pēc pasīvā mehānisma, kuru apraksta vienādojums (1.5) [111]:



Bināro Al₂O₃-SiO₂ sistēmu uzskata par vienu no vissvarīgākajām sistēmām augsttemperatūras materiālu tehnoloģijā. Tai ir svarīga loma dažāda sastāva un nozīmes ugunsizturīgo materiālu ražošanā, katalizatoru nesēju tehnoloģijā, kā arī uz Al₂O₃ un SiO₂ bāzes veidotu keramisko materiālu struktūras un īpašību izpētē. Laika gaitā Al₂O₃-SiO₂ sistēmas diagramma ir precizēta vairākas reizes [112]. Šajā sistēmā atmosfēras spiedienā veidojas tikai viens ķīmiskais savienojums, kas augstās temperatūrās ir stabils saskarē ar šķidro fāzi, – mullīts ar vispārīgo formulu 3Al₂O₃·2SiO₂. Tomēr fāzes stabilitāte, kristalogrāfija un stehiometrija joprojām ir visnotaļ strīdīgs jautājums [110]. Cietos šķīdumus ar mullītam līdzīgu struktūru veido savienojumi, sākot ar SiO₂ bagātu (*silica rich*) 3Al₂O₃·2SiO₂ (3:2 mullītu) un beidzot ar alumīnija oksīdu bagātu 2Al₂O₃·SiO₂ (2:1 mullītu). Bieži mullīta ķīmisko formulu uzrāda kā Al₂(Al_{2+2x}Si_{2-2x})O_{10-x}, kur $x=0$ atbilst silimanītam un $x=0.25$ atbilst 3:2 mullītam, bet $x=0.4$ atbilst 2:1 mullītam [110]. Difūzijas pētījumi ļāvuši mullīta ķīmisko formulu izteikt vēl precīzākā veidā, kas gan literatūrā parasti tiek izmantots ļoti reti:

$$\text{Al}^{\text{VI}}_{\left(\frac{4}{3} + \frac{14}{3}x\right)} \left[\text{Al}^{\text{IV}}_{\frac{8}{3}} \text{Si}_2 \right]_{1-x} \text{O}_{10-x} []_x \quad (1.6)$$

Tukšās kvadrātiekvavas [] formulā (1.6) apzīmē skābekļa vakanci. Indeksi VI un IV norāda oktaedrisko un tetraedrisko koordināciju. Palielinot Al₂O₃ saturu, Si⁴⁺ tiek aizvietots ar Al³⁺ un rodas anjonu (skābekļa) vakances, lai saglabātu neitrālu lādiņu [110].

Pirmo fāžu līdzsvara diagrammu Al₂O₃-SiO₂ sistēmai izveidoja Bovens (*Bowen*) un Greigs (*Greig*) 1924. gadā [113]. Kopš tā laika ir iegūti diezgan pretrunīgi šīs sistēmas līdzsvara diagrammas varianti – īpaši kušanas procesos un mullīta sastāvam. Bovenā un Greiga 1924. gadā publicētajā diagrammā uzrādīts, ka mullīts kūst inkongruenti 1810°C, bet citu ekspertu iegūtie dati šo faktu vēlāk gan noraidīja, gan apstiprināja [112]. Piemēram, Toropovs un Galahovs 1958. gadā publicēja diagrammu, kurā parādīts, ka mullīts kūst kongruenti 1850°C [110]. To pašu apstiprināja Aramaki (*Aramaki*) un Roja (*Roy*), kā arī citu zinātnieku pētījumi [112, 114]. Taču 1975. gadā Aksajs (*Aksay*) un Pasks (*Pask*) publicēja fāžu diagrammu, kurā atspoguļota inkongruenta mullīta kušana 1828°C temperatūrā [115].

Pretrunīgos pētījumu rezultātus par kongruentu vai inkongruentu mullīta kušanu savos darbos [116, 117] ir apskatījis Čaudhuri (*Chaudhuri*), kurš izteicis viedokli, ka mullīts var kust gan kongruenti, gan inkongruenti atkarībā no apstākļiem. Mullīta kušanas raksturu dažādos eksperimentos varēja ietekmēt šādi faktori [117]:

- 1) SiO_2 zudumi iztvaikošanas ceļā;
- 2) metāliskais kontainers, kurā atrodas maisījumi, izraisa SiO_2 reducēšanos un tai sekojošu iztvaikošanu;
- 3) piemaisījumi izejvielās (Al_2O_3 un SiO_2);
- 4) atmosfēra kamerā, kurā atradās paraugi;
- 5) maisījuma uzkaršēšanas un kausējuma dzesēšanas ātrums;
- 6) stabils un metastabils līdzsvars Al_2O_3 - SiO_2 sistēmā (stabilu un metastabilu α - Al_2O_3 kristālu esamība kausējumā);
- 7) korunda (α - Al_2O_3) kristālu nukleācija un augšana kausējumā;
- 8) strukturāla līdzība starp mullītu un kausējumu;
- 9) fāžu identifikācijas un pētīšanas metodes.

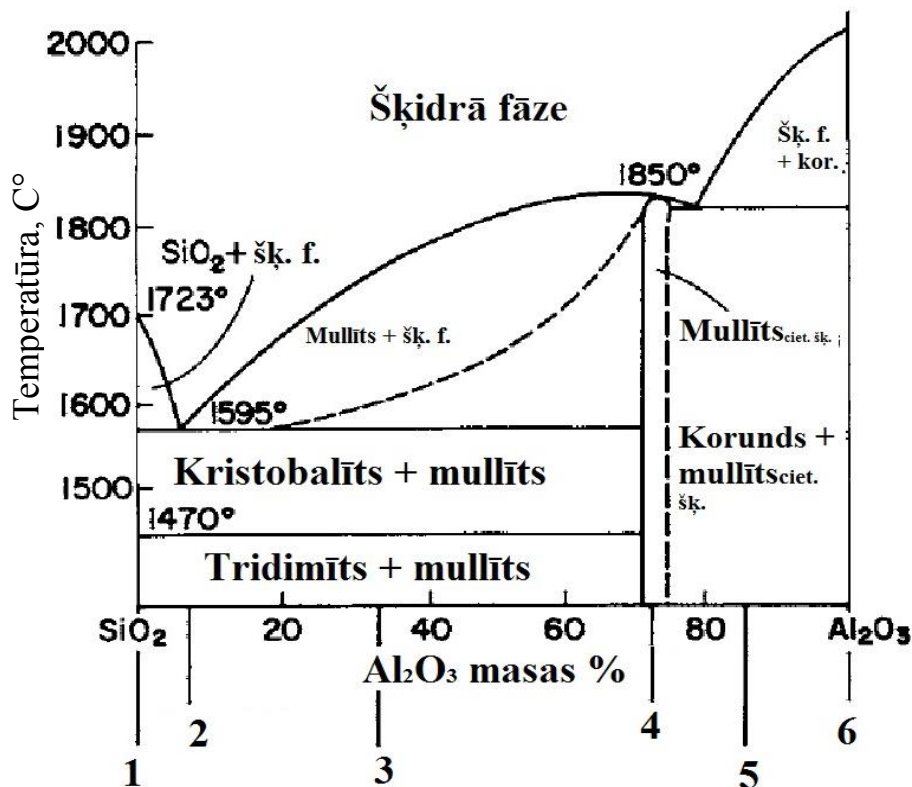
Mao (*Mao*) un līdzstrādnieki vienā no jaunākajiem pētījumiem [118] par šo tēmu prognozē, ka mullīts varētu kust kongruenti, tomēr autori atzīst, ka šie rezultāti nav neapšaubāmi, līdz ar to zināmas neskaidrības joprojām saglabājas.

Ķīmiski tīras silīcijskābes, Prosjanovkas kaolīna un Časovjaras un Latņinas māla ietekmi uz blīvas augsta alumīnija oksīda satura keramikas fāžu sastāvu pagājušā gadsimta vidū pētījis Kopeikins ar līdzstrādniekiem [119]. Viņi konstatēja, ka smalkdispersos Al_2O_3 un SiO_2 maisījumos stiklveida fāzes daudzums kompozītos vienmērīgi samazinās, palielinot Al_2O_3 daudzumu. Jo lielāks ir piemaisījumu daudzums izejvielās, jo vairāk stiklveida fāzes veidojas.

Joprojām nav īsti skaidrs cietā šķīduma apgabala platums fāžu diagrammā, tā forma un novietojums. Tas ir ļoti svarīgi, jo mullīta mikrostrukturā ir ļoti atkarīga Al_2O_3 un SiO_2 proporcijas, kā arī veidošanās apstākļiem.

Al_2O_3 - SiO_2 sistēmā ietilpst plašs klāsts ugunsizturīgas alumosilikātu keramikas materiālu. Šajā grupā ietilpst silīcija dioksīda (*silica*), augsta silīcija dioksīda satura (*semisilica*), ugunsizturīgo mālu (*fireclay*), mullīta, augsta alumīnija oksīda satura (*high alumina*) un korunda keramika. Šīs keramikas ekspluatācijas īpatnības augstās temperatūrās var lielā mērā izskaidrot ar sakarībām, kuras atspoguļo fāžu diagramma (1.7. att.). Šajā sistēmā ir divas eitektikas – viena starp kristobalītu un mullītu 1595°C temperatūrā (pēc citiem datiem 1585°C), bet otra starp mullītu un korundu 1840°C temperatūrā. Mullīts sastāvu rajonā, kur Al_2O_3 ir no 71.8 % - 78 %, veido cietos šķīdumus ar korundu [120].

Maisījumos, kuros Al_2O_3 saturs ir mazāks par mullīta saturu, šķidrā fāze veidojas temperatūrās virs 1590°C . 5 masas % Al_2O_3 pievienošana samazina SiO_2 kušanas temperatūru no 1725°C līdz 1595°C . Līdz ar to Al_2O_3 darbojas kā vājas darbības SiO_2 kusnis. SiO_2 un augsta SiO_2 satura (Al_2O_3 saturs $< 25\%$) keramika var tikt izmantota temperatūrās, kas tuvas SiO_2 kušanas temperatūrai, jo kausējums, kas veidojas, ir ārkārtīgi viskozs. Tomēr pat nelieli sārmu metālu oksīdu piemaisījumi kausējuma viskozitāti var ievērojami samazināt. Palielinot Al_2O_3 saturu no 5% līdz 72%, šajā diapazonā esošo sastāvu kušanas temperatūras palielinās. Maksimālā ugunsizturīgo mālu keramikas (25%-45% Al_2O_3) un zema Al_2O_3 satura (45%-65%) keramikas izmantošanas temperatūra diagrammā (1.6. att.) ir tuvināti norādīta ar raustīto līniju. Šī diapazona sastāvos ir pieļaujami ierobežoti šķidrās fāzes daudzumi ekspluatācijas laikā, jo kausējums ir viskozs [120].



1.6. att. Al_2O_3 - SiO_2 sistēmas fāžu diagramma ar atbilstošajiem ugunsizturīgo materiālu sastāviem (1 – SiO_2 keramika (*silica*); 2 – augsta SiO_2 satura keramika (*semisilica*); 3 – ugunsizturīgo mālu keramika (*fireclay*), 4 – mullīta keramika, 5 – augsta Al_2O_3 satura keramika (*high alumina*); 6 – korunda keramika) [120]

Fāžu diagrammā (1.6. att.) redzams, ka visugunsizturīgākie maisījumi satur 72 masas % līdz 100 masas % Al_2O_3 (augsta Al_2O_3 satura un korunda keramika). Šķidrā fāze šajos

maisījumos (ja tie ir tīri) veidojas temperatūrā virs 1840°C. Ugunsizturīgie materiāli šajā sastāvu diapazonā var tikt izmantoti temperatūrās, kuras tuvas 1840°C [120].

Plaši ir pētīta mullīta veidošanās no dažādām izejvielām – gan dabā pieejamajiem aluminosilikātiem, gan metālorganiskajiem prekursoriem, alumīnija un silīcija sāļiem, kā arī reakcijas saķepināšanas³ (*reaction sintering*) ceļā. Reakcijas saķepināšanas priekšrocība ir iespēja izmantot salīdzinoši lētas un ķīmiski tīras izejvielas [121].

Vāls (*Wahl*) un līdzstrādnieki bija pirmie, kuri sistemātiski pētīja mullīta veidošanos reakcijas saķepināšanas ceļā ar augsttemperatūras rentgenstaru difrakcijas palīdzību, izmantojot dažādas Al_2O_3 un SiO_2 izejvielas [93]. Viņi konstatēja, ka mullitizāciju ievērojami ietekmē izmantoto komponentu struktūra.

Reakciju produktus starp augstas tīrības pakāpes amorfu Al_2O_3 un SiO_2 dažādās to attiecībās ar puskvantitatīvo rentgenfāžu analīzi ir pētījis Vests (*West*) un Grejs (*Gray*) [122]. Viņi konstatēja, ka lielākā reaģētspēja ir Al_2O_3 un SiO_2 stehiometriskajai attiecībai, kas veido mullītu ar formulu $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, nevis $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, kā arī reaģētspēja ir atkarīga no Al_2O_3 kristāliskās modifikācijas, kas saskan ar Vāla un līdzstrādnieku pētījuma [93] rezultātiem.

Klēbe (*Kleebe*) un līdzstrādnieki pētījuši reakcijas starp $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ pulveriem ar atšķirīgiem daļiņu izmēriem ($d_{50}=300$ nm un $d_{50}=2$ μm) un SiO_2 pulveri ar amorfām izometriskām 500 nm lielām daļiņām, maisījumus apdedzinot temperatūru intervālā no 1300°C līdz 1700°C [123]. Viņi konstatēja, ka konversijas mehānisms ir atkarīgs no Al_2O_3 daļiņu izmēra. Izmantojot nanoizmēra Al_2O_3 pulveri, Al_2O_3 daļiņas ātri izšķīst SiO_2 kausējumā, kas izveidojies, un šai šķīšanai seko homogēna nukleācija un mullīta kristālu augšana stiklā. Izmantojot mikroizmēra Al_2O_3 pulveri, pētnieki novēroja divu alumīnija jonu saturošu stiklu veidošanos (fāžu separācija ar silīciju un alumīniju bagātos stiklos). Šajā gadījumā mullīts veidojas no metastabilā ar alumīniju bagātā stikla.

Sakss (*Sacks*) un līdzstrādnieki ir pētījuši sablīvēšanās un pārveidošanās procesus, karsējot submikrometru izmēra kompozītdaļiņas, kas sastāvēja no $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ kodoliem (ar diametru aptuveni 180 nm), pārklātiem ar amorfu SiO_2 (izmantojot tetraetilortosilikātu) [98, 124, 125]. Šo divfāžu pulveru ķīmiskais sastāvs tika regulēts, mainot pārklājuma biezumu. Sapresētie pulveri sākotnēji tika saķepināti ~1300°C temperatūrā, mullīta veidošanās notika temperatūrās $\geq 1400^\circ\text{C}$. Pirms mullitizācijas novēroja inkubācijas periodu. Sākotnēji bija novērojama strauja mullīta kristālu augšana, kurai sekoja stadija ar mazāku mullīta kristālu

³ Reakcijas saķepināšanā vienlaikus notiek ķīmiska reakcija starp izejvielām un izstrādājuma sablīvēšanās.

augšanas ātrumu. Autori konstatēja, ka mullīta veidošanās reakcijas ātrumu pirmajā fāzē regulē Al_2O_3 šķīšana ar SiO_2 bagātajā (*siliceous*) fāzē.

Dažādu SiO_2 vai to veidojošu savienojumu un $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ reakcijas saķepināšanas ceļā sintezēta mullīta polikristālu mikrostruktūru ar SEM palīdzību pētījuši Nuriši (*Nurishi*) un Pasks (*Pask*), kā arī Rana ar līdzstrādniekiem [126]. Pirms mullitizācijas temperatūru intervālā 1300-1500°C novēroja šķidrās fāzes veidošanos [123, 127].

Džonsons (*Johnson*) un Pasks savā darbā parādījuši, ka mullitizācijas punkts fāžu diagrammā atrodas tieši uz robežas starp šķidro fāzi un korundu un tai sekojoša mullīta slāņa augšanu nosaka Al^{3+} un Si^{4+} iekšējā difūzija [123].

Šmukers (*Schmücker*) un līdzstrādnieki ar transmisijas elektronu mikroskopijas palīdzību ir veikuši pētījumu par mullitizācijas procesu reakcijas saķepināšanas laikā starp kvarca un $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ pulveriem [121]. Viņi konstatēja, ka reakcija sākas ar pārejas kausējuma fāzes veidošanos uz kvarca graudiem. Viskozais SiO_2 kausējums iespiežas $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ aglomerātos un vienlaicīgi bagātinās ar alumīniju, tajā izšķīstot α alumīnija oksīdam. Mullīta nukleāciju autori novēroja galvenokārt Al_2O_3 graudu saskares punktos, daudz retāk tā bija novērojama šķidrās fāzes tilpumā.

1.5. Alumīnija oksīda keramikas īpašību koriģēšanas iespējas

Būtiski keramikas trūkumi ir tās trauslums un mehāniskās stiprības samazināšanās, pieaugot tās porainībai. Joprojām aktuāls jautājums ir, kā šīs divas problēmas risināt. Turklāt aktīvi tiek meklēti veidi, kā uzlabot materiālu īpašības, lai nodrošinātu to funkcionalitāti dažādos mehāniskās un termiskās slodzes apstākļos. Visbiežāk tas tiek panākts ar dažādu piedevu izmantošanu, kā arī ar izstrādājuma sagatavošanas optimizāciju (daļiņu izmērs, apdedzināšanas režīms u.c.).

Alumīnija oksīda keramika un dažādu faktoru ietekme uz tās mehāniskajām un termiskajām īpašībām ir bijusi zinātnieku uzmanības lokā jau vairākus gadu desmitus. Intensīvi pētītas keramikas mehānisko īpašību uzlabošanas iespējas [71, 128–136]. Tā kā alumīnija oksīda keramikai ir svarīga loma ar augstām temperatūrām saistītās tehnoloģijās, daudz tiek pētītas Al_2O_3 keramikas un tās kompozītu termiskās un termomehāniskās īpašības un to koriģēšanas iespējas [5, 137–141].

1.5.1. Alumīnija oksīda keramikas mehāniskās īpašības

Svarīgākās mehāniskās īpašības, ko zinātnieki cenšas uzlabot gan blīvai, gan porainai Al_2O_3 keramikai ir tās lūzuma stigrība (pretestība trauklajai sagrūšanai) un mehāniskā stiprība (lieces un spiedes stiprība). Ir diezgan grūti šos divus parametrus aplūkot atsevišķi, jo tie visbiežāk tiek aplūkoti paralēli, taču labākas darba uzskatāmības dēļ lūzuma stigrība un lieces stiprība tiks aplūkoti atsevišķās apakšnodaļās. Jāatzīmē, ka ne vienmēr, uzlabojot vienu vai otru parametru, uzlabosies arī otrs. Kā jau tas bieži vien pierādīts, darbojoties ar keramikas materiālu tehnoloģijām, keramikas materiāla izstrāde ir kompromisu māksla.

Mehānisko īpašību uzlabošanas metodes var iedalīt divās pamatgrupās. Pirmā sevī ietver mikrostruktūras pilnveidošanu (graudu izmēru samazināšanu, jo defektu lielums ir tieši saistīts ar graudu izmēriem), kas ļauj samazināt defektus materiālā. Otra pieeja (*flaw-tolerant approach*) pieļauj defektu klātbūtni, taču paredz, ka materiāla reakcija uz tajā esošajiem vai ierosinātajiem defektiem būs niecīga [142]. Mikrostruktūras pilnveidošanai vissvarīgākā loma ir lieces un spiedes stiprības nodrošināšanā, bet defektus pieļaujošā pieeja ir cieši saistīta ar materiāla lūzuma stigrību.

Literatūrā ir atrodami vairāki darbi, kas veltīti tāda matemātiska modeļa meklējumiem, kas aprakstītu keramikas mehānisko īpašību (lieces un spiedes stiprības, lūzuma stigrības, elastības moduļa) saistību ar tās porainību un poru formu [143–151]. Viena no visbiežāk lietotajām vienādojuma formām, ar kuru apraksta porainības ietekmi uz mehānisko īpašību X , ir šāda [147]:

$$X = X_0 \exp(-bV_f), \quad (1.7)$$

kur X – mehāniskā īpašība;

X_0 – blīvas keramikas mehāniskā īpašība;

V_f – porainības tilpumdaļa;

b – empīriskā konstante.

Literatūrā atrodami arī citi matemātiskie modeļi, piemēram, tādi, kuros ņemta vērā arī vaļējā un slēgtā porainība [145], poru grupēšanās (*clustering*) [147] un keramikas mikrostruktūras neviendabība graudu izmēru un poru izvietojuma un izmēru ziņā [148].

Dorey un līdzstrādnieki, pētot paraugu sēriju ar dažādu nehomogēni izvietotu poru tilpumdaļu, konstatēja, ka materiāla lieces stiprība un elastības modulis samazinājās vairāk, nekā bija sagaidāms paraugiem ar homogēni izkliedētām porām. Šajā gadījumā arī mehānisko izturību ievērojami vairāk ietekmēja poru daudzums materiālā [147].

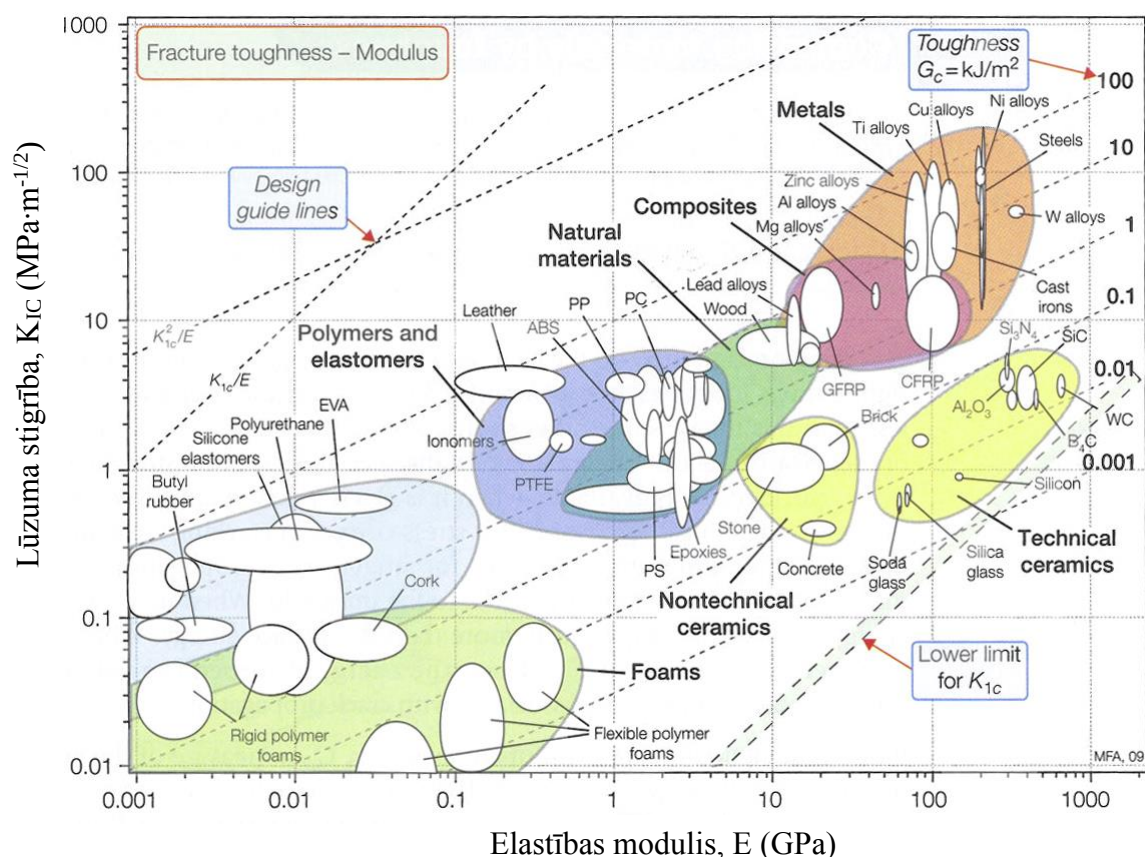
Lūzuma stigrība un tās uzlabošanas iespējas

Gan blīvas, gan porainas keramikas gadījumā viens no būtiskākajiem trūkumiem ir tās trauslums, kas ierobežo tās izmantošanas iespējas un kalpošanas ilgumu. Tas ir traucējošs faktors praktiski visās keramikas izmantošanas nozarēs (īpaši tur, kur izstrādājumi pakļauti triecieniem). Pat tad, ja keramikas izstrādājums ekspluatācijas laikā netiek pakļauts triecieniem vai cita veida intensīvai mehāniskai iedarbībai (piemēram, oderējuma materiāls krāsnīs), šis materiāls ir jātransportē. Jo trauslāka keramika, jo ar lielākām grūtībām un izmaksām transportēšana būs saistīta.

Materiāla trauslumu var samazināt, palielinot materiāla lūzuma stigrību (*fracture toughness*) [128]. Lūzuma stigrība (K_{IC} , $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) ir mērs materiāla spējai absorbēt enerģiju līdz tā sabrukšanai, un tā raksturo materiāla spēju pretoties trauslai sagraušānai, ja materiālā jau eksistē plaisas. Lūzuma stigrības skaitliskā vērtība ir atkarīga no noteikšanas metodes, temperatūras un slodzes pielikšanas ātruma [152]. Labākam priekšstatam par to, kādas mēdz būt lūzuma stigrības vērtības dažādiem materiāliem, var aplūkot profesora M.F.Ešbija (*M.F.Ashby*) satādīto dažādu materiālu lūzuma stigrības un elastības moduļa vērtību shēmu, kura dota 1.7. attēlā. Kā redzams, keramikai ir augstas elastības moduļa vērtības, taču zema lūzuma stigrība. Pēdējos gadu desmitos liels pētījumu skaits veltīts keramikas mehāniskās stiprināšanas (*toughening*) metodēm, saglabājot vai pat uzlabojot materiāla lieces un spiedes stiprību vienlaikus ar paaugstinātu izturību pret plaisu veidošanos materiālā, kas var neatgriezeniski sagraut izstrādājumu [153].

Keramikas materiālā plaisas izplatās viegli, līdz ar to tas kalpošanas laikā var pēkšņi sagraut pat tad, ja slodze, kas pielikta materiālam, nepārsniedz materiāla sagraujošo spriegumu. Pretestību plaisu izplatībai nodrošina iespēja aktivizēt mehāniskās stiprināšanas mehānismu (*toughening mechanism*) [71]. Zināms, ka materiāla lūzuma stigrība paaugstinās dažādu mehānismu ietekmē [71, 153, 155]. Izplatītākie mehānismi ir:

- plaisu savienošana (*crack bridging*);
- plaisu novirzīšana (*crack deflection*);
- transformācijas (fāžu pārejas) mehāniskā stiprināšana;
- mikroplaisāšana (*microcracking*);
- plaisu bloķēšana (*crack pinning*).
- šķiedru izvilkšana.



1.7. att. Ešbija (Ashby) izveidotā materiālu
lūzuma stigrības – elastības moduļa karte [154]

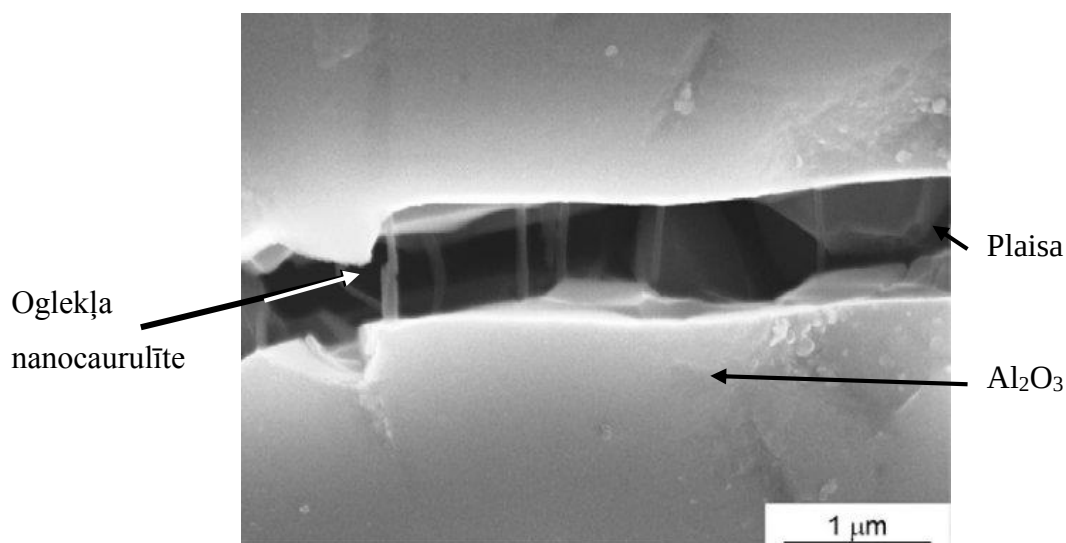
Eksistē arī plastiskās deformācijas mehāniskās stiprināšanas mehānisms, taču tas ir spēkā tikai gadījumos, kad keramikas matricā iesaista metāla daļiņas. Keramikas-keramikas kompozītmateriāli parasti ir apveltīti ar ļoti lielu cietību, taču lūzuma stigrība šādā veidā uzlabojas minimāli. Šādos gadījumos parasti darbojas tikai plaisu savienošanas un novirzīšanas mehānisms [71].

Lūzuma stigrības palielināšanas mehānismi balstās uz to, ka jāpalielina nepieciešamais mehāniskās enerģijas daudzums, kas vajadzīgs, lai plaisa materiālā spētu izplatīties. Tieši uz šiem mehānismiem balstās iepriekš minētā defektus pieļaujošā (*flaw-tolerant*) pieeja.

Kā piemēru plaisu savienošanas mehānismam var minēt ar oglekļa nanocaurulītēm mehāniski stiprinātu alumīnija oksīdu (sk. 1.8. att.).

Šī mehānisma gadījumā matricā iekļauj dažādas pārtrauktas fāzes, kas elastīgi mehāniski stiprina materiālu un veido plaisu savienojošo zonu [155]. Plaisu savienošanas mehānismu visbiežāk īsteno, iesaistot materiālā šķiedras. Porainā keramikā šķiedras iesaistīt ir komplicēti, jo ierobežojošais faktors ir poru veidošanas metodes izvēle un apstākļi, ka tradicionāli izmantotās šķiedras (piemēram, oglekļa un silīcija karbīda) ir nenoturīgas pret

oksidēšanos. Taču atsevišķi pētījumi šajā jomā ir veikti. Porainas Al_2O_3 keramikas stiprības uzlabošanai iespējams izmantot nepārtrauktas oksīdu šķiedras. Šajā gadījumā no oksīdu šķiedrām izveido tādu kā matricu, ko pēc tam piesūcina ar Al_2O_3 prekursoriem un apdedzina [132]. Ļoti populārs armējošais materiāls keramikai ir SiC šķiedras, bet porainas keramikas gadījumā oksīdu šķiedras ir piemērotākas, jo tās neoksidējas. Ir ziņas par Al_2O_3 filtriem, kas mehāniski stiprināti ar Al_2O_3 un mullīta šķiedrām [5]. Starp šķiedru un keramikas matricu nepieciešams izveidot starpslāni, kam izmanto t.s. starpfāzes (*interphases*) iesaistīšanu. Starpslānis nepieciešams, lai nodrošinātu plaisu novirzīšanu, neļaujot plaisai no matricas pāriet uz šķiedru, līdz ar to iespējams plaisu savienošanas mehānisms [132].



1.8. att. Ar oglekļa nanocaurulītēm stiprināts alumīnija oksīda kompozītmateriāls [156]

Transformācijas mehānisms novērojams ZTA keramikā (*zirconia toughened alumina* – ar ZrO_2 mehāniski stiprināta Al_2O_3 keramika). Šis mehānisma shematiskais attēlojums dots 1.9. attēlā.



1.9. att. Transformācijas mehānisms ZTA keramikā
(1 – Al_2O_3 grauds; 2 – ZrO_2 grauds) [157]

Tieši ZrO_2 pievienošana ir viens no populārākajiem, ja ne pats populārākais paņēmiens Al_2O_3 keramikas lūzuma stigrības palielināšanai. Augot plaisām keramikas materiālā, ZrO_2 daļiņu kristāliskā struktūra plaisas reģionā mainās no metastabilās tetragonālās formas uz stabilo monoklīno formu. Modifikāciju maiņas rezultātā notiek daļiņu tilpuma maiņa par aptuveni 3-4%, un tā rada spiedes spriegumus alumīnija oksīda matricā. Spriegumi aptur plaisas izplatīšanos un darbojas kā enerģijas barjera tālākai plaisas augšanai [70].

Šī tipa mehāniskās stiprināšanas mehānismam un tā izmantošanas iespējām veltīts daudz publikāciju. ZrO_2 piedeva uzlabo arī porainas Al_2O_3 keramikas lūzuma stigrību [10, 128]. Pievienojot ZrO_2 , iespējams iegūt materiālu ar augstāku lūzuma stigrību zemākā apdedzināšanas temperatūrā. Šī piedeva veicina difūziju uz daļiņu virsmas (*surface diffusion*) un līdz ar to arī daļiņu labāku saķepšanu, kas nedaudz uzlabo arī lieces stiprību [128].

Samazinātā tetragonālā ZrO_2 ($t\text{-ZrO}_2$) kristālītu stabilitāte rada zināmus ierobežojums kompozīta sintēzei. Jāierobežo saķepināšanas laikā notiekošā graudu augšana. Al_2O_3 matricā iekļauto fāzi var stabilizēt $t\text{-ZrO}_2$ formā, izmantojot otras fāzes piedevu (piemēram, Y_2O_3), bet stabilizatora koncentrācijai jābūt rūpīgi izvēlētai, jo, ja $t\text{-ZrO}_2$ ir pietiekami stabils un nespēj viegli pārvērsties par $m\text{-ZrO}_2$ (monoklīnā modifikācija) augošas plaisas radītā sprieguma lauka ietekmē, lūzuma stigrības palielināšanās fāžu pārejas rezultātā nenotiks [68].

Mehāniskā stiprināšana daļēji stabilizēta ZrO_2 fāžu pārejas rezultātā nav spēcīgā augstās temperatūrās, līdz ar to nepieciešami citi risinājumi [153].

Plaisu novirzīšanas mehānismu var novērot ZTA keramikā, kam ir neliela stroncija oksīda (SrO) piedeva. Šis oksīds veido plāksnītes formas kristālus, kuri izkliedē lūzuma enerģiju (*fracture energy*), novirzot plaisas dažādos virzienos un tādējādi palielinot materiāla lieces un spiedes stiprību, kā arī lūzuma stigrību (1.10. att.).



1.10. att. Plaisu novirzīšanas mehānisms ZTA keramikā, kas modificēta ar SrO piedevu (1 – Al_2O_3 grauds; 2 – ZrO_2 grauds; 3 – plāksnītes veida kristāls) [157]

Mehāniskās stiprināšanas paņēmienus iespējams kombinēt, piemēram, lūzum stigrības palielināšanu ZrO_2 fāžu pārejas rezultātā ar mehānisko stiprināšanu ar SiC daļiņām vai sīkšķiedrām (*whiskers*).

Lai uzlabotu materiālu mehāniskās īpašības makrostruktūras līmenī, var izmantot slāņainas (laminātu) struktūras [158] un funkcionāli gradientus materiālus (*functional gradient materials*) [159].

Monolītā Al_2O_3 keramikā lūzuma stigrības pieauguma mehānismu aktivizēt iespējams tikai ar graudu lielumu un proporcijām – vislabākais efekts, ja izmanto lielas daļiņas un ir liela grauda platuma un augstuma attiecība [160, 161], jo iespējami tikai divi mehānismi – plaisu savienošana un plaisu novirzīšana. Lielas un garas daļiņas plaisas savienot un novirzīt var visefektīvāk, bet problēma ir tāda, ka šajā gadījumā nebūs iespējama augsta mehāniskā stiprība un cietība.

Plaisu novirzīšanās, sekundāras mikroplaisāšanas un plaisu savienošanās fenomena dēļ Al_2O_3 keramikas mikrostruktūra ļoti ietekmē plaisu veidošanās un lūšanas īpatnības materiālā. Viens no veidiem, kā modelēt matricas mehāniskās īpašības, ir izkliegt tajā citas fāzes daļiņas ar atšķirīgām termiskās izplešanās īpašībām. Šajā ziņā tādas daļiņas kā, piemēram, mullīts, kam ir zemāks LITK nekā alumīnija oksīdam, tiks pakļautas spiedes spriegumiem atdzišanas laikā, tādā veidā ietekmējot mikroplaisāšanu un plaisu virzīšanos [66].

Keramikas mehānisko stiprināšanu plaisu notrulināšanās (*crack tip blunting*) rezultātā porainā keramikā ir pētījis *Zhen-Yan Deng* ar līdzstrādniekiem [162]. Pētnieki konstatēja, ka plaisu notrulināšanās palielina porainas keramikas lūzuma stigrību atkarībā no poru morfoloģijas un graudu izvietojuma. Kad plaisa porainā keramikā atduras pret poru, tā „notrulinās”. Tas samazina sprieguma koncentrāciju plaisas galā un palielina ārējo slodzi, kas nepieciešama, lai plaisa varētu izplatīties tālāk, kā rezultātā palielinās materiāla lūzuma stigrība. Šis efekts īpaši raksturīgs vaļējo poru gadījumā. Jo lielāka ir pora plaisas galā, jo lielāka ir porainas keramikas lūzuma stigrība, bet samazinās lieces stiprība [162].

Mehāniskās īpašības ir cieši saistītas ar materiāla apdedzināšanas temperatūru. Paaugstinot apdedzināšanas temperatūru, iespējams paaugstināt arī lūzuma stigrību. Lūzuma stigrības pieaugums parasti tiek panākts uz augstas porainības vai augstas lieces stiprības rēķina [128].

Flinns (*Flinn*) un kolēģi ir pētījuši, kā materiāla blīvums ir saistīts ar tā lūzuma stigrību un kā lūzuma stigrību ietekmē mākslīgi izveidotas poras (ar nominālo rādiusu 25, 50, 80 un 120 μm). Viņi konstatēja, ka lielās mākslīgi izveidotās poras kalpo kā lūzuma aizsākšanās avoti [163].

Blīvas keramikas lūzuma stigrības palielināšanai var izmantot metāla daļiņas [71, 164], piemēram, dzelzs, niķeļa, hroma vai alumīnija, jo metāls ir plastiskāks par keramiku. Taču šī pieeja neder porainas keramikas iegūšanai, kura tiek apdedzināta un ekspluatēta oksidējošā

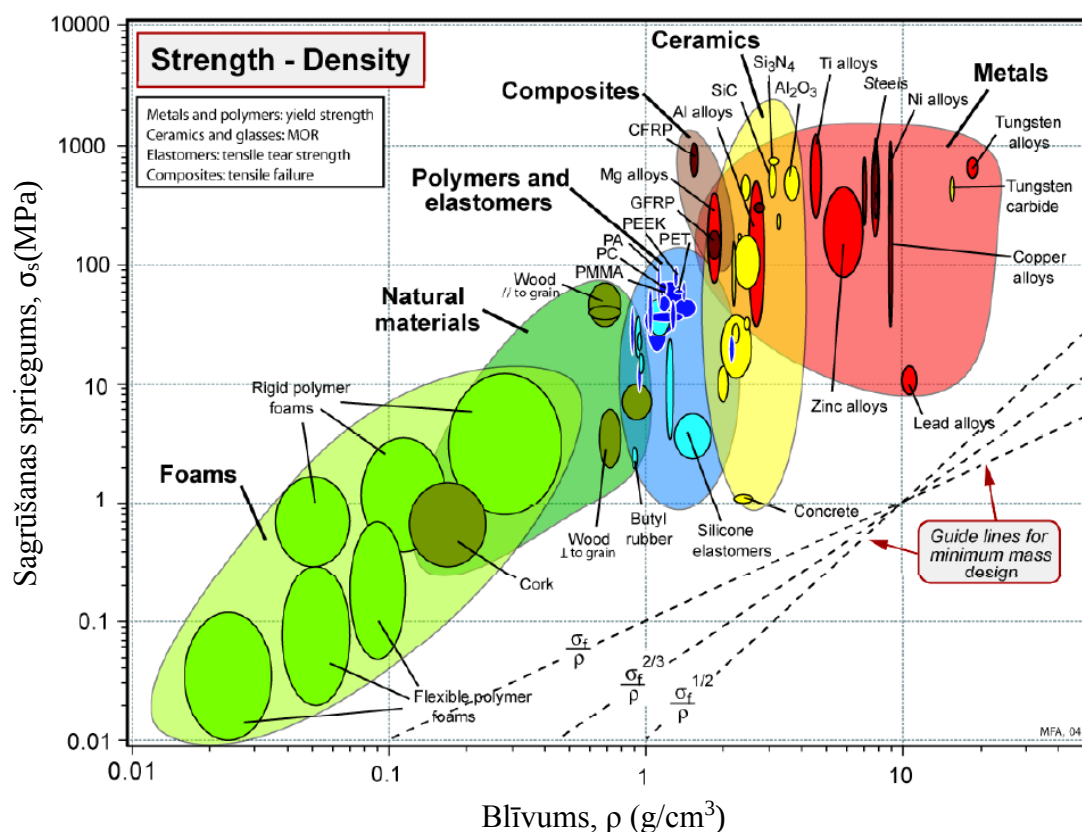
atmosfērā, jo metāla daļiņas oksidēsies. Tas pats attiecas uz keramiku, kuras trauslums tiek mazināts ar silīcija karbīda un oglekļa daļiņu, šķiedru vai sīkšķiedru palīdzību [165].

Tengs (*Teng*) un līdzstrādnieki ir konstatējuši, ka, veidojot blīvu keramiku no mikronu izmēra Al_2O_3 pulvera, Al_2O_3 un SiC nanodaļiņu klātbūtnē mainās plaisu izplatīšanās mehānisms – šajā gadījumā intergranulāras (starp graudiem) plaisu izplatīšanās vietā dominē transgranulāra (caur graudiem) plaisu izplatīšanās [166].

Lieces un spiedes stiprības uzlabošanas iespējas alumīnija oksīda keramikā

Slodzes izturība ļoti svarīga ir konstrukciju materiāliem, kas kalpo kā nesošās struktūras. Situāciju vēl jo vairāk sarežģa augstās temperatūras, kurās visbiežāk tiek izmantotas alumīnija oksīda keramikas konstrukcijas.

Sintezējot porainu keramiku, ļoti svarīgi ir saglabāt optimālu porainības un mehāniskās stiprības kombināciju, jo, pieaugot materiāla porainībai, samazinās tā mehāniskā stiprība. Dažāda tipa materiālu stiprības un to blīvuma savstarpējā saistība parādīta 1.11. attēlā.



1.11. att. Dažādu materiālu stiprības atkarība no blīvuma [154]

Pētījumi, kas saistīti ar porainības ietekmi uz keramikas materiālu stiprību, ir veikti jau pagājušā gadsimta piecdesmitajos un sešdesmitajos gados. Meklētas gan empīriskas, gan teorētiskas sakarības, kas ņem vērā gan šķietamo un teorētisko materiāla blīvumu, gan poru

formu un orientāciju [167], kā arī polikristāliskas keramikas graudu lielumu [144]. Konstatēts, ka keramikas stiprība samazinās, palielinoties porainībai un graudu izmēram. Keramikai ar vienādu porainību, bet atšķirīgu poru izmēru, lielāka stiprība būs materiālam ar mazāku poru izmēru (poru skaits uz tilpuma vienību ir lielāks) [5, 168].

Keramika ar lielu porainību pēkšņi sagrūst pie spriegumiem, kas ir ievērojami zemāki par blīvu materiālu sagrūšanas spriegumiem, bet sagrūšana nav pilnīga, jo poras ierobežo mikroplaisu izplatīšanos. Lokāla poras sienīgas sagrūšana ne vienmēr nozīmē to, ka sagrūts viss materiāls [169]. Raiss (*Rice*) savā darbā [170] ir parādījis, ka porainas keramikas mehānisko stiprību var novērtēt pēc minimālā cietās fāzes šķērsgriezuma laukuma vai zonas, kurai pielikta slodze. Porainā keramikā, turpinoties starpgraudu kontaktu augšanai un samazinoties porainībai, palielinās minimālais cietās fāzes šķērsgriezuma laukums un līdz ar to arī ir augstāka lieces stiprība [77].

Kā jau tika minēts 1.5.1. nodaļas sākumā, materiālu stiprības palielināšanai izmanto divas pieejas – novērš iespējamo defektu rašanos materiālā un modelē struktūras, kas ir noturīgas pret defektu esamību materiālā. Materiālu lieces un spiedes stiprības palielināšanā vissvarīgākā ir pirmā pieeja, jo keramikas materiālu mehāniskās īpašības bieži neatbilst gaidītajām izstrādes laikā radušos mikroheterogenitāšu dēļ. Tie var būt dažādi piemaisījumi, termiskās apstrādes (parasti dzesēšanas) laikā radušās plaisas, poras, ieslēgumi u.tml. [71]. Materiāla lieces stiprību visbiežāk mēģina uzlabot, koriģējot tā mikrostruktūru – stiprinot poru sienīgas, jo porainos materiālos, salīdzinot ar blīvu keramiku, samazinās šķērsgriezuma laukums, kam jāiztur pieliktā slodze. Lai uzlabotu drumstalas īpašības un samazinātu mikroheterogenitāšu daudzumu tajā, izejvielas var iepriekš samalt, kas gan smalcina, gan sajauc masu [128], kā arī var pievienot nanopulveri, kas uzlabo saķepšanu [134]. Sagatavojot izejvielas, jāizvairās no aglomerātu veidošanās, jo tie var kalpot kā plaisu rašanās centri [43, 71, 171].

Mehānisko stiprību šūnu keramikai, kuru iegūst, replicējot polimēra putas, palielina, vairākkārt atkārtojot replikas piesūcināšanas un žāvēšanas etapus [172], taču šāds risinājums visbiežāk ir dārgs un laikietilpīgs.

Lai modelētu citus mehāniskās īpašības uzlabojošus mehānismus, tiek veidoti Al_2O_3 kompozītmateriāli gan ar metāliem, gan intermetāliskiem savienojumiem, gan keramikas materiāliem. Veidojot kompozītmateriālu, jāievēro, ka gala materiālā jāsaglabājas vismaz divām atsevišķām fāzēm (arī tad, ja notiek kaut kāda reakcija starp komponentiem), kuru savstarpējā iedarbība nekavē stiprināšanas mehānismu aktivēšanu.

Viens no literatūrā aprakstītajiem paņēmieniem, kā iegūt porainu Al_2O_3 keramiku ar uzlabotu mehānisko stiprību, ir Al_2O_3 un oglekļa kvēpu (*carbon black*) maisījuma divpakāpju apdedzināšana – sākotnēji jēlproduktu apdedzina vakuumā, kas nodrošina labu kontaktu starp Al_2O_3 graudiem, bet pēc tam izstrādājumu apdedzina gaisā, kurā oksidējas ogleklis, veidojot porainu struktūru [34].

Ievadot materiālā modificējošas piedevas, ļoti svarīgi, kādā veidā tas notiek un cik kvalitatīva ir izejvielu sajaukšanas pakāpe. Lai ievērojami palielinātu materiāla stiprību, viena no pieejām ir izejvielu izmantošana ar dažādu daļiņu izmēru sadalījumu un nanodaļiņu pievienošana [44, 133, 134, 173]. Pievienojot mikrometru izmēra Al_2O_3 pulverim Al_2O_3 nanopulveri, ir iegūstams lielāks pakojuma blīvums [174], kas intensificē saķepšanu un līdz ar to arī ļauj iegūt augstāku mehānisko stiprību.

Pētījumā par porainas Al_2O_3 keramikas mehānisko īpašību uzlabošanu, konstatēts, ka Al_2O_3 nanodaļiņu pievienošanas efekts mikronu izmēra daļiņām ir atkarīgs no metodes, ar kādu šīs daļiņas ievadītas. Ja tiek izmantots prekursora sols, lieces stiprība pieaug pat par 500%. Pievienojot daļiņas pulvera veidā, lieces stiprība pieaug, bet mazākā mērā – aptuveni par 100% [134]. Ja keramiku gatavo tikai no nanopulvera, ievērojami uzlabojas materiāla stiprība, taču lūzuma stigrība pieaug tikai nedaudz [166, 175]. Tas skaidrojams ar to, ka, izmantojot nanopulveri, var iegūt ļoti smalku mikrostruktūru, bet nebūs novērojams plaisu savienošanas vai novirzīšanas mehānisms, kas raksturīgs rupju daļiņu klātbūtnē [71].

Viens no veidiem, kā koriģēt Al_2O_3 keramikas mehānisko stiprību, ir izvairīties no intensīvas graudu augšanas saķepināšanas laikā. To var panākt, izkliepjot matricā sekundārās fāzes daļiņas, piemēram, MgO , ZrO_2 , Cr_2O_3 u.c [176–178]. Viens no veidiem, kā ievadīt piedevas pamatmatricā, ir tās piesūcināšana ar piedevu vai tās prekursoru saturošu šķīdumu vai suspensiju. To nereti dara tad, ja drumstalas sablīvēšanās process saistīts ar lielu sarukumu. Tādā gadījumā materiālu saķepina daļēji, tad piesūcina ar prekursoru un tad apdedzina otrreiz [66]. Piemēram, Al_2O_3 matricā var ievadīt MgO un ZrO_2 , infiltrējot šīs piedevas ar magnija hlorīda un cirkonija oksihlorīda šķīdumiem. Šādā veidā piedeva vairāk koncentrējas uz virsmas. Publikācijā [179] aprakstītajam materiālam izdevies uzlabot lieces stiprību par 17-27% atkarībā no apdedzināšanas temperatūras (1550-1780°C).

Poraina Al_2O_3 keramikas filtra, kas iegūts ar polimēra putu replikācijas paņēmieni, spiedes stiprību pētniekiem izdevās palielināt, pievienojot mullīta un Al_2O_3 sīkšķiedras [5]. Labākie rezultāti šajā gadījumā tika sasniegti, izmantojot Al_2O_3 sīkšķiedras.

Ir veikti atsevišķi pētījumi saistībā ar blīvas keramikas īpašību uzlabošanu, maksimāli samazinot drumstalas porainību, piemēram, piesūcinot ar hromskābi, kas pēc apdedzināšanas

veido hroma oksīdu [131], vai piesūcinot ar Al_2O_3 prekursora šķīdumu [91]. Teorētiski dažas no šīm metodēm varētu pielāgot lielu poru keramikas (piemēram, šūnu keramikas) mehānisko īpašību uzlabošanai, palielinot poru sienīņu blīvumu un līdz ar to arī materiāla kopējo stiprību.

Piesūcināšana ar mullīta vai pilnīgi stabilizētā kubiskā ZrO_2 vai daļēji stabilizētā tetragonālā ZrO_2 prekursoriem un sekojoša apdedzināšana uzlabo Al_2O_3 keramikas lieces stiprību [66]. Literatūrā minēts, ka ir izdevies uzlabot kompleksas formas Al_2O_3 keramikas izstrādājumu lieces stiprību par 28-35%, uznesot uz materiāla virsmas silīciju un pēc tam apdedzinot 1400°C [180]. Rezultātā uz Al_2O_3 virsmas veidojas mullīta slānis. Mehānisko īpašību uzlabojuma pamatā šajā gadījumā ir spiedes spriegumu veidošanās atšķirīgu termiskās izplešanās koeficientu dēļ. Augsti porainas Al_2O_3 keramikas stiprību var uzlabot, paraugus pārklājot ar tetraetilortosilikātu (TEOS) un atkārtoti apdedzinot [181]. Šajā gadījumā Al_2O_3 matricu stiprina ar TEOS palīdzību uzneests SiO_2 slānis. Paraugam ar porainību 72.3 % un spiedes stiprību 3.8 MPa pēc apstrādes ar TEOS un apdedzināšanas 1400°C temperatūrā porainība samazinājās līdz 65.5 %, bet spiedes stiprība pieauga līdz 10.2 MPa.

Atbilstoši izvēlēta termiskās apstrādes metode var uzlabot saķepšanas intensitāti, veicinot kakliņu augšanu starp graudiem, tādējādi uzlabojot arī mehānisko izturību. Piemēram, izgatavojot porainus Al_2O_3 un Al_2O_3 -SiC nanokompozītus, labāki mehāniskie rādītāji iegūti ar pulsējošās elektriskās strāvas saķepināšanas (*pulse electric current sintering*) metodi, salīdzinot ar karstās presēšanas metodi [182].

Ruans (*Ruan*) un līdzstrādnieki pētījuši mikroizmēra SiO_2 pulvera piedevas ietekmi uz blīvas Al_2O_3 -mullīta keramikas īpašībām [73]. Pētīto materiālu pamatsastāvā izmantots kārtainais Al_2O_3 plāksnīšveida kristālu formā (*tabula alumina*), no kausējuma iegūts mullīts (*fused mullite*) un baltais māls. SiO_2 piedeva tika pievienota 0, 0.25, 0.5, 0.75 un 1 masas % daudzumā. Pētnieki konstatēja, ka SiO_2 piedeva nedaudz samazina tilpuma masu un lineārā sarukuma ātrumu (*linear shrinkage rate*), bet palielina šķietamo porainību. Tilpuma masas samazinājumu autori skaidro ar 7-8 % tilpuma pieaugumu mullīta veidošanās dēļ. Nedaudz samazinājās ar mikroizmēra SiO_2 pulveri modificētu paraugu stiprība (attiecīgi 14 MPa un 12 MPa nemodificētam un modificētam materiālam).

Blīvas Al_2O_3 -mullīta kompozītkeramikas (Al_2O_3 un mullīta attiecība ir ~3:1) trīspunktu lieces stiprība pieaug, pievienojot sastāvam 20 % cirkona, kas notiek uz drumstalas sablīvēšanās rēķina [84].

Zhang un līdzstrādnieki ir pētījuši smalkgraudainu intragranulāru Al_2O_3 -mullīta kompozītu mehāniskās īpašības. Pētnieki savā darbā ir salīdzinājuši spriegumu stāvokļus un lūzuma mehānismus monolītā Al_2O_3 un Al_2O_3 -mullīta kompozītkeramikā ar dažādu mullīta

saturu. Viņi aprakstījuši sakarības starp matricas mikrostruktūru, mullīta saturu, mullīta sadalījumu, matricas mikrosprigumiem un transgranulāras plaisāšanas procentuālo īpatsvaru [183]. Mehānisko īpašību uzlabojuma pamatā šajā gadījumā ir īpašais abu fāžu izvietojums un atšķirīgie termiskās izplešanās koeficienti, kas matricā rada mikrosprigumus. Šie mikrosprigumi ietekmē plaisāšanas mehānisma pāreju no intergranulāra uz transgranulāru. Pētījumā konstatēts, ka šādu kompozītu gadījumā ir noteikts mullīta fāzes optimums (konkrētajā gadījumā tie bija 3.5 tilpuma %), kurš nodrošina maksimālu lieces stiprību. Turpinot palielināt mullīta saturu kompozītmateriālā, lieces stiprība samazinājās.

Liels izaicinājums ir veidot materiālus ar lielu vaļējo porainību un apmierinošu mehānisko stiprību. *Kamitani* un līdzstrādnieki ar suspensijas liešanu (*slip casting*), izmantojot dažāda diametra polimetilmetaakrilāta (PMMA) mikrolodītes kā poras veidojošo materiālu, pētījuši PMMA izmēra un daudzuma ietekmi uz vaļējo porainību un spiedes stiprību. Viņi izvērtējuši arī MgO un SiC kā saķepināšanu veicinošu piedevu ietekmi. Optimālākais rezultāts (vaļējā porainība 62 % un spiedes stiprība 147.6 MPa cilindriskiem paraugiem ar diametru 4.4 mm un augstumu 10 mm) iegūts, kā saķepšanu veicinošu piedevu izmantojot SiC [184]. MgO piedeva palielina spiedes stiprību, bet samazina vaļējo porainību, salīdzinot ar nemodificētiem paraugiem, kā arī spiedes stiprība ir mazāka nekā ar SiC modificētajiem paraugiem. Šiem materiāliem porainību un mehāniskās īpašības iespējams regulēt, mainot lodīšu daudzumu suspensijā un to izmēru. Vidējais izmantotā Al_2O_3 daļiņu izmērs bija 0.1 μm .

Mikroheterogenitāšu (ieslēgumi, plaisas, poras u.c.) ģeometrisku aspektu ietekmes uz materiālu īpašībām teorētiskās studijas ir parādījušas, ka poru formas un neviendabību sadalījuma anizotropija var radīt mehānisko un fizikālo īpašību anizotropiju. Ir pētītas poru formas un orientācijas ietekme uz porainu materiālu mehāniskajām un termiskajām īpašībām. Pētījumi gāzbetonu jomā rāda, ka elipsoidāli orientētu poru veidošanās gāzbetona uzpūšanās laikā šādos gāzbetonos rada mehānisko un termisko īpašību anizotropiju. Kad eliptiskas poras ir sagrupētas paralēli, maksimālā stiprība ir perpendikulāra minimālās siltumvadītspējas virzienam. Šāda īpašība var būt noderīga vertikālu strukturālo elementu termomehānisko īpašību optimizēšanai. Šādi konstrukciju elementi ir pakļauti vertikālām slodzēm un horizontāliem temperatūras gradientiem [185].

1.5.2. Porainas Al_2O_3 un Al_2O_3 -mullīta keramikas siltumvadītspēja

Viens no svarīgiem materiālu raksturojošiem parametriem ir tā siltumvadītspēja. Dažu keramikas grupu un citu materiālu siltumvadītspēju diapazoni parādīti 1.12. attēlā, bet atsevišķu siltumizolējošu keramikas materiālu siltumvadītspēja atspoguļota Mīthema (*Meetham*) [186]

izveidotajā diagrammā 1.13. attēlā. Vispārīgā gadījumā keramikas materiāli ir ar salīdzinoši mazu siltumvadītspēju, taču eksistē arī izņēmumi, piemēram, alumīnija nitrīds (AlN) un berilija oksīds (BeO) [187]. Īpaši svarīgs šis raksturlielums ir siltumizolējošai keramikai.

Polikristāliska materiāla siltumvadītspēja ir atkarīga no trīs galvenajiem faktoriem: cietās fāzes individuālās siltumvadītspējas (*intrinsic thermal conductivity*), termiskās pretestības graudu robežvirsmu dēļ un poru klātbūtnes materiālā [188].

Ugunsizturīgajiem materiāliem nozīmīgi ir četri siltuma pārnese veidi: molekulārā vai impulsa (*momentum*) pārnese, fononu vai termoelektriskās režģa vibrācijas, elektronu pārnese un fotonu vai elektromagnētisko viļņu pārnese. Polikristāliskos dielektriķos ir novērojama siltuma pārnese divos vai trijos veidos. Pamata siltuma pārnese veids zemākās temperatūrās (<2000°C) dielektriskā polikristāliskā keramikā ir fononu vai elastīgo viļņu pārnese [189]. Vispārīgs vienādojums šāda tipa pārnesei ir sekojošs:

$$\lambda = \frac{1}{3} cul \quad (1.8),$$

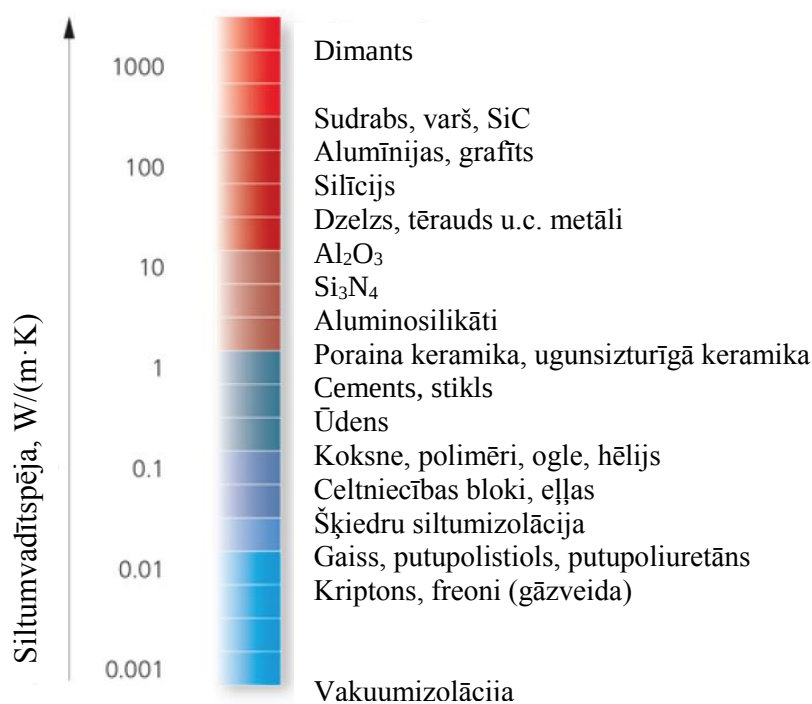
kur λ – siltumvadītspēja fononu vai elastīgo viļņu pārnesei ceļā;

u – pārnese ātrums;

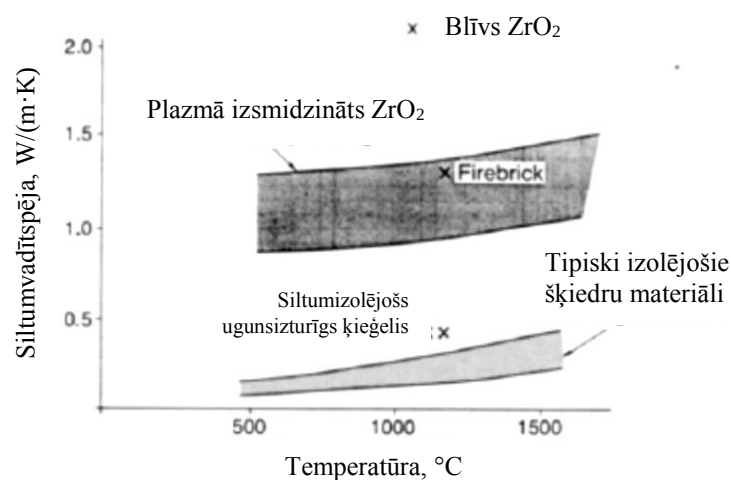
c – īpatnējā siltumietilpība;

l – vidējais brīvā ceļa garums.

Virs Debaja temperatūras pārnese ātrums u un īpatnējā siltumietilpība c materiālam mainās ļoti maz, tāpēc siltumvadītspējas izmaiņa ar temperatūru pēc šī mehānisma notiek fononu vidējā brīvā ceļa garuma (*mean free path*) l izmaiņas rezultātā termiskās izkliedes procesos. Polikristāliskos dielektriķos brīvā ceļa garums ar temperatūru mainās eksponenciāli. Keramikas materiālu siltumvadītspējas-temperatūras līknēm ir minimums (arī gadījumos, kad nav novērojama reradiācija (*reradiation*) – starojums, kurš veidojas primārā starojuma absorbcijas rezultātā) [189].



1.12. att. Dažādu materiālu un gāzu siltumvadītspējas diapazoni [190]



1.13. att. Dažu siltumizolējošu keramikas materiālu siltumvadītspēja [186]

Siltumvadītspējas pieaugums augstās temperatūrās siltuma starojuma dēļ keramikā ar lielām porām ir straujāks nekā keramikā ar mazām porām [191].

Apjomīgus dažāda sastāva keramikas īpašību (tajā skaitā siltumvadītspējas) pētījumus veicis Viljams Deivids Kingerijs (*William David Kingery*) pagājušā gadsimta piecdesmitajos gados, apskatot gan vienfāzes, gan vairākfāžu sistēmas, kā arī izvērtējot un matemātiski aprakstot sastāva, mikrostruktūras, porainības un temperatūras ietekmi [192–195].

Smits (*Smith*) un līdzstrādnieki ir pētījuši graudu robežvirsmu ietekmi uz Al_2O_3 keramikas termisko pretestību, analizējot keramiku ar atšķirīgiem graudu izmēriem un porainību [196]. Palielinot porainību, termiskā pretestība palielinās.

Ja vienkomponta sistēmai pievieno otru komponentu, tad šī otra komponenta ietekme uz siltumvadītspēju būs atkarīga no tā, kādas ķīmiskas un fizikālas izmaiņas notiek materiālā. Ja, pievienojot otru komponentu, veidojas jauna fāze, tad tās ietekme uz siltumvadītspēju ir atkarīga no jaunās fāzes relatīvās siltumvadītspējas un tās sadalījuma pamatmatricā [194].

Ja fāze ar mazu siltumvadītspēju (piemēram, porās esošā gāze) ir izkliedēta nepārtrauktā cietajā fāzē, porainā materiāla siltumvadītspēja ar pamatfāzes siltumvadītspēju apmierinošā tuvinājumā ir izsakāma ar vienādojumu (1.9) [194]:

$$\lambda_{\text{izmērītais}} = \lambda_{\text{pamatfāze}} (1-P), \quad (1.9)$$

kur λ – siltumvadītspēja;

P – poru tilpumsdaļa.

Daudzfāžu keramikas siltumvadītspēju iespējams prognozēt, ja ir zināma katras individuālās fāzes siltumvadītspēja, katras fāzes daudzums un šo fāžu sadalījums [194].

Virkne pētījumu ir veltīti tādu matemātisku modeļu meklējumiem, kas ļautu prognozēt dažādu keramikas materiālu siltumvadītspēju atkarībā no dažādiem faktoriem, piemēram, porainības [141,197,198], vai temperatūras [192]. Atsevišķi pētījumi ir veltīti t.s. šūnu un putu keramikas siltumvadītspējas prognozēšanai, jo šī keramikas klase izceļas ar lielu poru tilpumu (porainību) attiecībā pret cieto fāzi [199–201].

Blīvas Al_2O_3 keramikas siltumvadītspēja ir salīdzinoši augsta – ap 30 W/(m·K) [202] (atkarībā no mikrostruktūras – graudu izmērs, poru klātbūtne u.c.). Tā kā Al_2O_3 ir tehniski nozīmīgs materiāls savas ķīmiskās un termiskās izturības dēļ, zinātnieki ir veikuši virkni pētījumu, kas veltīti tādas Al_2O_3 keramikas iegūšanai, kura būtu ar zemu siltumvadītspēju. Līdz šim vienīgais zināmais veids, kā to panākt, ir porainu struktūru veidošana, izmantojot dažādas keramikas formēšanas un sintēzes tehnoloģijas, no kurām dažas ir apskatītas 1.2. nodaļā par porainas keramikas iegūšanas metodēm.

Vieglās korunda keramikas siltumvadītspējas atkarību no porainības ir pētījuši Skidans (*Skidan*) un Borisovs (*Borisov*) [203]. Viņi pētīja vieglos korunda siltumizolācijas materiālus ar porainību diapazonā no 79 līdz 93 %. Pētnieki konstatēja, ka Al_2O_3 keramikai ar dažādu porainību absolūtā siltumvadītspējas vērtība atšķiras taču tās atkarība no temperatūras ir līdzīga – sākotnēji, palielinoties vides temperatūrai, tā samazinās, bet, sasniedzot noteiktu temperatūru, tā sāk palielināties jo palielinās siltuma pārnese īpatsvars siltuma starojuma veidā.

Porainas keramikas (tajā skaitā Al_2O_3 un Al_2O_3 -mullīta keramikas) siltumvadītspēju ievērojami ietekmē tās mikrostruktūra, porainība, poru forma, orientācija un poru izmēru sadalījums. Šos parametrus var regulēt, izvēloties atbilstošu materiāla formēšanas un sintēzes tehnoloģiju [204]. Daži piemēri parādīti 1.1. tabulā.

Analizējot literatūrā pieejamo informāciju, jāsecina, ka salīdzinoši maz publikāciju veltītas porainas korunda-mullīta keramikas siltumvadītspējas pētījumiem. Blīvas Al_2O_3 -mullīta sistēmas keramikas siltumvadītspēju pagājušā gadsimta piecdesmitajos gados pētījis Kingerijs (*Kingery*) [194]. Viņš analizēja siltumvadītspējas izmaiņu, mainot Al_2O_3 un mullīta daudzumu attiecību. Tika sagatavota paraugu sērija, kura saturēja 10, 25, 50, 74 un 90 masas % mullīta ar kopējo porainību attiecīgi 17.5, 17.4, 23.8, 29.3 un 25.3%. Paraugu apdedzināšanas temperatūra bija 1750°C . Pēc iegūtajiem datiem aprēķinot siltumvadītspēju materiālam ar 0% porainību pēc vienādojuma (1.9), tika konstatēts, ka sastāviem ar mullīta daudzumu līdz ~90 masas %, siltumvadītspēja bija ievērojami mazāka nekā tīrai korunda keramikai. Turpinot mullīta daudzumu palielināt, tā nedaudz pieauga. Kingerijs secināja, ka kompozītu siltumvadītspēja ir zemāka nekā tīras Al_2O_3 vai mullīta keramikas siltumvadītspēja. Kā iespējamākais cēlonis šai īpatnībai viņš minēja plaisu veidošanos starp graudu robežvirsmām iekšēju spriegumu dēļ. Šie spriegumi veidojas tādēļ, ka Al_2O_3 un mullīta termiskās izplešanās koeficienti ir pietiekami atšķirīgi. Šī iemesla dēļ Al_2O_3 un mullīta kompozītkeramikas siltumvadītspēja lielā mērā ir atkarīga no materiāla sagatavošanas „vēstures”. Tomēr nav izslēgts arī cieto šķīdumu veidošanās ieguldījums siltumvadītspējas samazināšanā.

Porainas Al_2O_3 keramikas siltumvadītspēja atkarībā no iegūšanas metodes

Iegūšanas metode	Porainība, %	Apdedzināšanas temperatūra, °C	Siltumvadītspēja istabas temperatūrā, $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$	Noteikšanas metode	d_{50} , μm
Kokvilnas šķiedras piesūcināšana ar prekursora šķīdumu [38]	40.7 (nav informācijas)	1600	1.63	Lāzerimpulsa (<i>Laser flash</i>) metode	Prekursors – $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Suspensijas uzputošana [203]	79-93 (Arhimeda princips)	1600	0.3-1.0	Nestacionārā uzkarsējamās stieples metode (<i>Nonstationary hot-wire method</i>)	Nav datu ⁴
Polimēra daļiņu izdedzināšana [205]	40-75 (Arhimeda princips)	1400	0.8-9	Lāzerimpulsa metode	0.5
Cietes daļiņu izdedzināšana [141]	6.0-46.5 (Arhimeda princips)	1570	~7-29	Lāzerimpulsa metode	0.8
Suspensijas gelēšana un uzputošana [206]	90-97.5 (nav informācijas)	1500	0.1-0.4	Uzkarsējamās stieples metode	0.3
Diskveida Al_2O_3 (<i>Al₂O₃ platelets</i>) graudu daļēja saķepināšana [181]	72.3 (nav informācijas)	1400	0.8	Lāzerimpulsa metode	4.6 (graudu platuma un augstuma attiecība 15-20)
Diskveida Al_2O_3 graudu daļēja saķepināšana un apstrāde ar TEOS [181]	65.5 (nav informācijas)	1400 ⁵	1.2	Lāzerimpulsa metode	4.6 (graudu platuma un augstuma attiecība 15-20)
Tiešā uzputošana, putas stabilizējot ar Al_2O_3 graudiem [207]	~80 (ģeometriskie mērījumi)	1585	3.3	Lāzerimpulsa metode	0.41

⁴ Graudu izmērs apdedzinātā materiālā – 5-10 μm un 20-30 μm .⁵ Pirmreizējās un otrreizējās termiskās apstrādes temperatūras bija vienādas.

1.5.3. Alumīnija oksīda un tās kompozītceramikas termiskā trieciena izturība

Stiprības samazināšanās un bojājumu pakāpe keramikas materiāliem, kuri pakļauti videi ar ievērojamām temperatūras svārstībām vai temperatūras gradientam, ir divi galvenie faktori, kas nosaka tās ilgmūžību un atbilstību ekspluatācijas prasībām. Izgatavošanas tehnoloģija un mikrostrukturā modelēšana ir nozīmīgi elementi keramikas termiskā trieciena izturības (TTI) uzlabošanā [208]. Svarīgi mainīgie, kas ietekmē materiālu TTI, ir to stiprība, plaisu izveidošana nepieciešamā enerģija, elastības (Junga) modulis, termiskā izplešanās, siltumvadītspēja, blīvums, lūzuma stingrība, parauga izmērs un ģeometrija [209–211]. Jāņem vērā arī tas, kā katrā konkrētajā materiālā izplatās plaisas.

TTI novērtēšanai ir divas pieejas:

- 1) novērtējot materiāla noturību pret termiskajiem spriegumiem;
- 2) novērtējot termiskā trieciena radītos bojājumus [137, 212].

Pirmā pieeja novērtē minimālo termiskā sprieguma lielumu, kas nepieciešams, lai rastos plaisa, bet otra novērtē, kāda iespējamība ir tālākiem bojājumiem, ko rada termiskais trieciens [137]. TTI var novērtēt salīdzinošā veidā, nosakot, kā pēc termiskajiem cikliem mainās kāds parametrs, ko ietekmē termisko spriegumu rezultātā radušās plaisas, piemēram, elastības modulis, lieces stiprība [140]. Lai novērtētu materiālu reakciju uz termisko triecienu, ir ieviesti termiskā trieciena parametri jeb t.s. R parametri [212, 213]. Pazīstamākie ir divi parametri – R' un R'''' . Parametrs R' definē kritisko temperatūru starpību ΔT_c , pie kuras uz izstrādājuma virsmas rodas stiepes spriegumi, kas ir vienādi ar lūzuma spriegumu (*fracture stress*) σ_f [213]:

$$R' = \Delta T_c = \frac{\sigma(1-\nu)}{E\alpha} \lambda, \quad (1.10)$$

kur ν – Puasona koeficients (aksiālās un šķērsvirziena deformācijas attiecība);

λ – siltumvadītspēja;

E – elastības modulis;

σ – sagrūšanas spriegums;

α – lineārās izplešanās termiskais koeficients.

Šis parametrs ir piemērots tāda materiāla TTI novērtēšanai, kurā nav pieļaujama plaisu veidošanās strauju temperatūras svārstību rezultātā [213]. Jo lielāka R' vērtība, jo lielāka materiāla pretestība plaisu veidošanās procesam termiskā trieciena ietekmē un tas spēs izturēt lielākas temperatūru svārstības. Blīvos vienfāzes keramikas materiālos šo parametru ir grūti palielināt, jo lineārās izplešanās termiskais koeficients α nemainīga sastāva gadījumā ir praktiski konstants, bet iespējamie elastības moduļa E samazināšanas veidi, piemēram, porainības palielināšana vai mikroplaisu daudzuma palielināšana, parasti saistās ar stiprības σ un siltumvadītspējas λ samazināšanos. Divfāzu materiāliem būs labāka termiskā trieciena

izturība attiecībā uz kritisko temperatūru starpību ΔT_c , ja otrai fāzei būs zemāks $E\cdot\alpha$ lielums un/vai labāka siltumvadītspēja nekā matricai. Stiprību var saglabāt optimālu, koriģējot izejvielu daļiņu sadalījumu, vai pat uzlabot, ja sekundārā fāze palīdz uzlabot lūzuma stigrību [214]. Salīdzinājumam 1.2. tabulā parādīti kritiskie temperatūras intervāli dažādiem keramikas materiāliem.

1.2. tabula

Termiskā noguruma pretestība dažādiem keramikas materiāliem [215]

Materiāls	ΔT, °K
Stabilizēts ZrO_2	80
Al_2O_3 , 99%	100
Saķepināts SiC	215
Reakcijā saķepināts Si_3N_4	250
Saķepināts Si_3N_4	625

Hahn un *Lee* savā darbā konstatējuši, ka blīvai polikristāliskai Al_2O_3 keramikai kritisko termisko spriegumu no ārējās vides faktoriem visvairāk ietekmē kritiskais dzesēšanas ātrums [216].

Gadījumā, ja plaisu veidošanās materiālā TTI ietekmē ir neizbēgama (piemēram, ļoti krasas temperatūras maiņas rezultātā), var izmantot parametru R'''' . Parametrs R'''' raksturo materiāla noturību pret sagrūšanu pēc termiskā trieciena ($\Delta T > \Delta T_c$) [164, 213]:

$$R'''' = \frac{K_{Ic}^2}{\sigma^2(1-\nu)}, \quad (1.11)$$

kur ν – Puasona koeficients;

σ – sagrūšanas spriegums;

K_{Ic} – lūzuma stigrība.

Termiskajam triecienam var būt dažāda intensitāte, kuru novērtē ar Bio kritēriju (*Biot number*). Bio kritēriju aprēķina pēc vienādojuma $\beta = bh/\lambda$, kur b – parauga biezums, h – virsmas siltuma pārneses koeficients (*surface heat transfer coefficient*), λ – materiāla siltumvadītspēja [217].

Atkarībā no ekspluatācijas apstākļiem, jāizvēlas atšķirīgas materiāla izvēles/modelēšanas stratēģijas. Ja materiāls tiek pakļauts nelielam termiskajam triecienam, tad jāizvēlas vai jāsintezē materiāls, kas ir noturīgs pret plaisu rašanos (augsta stiprība un siltumvadītspēja, bet zema termiskā izplešanās, elastības modulis un Puasona koeficients). Ja materiāls jāpakļauj ievērojamam termiskajam triecienam, kura gadījumā pat vislabākajā materiālā vienmēr radīsies plaisas, priekšroka jādod materiālam, kurā maksimāli samazināta

iespēja plaisām izplatīties [208]. Tā kā visbiežāk keramikas materiālos plaisas termiskā trieciena rezultātā rodas visnotaļ viegli, izdevīgi ir modelēt materiālu, kas ir noturīgs pret plaisu izplatīšanos, regulējot mikrostrukturālus parametrus, piemēram, porainību un plaisu izplatīšanos ierobežojošos mehānismus (plaisu izplatīšanos ierobežojošie mehānismi sīkāk tika apskatīti 1.5.1. nodaļā 34. lpp.) [84].

Al_2O_3 keramika un tās kompozīti to mehānisko un termisko īpašību dēļ ir tehnikā ārkārtīgi plaši izmantoti, tādēļ liels pētījumu skaits ir veltīts šo materiālu termiskā TTI novērtēšanai un uzlabošanai.

Al_2O_3 termomehāniskās īpašības ietekmē tās mikrostruktūra. Blīvā Al_2O_3 keramikā, palielinot sākotnējo graudu izmēru, samazinās mehāniskā izturība, bet palielinās TTI un samazinās plaisu garums [208].

Viens no veidiem, kā uzlabot Al_2O_3 keramikas TTI, ir rupjgraudaināka Al_2O_3 izmantošana [208, 210].

Belghalems (*Belghalem*) un līdzstrādnieki ir pētījuši, kā blīvas Al_2O_3 keramikas TTI ietekmē saķepināšanas metode un tās svarīgākie parametri (apdedzināšanas temperatūra, izturēšanas laiks maksimālajā apdedzināšanas temperatūrā un spiediens), savā starpā salīdzinot TTI mikrostrukturētai no Al_2O_3 nanopulvera sintezētai keramikai, kas saķepināta tradicionālā veidā krāsnī un izmantojot dzirkstelizlādes plazmas saķepināšanu (*spark plasma sintering*) [218]. Tā kā ar abām metodēm iegūto materiālu mikrostruktūra bija līdzīga, lielas atšķirības to TTI netika novērotas.

Al_2O_3 keramikas TTI var uzlabot, veidojot kompozītmateriālus, piemēram, Al_2O_3 keramiku modificējot ar nanoizmēra ZrO_2 [219], MgO [56]. Pievienojot Al_2O_3 pulverim 0.2% MgO , iegūtā keramika ir ar uzlabotu TTI, jo veidojas viegli kūstoši špineļi, kas kavē plaisu augšanu [56]. Literatūrā pieejamas ziņas, ka blīvas Al_2O_3 keramikas TTI paaugstina adatveida mullīta kristālu klātbūtne [83], alumīnija nitrīda [214], metāla (piemēram, dzelzs [164], vara [220] vai molibdēna [221]), volframa karbīda [222] un titāna karbīda [223] daļiņu iekļaušana Al_2O_3 matricā. Visbiežāk šajā gadījumā TTI palielinās uz lūzuma stigrības rēķina, jo Al_2O_3 matricā iesaistītās daļiņas kavē plaisu izplatīšanos. Bet, kā jau iepriekš minēts, porainā Al_2O_3 keramikā iesaistīt daļiņas, kam ir tendence oksidēties, ir problemātiski, jo jāizmanto apdedzināšana inertā atmosfērā. Arī blīvo keramiku, kas modificēta ar šādām daļiņām, visbiežāk apdedzina inertā, piemēram, slāpekļa, atmosfērā. Blīvas Al_2O_3 -mullīta kompozītceramikas (Al_2O_3 un mullīta attiecība ir ~3:1) TTI var uzlabot, pievienojot sastāvam 20 % cirkona, jo šāds kompozītmateriāls ir ar uzlabotu lūzuma stigrību [84].

Veidojot Al_2O_3 un mullīta kompozītceramiku, tās TTI, salīdzinot ar tīras Al_2O_3 keramikas TTI, var palielināt, jo, saskaņā ar Haselmana ieviesto R kritēriju [213], samazinās kompozīta elastības (Junga) modulis E un siltumvadītspēja λ [80].

Modificējot blīvu Al_2O_3 -mullīta keramiku ar SiO_2 mikrozmēra daļiņu piedevu daudzumā līdz 1 masas %, Ruanam (*Ruan*) ar kolēģiem izdevās uzlabot tās TTI. Šajā gadījumā TTI palielinājums tika skaidrots ar to, ka SiO_2 samazināja stiklveida fāzes klātbūtni un palielināja mullīta fāzes daudzumu, kam piemīt laba TTI. Kā vēl viens iespējams TTI uzlabojuma iemesls minēts arī mikroplaisu veidošanās SiO_2 reakcijas laikā ar Al_2O_3 . Šīs mikroplaisas novērš vai palēnina plaisu izplatīšanos termisko svārstību laikā [73].

Endrjūss (*Andrews*) un līdzstrādnieki, analizējot vairākus rūpniecībā izmantotus Al_2O_3 ugunsizturīgos materiālus ar dažādu oksīdu piemaisījumu saturu (Al_2O_3 saturs robežās no 93.7 līdz 43.8 %, SiO_2 saturs no 5.2 līdz 52.0 %, Fe_2O_3 saturs 0.1-1.4 %, CaO – 0.2-0.4 %, MgO – 0.1 – 0.2 %), konstatēja, ka to TTI samazinās, palielinoties piemaisījumu daudzumam [224].

Pētījumā par ZTA keramiku ar 6-50 % porainību konstatēts, ka tās TTI palielinās, palielinoties porainībai. Autori uzskata, ka TTI uzlabojumi drīzāk var tikt attiecināti uz porām, kuras atbrīvo termiskā trieciena laikā radušos spriegumus un efektīvi ierobežo mikroplaisu izplatīšanos, nevis uz ZrO_2 fāžu transformāciju [137]. Arī korunda-mullīta keramikas TTI var palielināt, palielinot porainību [225]. Porainības palielināšana, samazinot apdedzināšanas temperatūru, uzlabojusi arī ar 0.2% MgO leģētas blīvas $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ keramikas TTI [56].

Porainības ietekmi uz TTI var novērtēt, nosakot tās ietekmi uz parametriem, kurus izmanto R parametru noteikšanā (sk. vienādojumus (1.10) un (1.11)). Poru klātbūtnes radīto mikromehānisko spriegumu σ_m lielums ir funkcija no tukšumu (poru) izmēriem un formas. Šos spriegumus var izteikt ar vienādojumu (1.12) [141]:

$$\sigma_m = k' \alpha E \tau, \quad (1.12)$$

kur, k' – konstante, kas ir atkarīga no dobuma formas un Puasona koeficienta; cilindriskai porai,

kas orientēta perpendikulāri siltuma plūsmas virzienam, $k = 1$;

α – lineārās izplešanās termiskais koeficients;

E – elastības modulis;

τ – temperatūras gradients;

a – tukšuma (poras) izmērs (piemēram, rādiuss cilindriskam vai sfēriskam dobumam).

Mikrostrukturālā līmenī spriegumu sadalījums materiālā, kas atkarīgs no termiskā sprieguma rašanās apstākļiem, var ievērojami atšķirties no spriegumu sadalījuma materiālā, kas pakļauts mehāniskai slodzei. Porainu trauslu cietu vielu sagrūšana ir saistīta ar samazinātu drumstalas šķērsriezuma laukumu attiecībā pret kopējo parauga šķērsriezuma laukumu

(salīdzinot ar blīvu materiālu) un ar poru izmēru un spriegumu sadalījumu poru sienīnās. Nav sagaidāms, ka stiprība, ko novēro, mehāniski noslogojot materiālu, precīzi raksturo stiprības tendences termiskā sprieguma apstākļos. Tas pats attiecas arī uz materiālu, kurā eksistē vairākas fāzes, kam ir atšķirīgs termiskās izplešanās koeficients [140].

Potenciāla priekšrocība apstāklim, ka plaisas ierosina mikromehāniski spriegumi, ir tāda, ka plaisas var rasties pie vairākām porām. Tas nozīmē, ka radīsies liels skaits plaisiņu, kas ierobežos katras atsevišķās plaisas garumu. Līdz ar to bojājuma pakāpe tiek samazināta un ir iespējams izvairīties no pilnīgas materiāla sagrūšanas [140]. Ar šo pieņēmumu saskan rezultāti, ko savā publikācijā apraksta *Liya Shen* un līdzstrādnieki. Paaugstinot porainību ar ZrO_2 modificētai Al_2O_3 keramikai, materiāla TTI pieaug [137]. Turpretī pretēji rezultāti iegūti Hondas un līdzstrādnieku darbā, kur autori, pētot porainības ietekmi uz smalkporainas kapilāru tipa Al_2O_3 keramikas (vidējais poru izmērs $\sim 100-250$ nm, porainība $\sim 25-55$ %) TTI, konstatēja, ka TTI samazinājās, palielinoties porainībai [226].

Dorey un līdzstrādnieki, salīdzinot plaisu izplatīšanos pēc termiskā trieciena ($\Delta T = 200^\circ C$) Al_2O_3 keramikas paraugos ar homogēnu un nehomogēnu poru izvietojumu (poru tilpumdaļa līdz 0.12), izvirzījuši pieņēmumu, ka nehomogēni izkārtotas poras (ar t.s. poru grupēšanos (*clustering*)) TTI saskaņā ar kritērija R'''' vienādojumu (1.11) varētu palielināt vairāk nekā homogēni izkārtotas poras, jo nehomogēnie paraugi ir ar lielāku pretestību plaisu izplatībai pēc termiskā trieciena [147].

1.6. Literatūras apskata kopsavilkums

Pateicoties porainas keramikas unikālajām izmantošanas iespējām, literatūrā atrodama plaša informācija par dažādām tās iegūšanas metodēm. Poru veidošanas metode izvēle ir galvenais veids, kā iegūt vēlamu poru izmēru, izmēru sadalījumu, formu un orientāciju, kas nosaka materiāla tālākās izmantošanas iespējas. Īpaša loma šajā materiālu klasē ir porainai Al_2O_3 un tās kompozītkeramikai, jo tā izceļas ar labu termisko un ķīmisko izturību. Mainot porainās Al_2O_3 keramikas un tās kompozītu iegūšanas metodes, fāžu sastāvu, granulometrisko sastāvu u.c. materiālu īpašības ietekmējošos faktorus, iespējams iegūt keramiku ar dažādu mikrostruktūru, mehāniskajām un termiskajām īpašībām, kas savukārt paver iespējas šos materiālus izmantot ļoti dažādās sfērās, piemēram, kā siltumizolējošus materiālus, keramikas filtrus, membrānas vai katalizatoru nesējus. Liels ir pētījumu skaits par porainas keramikas veidošanas tehnoloģiju ietekmi uz gala materiāla īpašībām – termiskajām, mehāniskajām un termomehāniskajām.

Lai gan Al_2O_3 keramika un Al_2O_3 -mullīta kompozītkeramika ir jau sen zināmi materiāli, vēl joprojām tiek publicēti pētījumi par šo keramiku, jo arvien attīstās gan materiālu un izejvielu iegūšanas tehnoloģijas, gan pētīšanas iespējas. Turklāt Al_2O_3 - SiO_2 sistēma, kas ir pētīta jau kopš pagājušā gadsimta divdesmitajiem gadiem un ir ļoti svarīga ugunsizturīgo materiālu tehnoloģijā, arī mūsdienās raisa pētnieku interesi, jo mullīta veidošanās procesi joprojām nav pilnībā izprasti. Tā kā korunda ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) un mullīta termiskās izplešanās koeficienti ir salīdzinoši atšķirīgi un mullīta veidošanos ietekmē izmantotās izejvielas, šajā sistēmā iegūto materiālu īpašības ir ļoti atkarīgas no to sintēzes „vēstures” – izejvielām, produkta formēšanas un termiskās apstrādes režīma. Visvairāk publikāciju veltītas korunda-mullīta keramikas TTI, jo korunda-mullīta kompozītiem piemīt labāka TTI nekā tīrai Al_2O_3 keramikai. Salīdzinoši nedaudz ir pētījumi, kas veltīti mullīta un to veidojošo izejvielu ietekmei uz porainas Al_2O_3 bāzes veidotas keramikas mehāniskajām īpašībām.

Īpaša niša Al_2O_3 kompozītmateriālu grupā ir ZTA keramikai, kas citu materiālu vidū izceļas ar augstu lūzuma stigrību (pretestību traukslībai sagrūšanai, plaisām strauji izplatoties materiālā). Ir arī atsevišķi pētījumi par porainu ZTA keramiku. Šāda keramika nav sevišķi piemērota izmantošanai augsttemperatūras apstākļos ZrO_2 fāžu pārejas dēļ.

Tā kā porainas keramikas būtiskākais trūkums ir tās zemā mehāniskā stiprība, salīdzinot ar blīvu keramiku, ļoti liels publikāciju skaits veltīts porainas keramikas mehānisko īpašību (stiprības un lūzuma stigrības) uzlabošanai, izmantojot gan dažādas veidošanas un gatavā materiāla apstrādes tehnoloģijas, gan izejvielas. Arvien pieaugoša loma materiālu stiprības uzlabošanā ir nanotehnoloģijām (gan izejvielu sintēzē, gan materiālu izveidē). Pagaidām gan tās visvairāk pielieto blīviem keramikas izstrādājumiem.

Atsevišķs pētījumu virziens ir tādu matemātisku modeļu meklējumi, kas apraksta porainas keramikas īpašību atkarību no porainības un citiem ar poru struktūru saistītiem raksturlielumiem. Lai gan literatūrā šajā jomā ir atrodami darbi jau no pagājušā gadsimta vidus, vēl mūsdienās zinātnieki nodarbojas ar šiem jautājumiem. Īpaša uzmanība tiek pievērsta nanostrukturētiem materiāliem un to īpašībām.

Pēdējos gados, pateicoties siltumvadītspējas noteikšanas metožu pilnveidei, parādās arvien vairāk pētījumu, kas veltīti ar dažādām poru veidošanas metodēm sintezētas porainas Al_2O_3 keramikas siltumvadītspējas noteikšanai.

Promocijas darbā izmantotā porainas Al_2O_3 un Al_2O_3 -mullīta keramikas iegūšanas tehnoloģija, kā poras veidojošo aģentu izmantojot alumīnija pastu vai pulveri, ir salīdzinoši maz pētīta. Analizējot pieejamos literatūras avotus, var secināt, ka līdz šim nav veikts vienots pētījums par atšķirīga ķīmiskā sastāva un dispersitātes mullītu veidojošu piedevu ietekmi uz

porainas Al_2O_3 -mullīta keramikas īpašībām (stiprību, siltumvadītspēju un TTI). Literatūrā ir salīdzinoši maz datu par porainas Al_2O_3 -mullīta keramikas siltumvadītspēju, turklāt līdz šim nav pētīta ar ķīmiskas uzputošanas metodi iegūtas porainas Al_2O_3 un Al_2O_3 -mullīta keramikas siltumvadītspēja. Publikācijās ir maz informācijas par relatīvi vienkārši un ātri sintezējamu poru keramiku, jo visbiežāk piedāvātās sintēzes metodes ir laiktietilpīgas, ļauj iegūt neliela izmēra paraugus vai/un nereti arī ir ļoti dārgas. Spriežot pēc pieejamajiem literatūras datiem, līdz šim nav īstenoti pētījumi par korunda-mullīta kompozītmateriālu veidošanu rupjgraudaina ($>50\ \mu\text{m}$) un smalkgraudaina ($<5\ \mu\text{m}$) Al_2O_3 matricā, izmantojot mullītu veidojošas piedevas, kas savā starpā atšķiras ar dispersitāti un ķīmisko sastāvu.

2. METODIKA

2.1. Izejvielu raksturojums

Materiālu galvenie komponenti ir Vācijas uzņēmuma „Nabaltec” ražotie γ - Al_2O_3 (*Nabalox NO 201*, $d_{50} = 80 \text{ }\mu\text{m}$) un α - Al_2O_3 (*Nabalox NO 325*, $d_{50} = 3 \text{ }\mu\text{m}$). γ - Al_2O_3 jāizmanto tādēļ, ka šī Al_2O_3 kristāliskā modifikācija katalizē alumīnija reakciju ar ūdeni, kā rezultātā notiek ūdeņraža gāzes izdalīšanās.

Šo Al_2O_3 pulveru raksturojums dots 2.1. tabulā.

2.1. tabula

Izmantoto Al_2O_3 pulveru raksturojums

	Vienība	Nabalox NO 201	Nabalox NO 325
Al_2O_3	%	99.5	99.7
SiO_2	%	0.02	0.03
Na_2O (kopējais)	%	0.3	0.1
Fe_2O_3	%	0.03	0.03
Īpatnējā virsma (BET)	m^2/g	55	1
α - Al_2O_3 saturs	%	≤ 10	98
Vidējais daļiņu diametrs	μm	80	3
Primāro kristālu izmērs	μm	< 1	2
$< 45 \text{ }\mu\text{m}$	%	~ 15	-
Tilpuma masa	kg/m^3	850	800

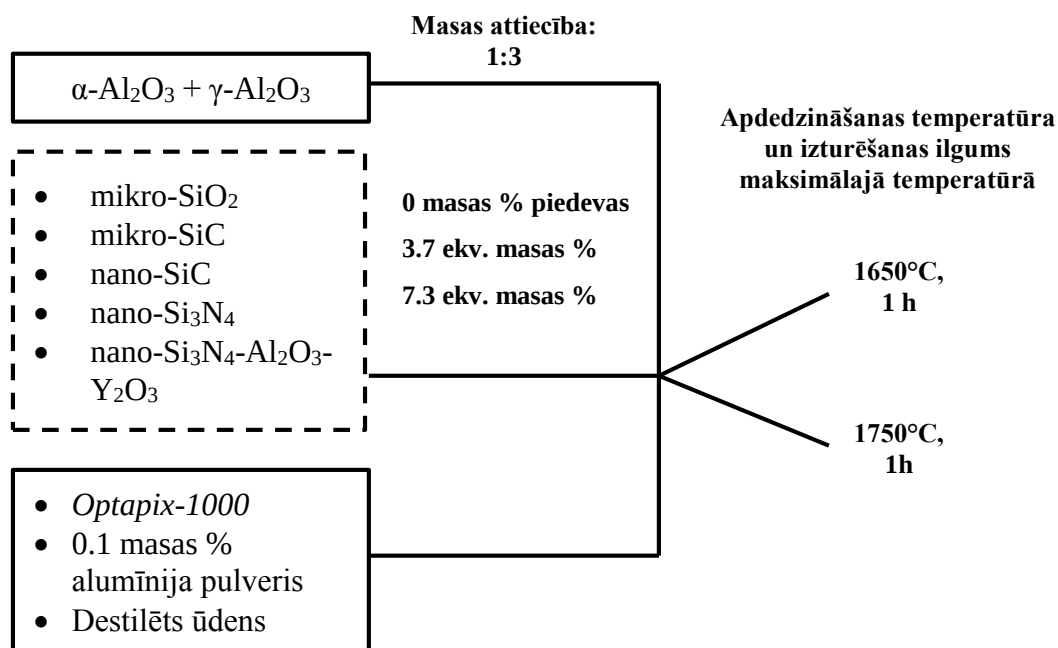
Izmantoto izejvielu izvēli ierobežo to ietekme uz suspensijas īpašībām un poru veidošanās reakciju. Korunda keramikas modificēšanai darba eksperimentālajā daļā izmantots Krievijā ražots analīzei tīrs amorfs silīcija dioksīds (SiO_2 saturs $\geq 98\%$, $d_{50} = 3.7 \text{ }\mu\text{m}$, īpatnējais virsmas laukums $21 \pm 5 \text{ m}^2/\text{g}$), mikroizmēra α -SiC (heksagonāla struktūra) pulveris (*Sigma-Aldrich*, $d_{50} = 37 \text{ }\mu\text{m}$), plazmā sintezēts kristālisks β -SiC (kubiska struktūra) ($d_{50} = 80 \text{ nm}$, īpatnējais virsmas laukums $40 \pm 3 \text{ m}^2/\text{g}$), Si_3N_4 nanopulveris ($d_{50} = 21 \text{ nm}$, īpatnējais virsmas laukums $70 \pm 4 \text{ m}^2/\text{g}$) un plazmā sintezēts Si_3N_4 - Al_2O_3 - Y_2O_3 (91%-6%-3%) nanopulveris ($d_{50} = 74 \text{ nm}$, īpatnējais virsmas laukums $87 \pm 5 \text{ m}^2/\text{g}$). Nanopulveri sintezēti RTU Neorganiskās ķīmijas institūtā.

Kā saistviela izmantots karboksimetilcelulozes nātrija sāls (*Optapix C 1000 G, Zschimmer & Schwarz GmbH & Co*) 1% ūdens šķīdums. Uz 400 gramiem sausā ievara nepieciešams 50 ml 1% *Optapix* šķīduma.

Kā poras veidojošais aģents izmantota firmas *Schlenk Metallpulver GmbH & Co* (Vācija) alumīnija pasta „*Aquapor-9008*”. Alumīnija daļiņu vidējais izmērs pastā ir 12 μm, cietās fāzes daudzums – 70±2 %. Alumīnija pastu pievieno pēc šlikera homogenizācijas (0.1% no kopējā sausā iesvara).

2.2. Izmantotie sastāvi un to izvēles principi

Eksperimentu sērijās izmantoto sastāvu un apdedzināšanas temperatūru shēma dota 2.1. attēlā⁶.



2.1. att. Pētīto sastāvu un apdedzināšanas temperatūru shēma. Ar raustīto līniju apzīmēti mainīgie komponenti

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ un $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ attiecība izvēlēta, balstoties uz agrākiem pētījumiem, kuros konstatēts, ka materiāliem ar šādu oksīdu attiecību ir visaugstākā porainība un mazākā tilpuma masa [227].

Pētītie sastāvi un to apzīmējumi ir apkopoti 2.2. tabulā. Visu darbā izmantoto mullītu veidojošo piedevu daudzums uzrādīts ekvivalentajos masas procentos (turpmāk tekstā ekv.

⁶ Paraugi, kuri sagatavoti, lai novērtētu izturēšanas laika ietekmi, maksimālajā temperatūrā izturēti gan 1h, gan 3 h, kas 2.1. att. shēmā nav norādīts.

masas %), kas atbilst teorētiski aprēķinātajam SiO₂ daudzumam masas %, kas veidojas, pilnībā oksidējoties SiC vai Si₃N₄ pēc reakciju vienādojumiem (1.4) un (1.5) (28. un 29. lpp.).

Teorētiski aprēķinātais 3:2 mullīta daudzums ar 3.7 un 7.3 masas % SiO₂ modificētos materiālos pēc apdedzināšanas ir attiecīgi 13.0 masas % un 24.2 masas %.

2.2. tabula

Pētītie sastāvi un paraugu apzīmējumi

Apzīmējums	α - un γ -Al ₂ O ₃ masas attiecība	Mullītu veidojošā piedeva	Vidējais daļiņu izmērs	Masas %	Ekvivalents SiO ₂ daudzums, masas %
S0	1:3	Netiek pievienots	-	0	0
C3.7		SiC	37 μ m	2.5	3.7
C7.3				5.0	7.3
S3.7		Amorfs ķīmiski tīrs SiO ₂	3.7 μ m	3.7	3.7
S7.3				7.3	7.3
NC3.7		Plazmā sintezēts SiC nanopulveris	80 nm	2.5	3.7
NC7.3				5.0	7.3
N3.7		Plazmā sintezēts Si ₃ N ₄ nanopulveris	21 nm	2.9	3.7
N7.3				5.7	7.3
NY3.7		Plazmā sintezēts Si ₃ N ₄ -Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃ (91%-6%-3%) nanopulveris	74 nm	3.2	3.7
NY7.3				6.3	7.3

2.3. Paraugu izgatavošana

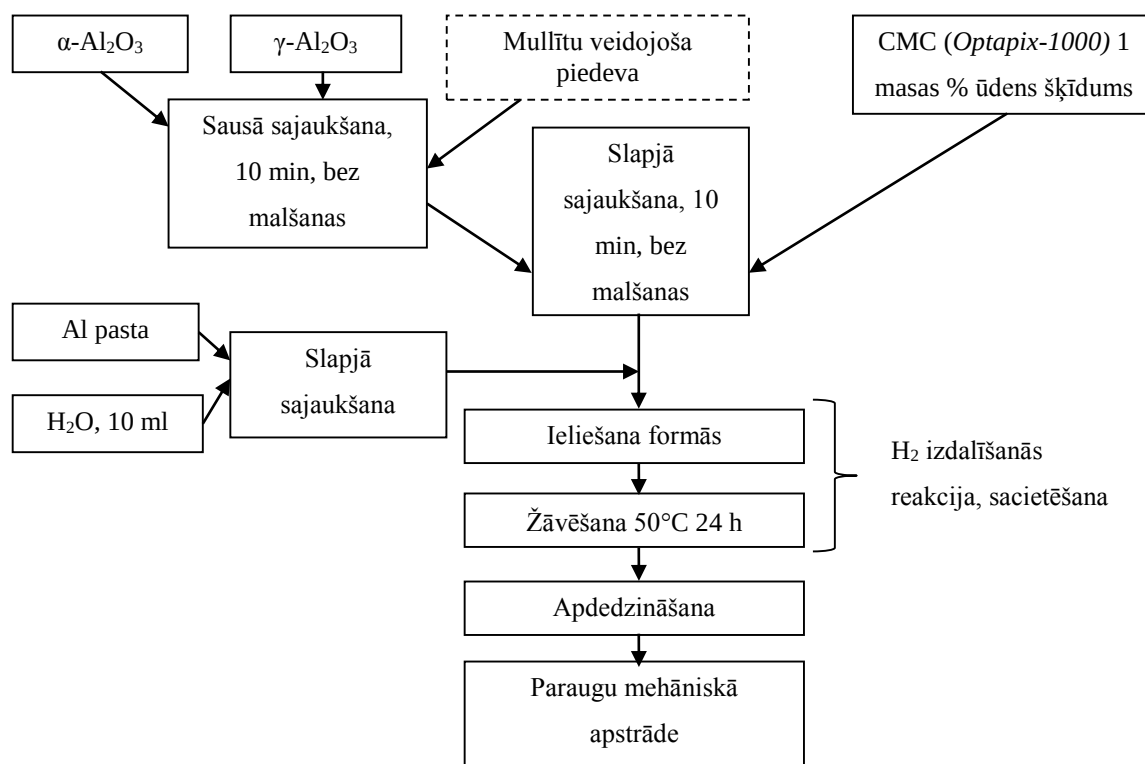
Pulverveida izejvielas tiek sajauktas sausā veidā, pēc tam sajauktas slapjā veidā (maisītājs *EUROSTAR power control-visc Ika®-WERKE*), pievienojot destilētu ūdeni. Lai iegūtu vēlamu konsistenci, atkarībā no sastāva ūdens jāpievieno robežās no 32.6 līdz 38.5 masas %. Suspensiju sākotnējo viskozitāti kontrolēja ar rotācijas viskozimetru (*VT550 Thermo Haake Electron Corp.*, sensors *MV-DIN*). Rotācijas ātrums – 68.3 apgr/min. Suspensiju sākotnējā viskozitāte bija ~800 mPa·s. Kad suspensija ir homogēna, pievieno alumīnija pastu, kas suspendēta 10 ml destilēta ūdens. Pēc pastas rūpīgas iemaisīšanas suspensijā, šlikeri ielej

polipropilēna formā, kas ieziesta ar parafīnēlļu (tā neļauj žūšanas laikā izstrādājumam pielipt pie formas sienām). Sākotnējais suspensijas slāņa biezums pirms ūdeņraža izdalīšanās reakcijas bija 30 ± 2 mm. Pēc šlikera ieliešanas formā, formas ievieto žāvēšanas skapī, kurā temperatūra ir 50°C , uz vismaz 24 h. Žāvēšanas kamerā reakcija starp ūdeni un Al pastu ir intensīvāka nekā istabas temperatūrā. Aptuveni desmit minūšu laikā sākas ūdeņraža gāzes izdalīšanās reakcija, ko atspoguļo sekojošs reakcijas vienādojums:



Šis laiks nedaudz mainās atkarībā no apkārtējās vides temperatūras, izmantotā ūdens temperatūras un izejvielām. Ūdeņraža izdalīšanās reakcija ir saistīta ar parauga tilpuma pieaugumu kā dēļ aptuveni 2 reizes palielinās materiāla slāņa biezums. Apdedzināšanas laikā $\text{Al}(\text{OH})_3$ dehidratējas un rodas Al_2O_3 . Jāatzīmē, ka ir būtiski visas eksperimentu sērijas veikt pie vieniem un tiem pašiem tehnoloģiskajiem parametriem, jo žāvēšanas režīms nedaudz, bet tomēr ietekmē gala materiāla īpašības.

Pēc apdedzināšanas paraugus ar dimanta zāģi sazāģē taisnstūra paralēlskaldņa formas stienīšos (biezums 15 ± 1 mm; platums 20 ± 1 mm, garums 90 ± 1 mm), ar kuriem veic tālākos mērījumus. Spiedes testam paraugus sazāģē kuba formā ar šķautnes izmēru 20 ± 1.5 mm. Paraugu sagatavošanas shēma dota 2.2. attēlā.



2.2. att. Paraugu sagatavošanas shēma

Minimālā optimālā Al_2O_3 keramikas apdedzināšanas temperatūra ir noteikta agrākos pētījumos [228]. Temperatūras celšanas ātrums ir $2.3^\circ\text{C}/\text{min}$ ($140^\circ\text{C}/\text{h}$), izturēšanas ilgums pie maksimālās temperatūras – viena un trīs⁷ stundas. Maksimālā apdedzināšanas temperatūra ir 1750°C , to ierobežo pieejamā apdedzināšanas krāsns.

2.4. Materiāla īpašību un struktūras pētīšana

Lai pilnvērtīgi novērtētu un analizētu iegūto materiālu īpašības, ir nepieciešams izmantot dažādas analīzes metodes. Tās ļauj pētīt gan procesus, kas notiek materiālā tā iegūšanas laikā (termiskā analīze), gan jau apdedzināta parauga īpašības (mehāniskā izturība, porainība u.c.).

2.4.1. Kopējā lineārā sarukuma noteikšana

Nosakot ģeometriskos izmērus gan apdedzinātam paraugam, gan formai, var aprēķināt kopējo lineāro sarukumu (paraugu lineāro izmēru izmaiņu, kas radusies žāvēšanas un apdedzināšanas laikā notiekošo fizikālo un ķīmisko procesu rezultātā).

Kopējo lineāro sarukumu (S_k) procentos nosaka pēc formulas (2.2.):

$$S_k = \frac{l_0 - l_1}{l_0} \cdot 100\%, \quad (2.2)$$

kur l_0 – formas garums pa diagonāli, mm;

l_1 – apdedzināta parauga garums pa diagonāli, mm.

Par kopējā sarukuma lielumu pieņem vidējo vismaz pieciem mērījumiem.

2.4.2. Rentgenfāžu analīze

Apdedzināšanas laikā materiālā notiek dažādas ķīmiskas, polimorfās un fizikālas pārvērtības. Lai noskaidrotu, kādas jaunas fāzes radušās, jāveic iegūtā materiāla rentgenfāžu analīze.

Šajā darbā rentgenfāžu analīzi veica ar rentgendifraktometru *Rigaku Ultima+* (Japāna). Izmantots Cu K_α starojums, niķeļa filtrs, un scintilācijas skaitītājs SC-70. Spraugas platums 0.60 mm. Spriegums uz Cu anoda 40 kV, strāvas stiprums 20 mA, mērījumu diapazons 6 – 60 2θ

⁷ Trīs stundas maksimālajā apdedzināšanas temperatūrā izturēja paraugus, kuri tika izmantoti eksperimentiem izturēšanas laika ietekmes uz materiāla spiedes stiprību novērtēšanai.

grādi, goniometra griešanās ātrums 2°/min. Analīze veikta pulverim, kas iegūts, saberžot apdedzinātos paraugus.

Atsevišķiem paraugiem veica puskvantitatīvo fāžu analīzi, izmantojot datorprogrammu EVA 3.0 (Bruker AXS GmbH, Karlsrūe, Vācija) un fundamentālo parametru metodi [229], lai aptuveni novērtētu kristālisko fāžu kvantitatīvās attiecības materiālos pēc apdedzināšanas.

2.4.3. Diferenciāļtermiskā analīze

Diferenciāļtermiskā analīze (DTA) ir laba un jutīga metode, lai pētītu un novērtētu dažādus fizikālus, ķīmiskus un fizikāli-ķīmiskus procesus materiālā, to karsējot un atdzesējot. Kombinācijā ar termogravimetrisko analīzi (TGA) (masas izmaiņas paraugā atkarībā no temperatūras) DTA ļauj gūt plašāku ieskatu materiāla veidošanās procesos, kā arī novērtēt dažādas fāžu pārejas, kristālisko modifikāciju maiņas un citus ar reakcijas siltuma lēcienveida izmaiņu saistītus procesus, kas varētu ietekmēt materiāla mehānisko un termisko izturību. Šajā darbā vairākiem neapdedzinātiem sastāviem veikta DTA un TGA, tos karsējot līdz 1650°C un pēc tam atdzesējot līdz istabas temperatūrai. Termiskai analīzei izmantota firmas SETARAM termiskās analīzes iekārta SETSYS Evolution – 1750. Temperatūras celšanas ātrums 10°/min, dzesēšanas ātrums 30°/min. Paraugu vidējais iesvars bija robežās no 30 līdz 50 mg.

2.4.4. Dilatometrija

Materiālu analīzei tika izmantots horizontālais dilatometrs (L76/1600 D, Linseis, Zelba (Selb), Vācija). Dilatometriju veica 1650°C un 1750°C apdedzinātiem S0, C3.7, C7.3, S3.7, S7.3, NC3.7 un NC7.3 sērijas paraugiem no istabas temperatūras līdz 1500°C gaisa plūsmā. Paraugu garums 20 mm, karsēšanas ātrums 10°C minūtē.

Lineārās izplešanās termiskais koeficients (α , 10⁻⁶·°C⁻¹) aprēķināts, izmantojot šādu vienādojumu:

$$\alpha = \frac{l - l_0}{l_0(T - T_0)}, \quad (2.3)$$

kur l_0 – parauga garums sākotnējā temperatūrā T_0 , cm;

l – parauga garums temperatūrā T , cm;

T_0 – sākotnējā temperatūra, °C;

T – temperatūra, °C

2.4.5. Tilpuma masa, porainība, poru tilpuma un virsmas laukuma sadalījums

Tilpuma masa

Paraugu tilpuma masa (šķietamais blīvums) tika noteikta, izmantojot to ģeometriskos izmērus (garums, biezums, platums) un masu. Aprēķiniem izmanto sekojošu formulu:

$$TM = \frac{m_0}{p \cdot b \cdot l}, \text{ cm}^3, \quad (2.4)$$

kur TM – tilpuma masa jeb šķietamais blīvums, g/cm³;

m₀ – sausa parauga masa, g;

p – parauga vidējais platums, cm;

b – parauga vidējais biezums, cm;

l – parauga vidējais garums, cm.

Katram sastāvam tika izgatavoti seši stienīši. Garums, augstums un biezums katrai dimensijai tika mērīts sešās vietās, pēc tam izrēķinot vidējo vērtību.

Materiāla šķietamā porainība

Apdedzinātu paraugu šķietamo porainību noteica ar hidrostatiskās svēršanas palīdzību. Porainības noteikšana balstās uz Arhimēda principa, kas nosaka to, ka kopējo atvērto poru tilpumu iespējams aprēķināt, ja paraugs ir pilnīgi piesūcināts ar šķidrumu (šajā darbā tas ir ūdens) un tam ir zināms blīvums. Šķietamo porainību ($P_{\text{šķ.}}$, %) var aprēķināt pēc formulas:

$$P_{\text{šķ.}} = \frac{m_1 - m_0}{m_1 - m_2} \cdot 100\%, \quad (2.5)$$

kur m₀ – sausa parauga masa, g;

m₁ – ar ūdeni piesūcināta parauga masa, g;

m₂ – hidrostatiski svērta parauga masa, g.

Sausus apdedzinātus paraugus nosver gaisā, nosakot m₀. Pēc tam tos pilnībā iegremdē traukā ar ūdeni. Piesūcinātos paraugus pēc 48 stundām nosver ūdenī un gaisā, nosakot attiecīgi m₂ un m₁. No katra sastāva šķietamā porainība tika noteikta vismaz desmit paraugiem. No iegūtajiem rezultātiem izrēķina vidējos šķietamās porainības lielumus.

Poru tilpuma un virsmas laukuma sadalījums

Salīdzinot un pētot dažādus porainus materiālus, svarīgi zināt to poru tilpuma un poru virsmas laukuma sadalījumu. Atkarībā no šī lieluma mainās materiālu mehāniskā stiprība, siltumvadītspēja, gāzu un šķidrumu caurlaidība un citas īpašības, kas nosaka to izmantošanas iespējas. Analizējot šos materiālu parametrus atkarībā no dažādiem faktoriem (piemēram,

sastāva, daļiņu izmēra sadalījuma, apdedzināšanas temperatūras vai izturēšanas laika maksimālajā apdedzināšanas temperatūrā), var netieši spriest par šo faktoru ietekmi uz keramiku un tās struktūru.

Poru tilpuma un virsmas laukuma sadalījumi tika noteikti ar dzīvsudraba porozimetru *PoreMaster 33* (*Quantachrome Instruments*, ASV).

Izmērot dzīvsudraba tilpumu, kas iespiests paraugā ar katru spiediena maiņas soli, var noteikt tilpumu ar attiecīgo poras kakliņa izmēru. Tā kā metodē izmantotie aprēķini balstīti uz pieņēmumu, ka poras ir cilindriskas, materiāliem, kuros poru forma ir cita, šī metode ir piemērota salīdzinošai analīzei, nevis absolūtu lielumu noteikšanai.

Jebkurā spiedienā porām, kurās Hg ir iespiests, diametrs ir lielāks par

$$D = -4\gamma \cos \theta / P, \quad (2.6)$$

kur D – poras diametrs;

γ – dzīvsudraba virsmas spraigums;

θ – slapēšanas leņķis;

P – pieliktais spiediens.

Analīzē pieņemtās vērtības: γ – 480 mN/m; θ – 140°. Paraugu analīzē izmantots skenējošais režīms.

2.4.6. Lieces un spiedes stiprība

Konstrukcijas un tās elementu deformāciju lielums ir atkarīgs no tajos esošo spriegumu lieluma. Lielākai daļai materiālu stiepes spriegums un attiecīgā deformācija ir savstarpēji saistīti ar attiecību:

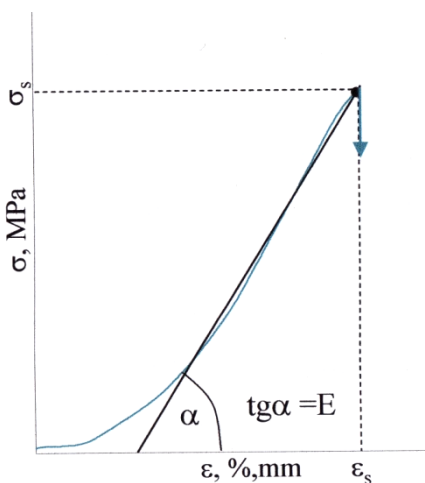
$$\sigma = E\varepsilon \quad (2.7)$$

Šo izteiksmi sauc par Huka likumu. Proporcionalitātes koeficientu starp spriegumu σ un pagarinājumu ε , sauc par materiāla elastības moduli E jeb Junga moduli [230]. Deformācijas, pie kurām spriegumi un deformācijas ir proporcionāli, sauc par elastīgām deformācijām. Grafiski spriegumus atzīmē pa vertikālo asi, deformācijas pa horizontālo, sakarību starp spriegumu un deformāciju attēlo ar taisnu līniju (sk. 2.3. att.).

Taisnās līnijas slīpuma leņķa tangenss atbilst materiāla elastības moduļim. Šis modulis parāda materiāla pretestību elastīgām deformācijām. Jo lielāks ir modulis, jo stingāks ir materiāls (mazākas elastīgās deformācijas pie pieliktām slodzēm). Daudziem materiāliem sakarība starp spriegumu un deformāciju ir nelineāra [230].

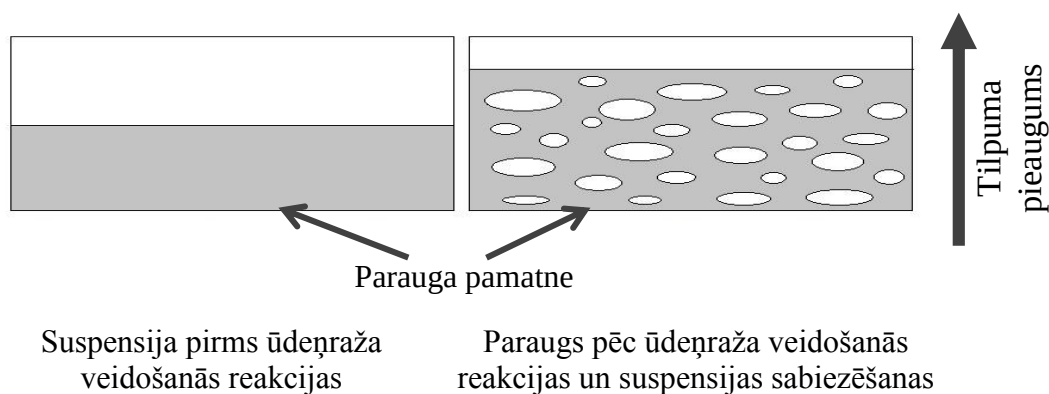
Paraugu mehānisko stiprību novērtēja, izmantojot trīspunktu lieces stiprības datus (iekārta - *Zwick BDO-FB020TN*, Vācija). Deformācijas ātrums – 1 mm/min, attālums starp atbalsta

punktiem – 70 mm. Pēc iegūtām sprieguma (σ) – pagarinājuma (ε) līknēm noteikta materiāla sagrūšanas spriegums (σ_s) un pagarinājums (ε_s) un aprēķināts elastības modulis (E) (skat. 2.3. attēlu). Katrai paraugu sērijai veikti seši paralēli mērījumi.



2.3. att. Parametri, kas nosakāmi no stiprības – deformācijas līknes [231]

Paraugu spiedes stiprību noteica ar bīdes un statiskās slodzes mērīšanas iekārtu *Compression Test Plant ToniNorm, ToniTechnik by Zwick* (Vācija) un programmatūru *Setsoft 2000*. Spiedes stiprību noteica kubveida paraugiem ar šķautnes izmēru 20.0 ± 1.5 mm. Slogošanas ātrums bija $0.5 \text{ N/mm}^2\text{s}$. Tā kā pētītajos materiālos poru forma parasti ir anizotropa (izstiepta virzienā, kas paralēls parauga pamatnei), spiede tika noteikta divos virzienos – paralēlā un perpendikulārā parauga pamatnei (pieciem paraugiem katrā sērijā) (sk. 2.4. att.). No katra sastāva abos virzienos testēja piecus paraugus (kopā desmit no katra sastāva).



2.4. att. Alumīnija pastas un ūdens reakcijas rezultātā notiekošā parauga tilpuma pieauguma shematiskais attēlojums

2.4.7. Skenējošā elektronu mikroskopija un rentgenstaru enerģijas dispersīvā analīze

Lai novērtētu iegūto paraugu mikrostruktūru, tie tika pētīti ar skenējošā elektronu mikroskopa palīdzību. Izmantotas divas iekārtas – *Oxford Instrument* skenējošais elektronu mikroskops (Apvienotā Karaliste) un augstas izšķirtspējas lauka emisijas zema vakuuma elektronu mikroskops „FEI Nova NanoSEM 650 (*FEI Company*, Eindhoven, Nīderlande). Attēli uzņemti zāģētai parauga virsmai vairākos palielinājumos gan neuzputinātiem, gan ar hroma kārtiņu uzputinātiem paraugiem.

Ķīmisko elementu kartēšanai izmantoja izkliedēto rentgenstaru enerģijas spektroskopiju (*energy dispersive X-ray spectroscopy*) (IRES). IRES veica ar skenējošajam elektronu mikroskopam pieslēdzamu mikroanalīzes sistēmu *TEAMTM Integrated EDS* (*FEI Company*, Eindhoven, Nīderlande). Iekārta aprīkota ar *Apollo X SDD*⁸ detektoru (*FEI Company*, Eindhoven, Nīderlande) un Peltjē (*Peltier*) termoelektrisko dzesēšanas sistēmu. Izmantotās iekārtas enerģijas izšķirtspēja ir 128 eV mangāna MnK signālam. Kvantitatīvā noteikšana tika veikta ar fundamentālo parametru metodi.

2.4.8. Rentgenstaru datortomogrāfija

Paraugi, kuriem noteica siltumvadītspēju, tika analizēti arī ar rentgenstaru mikrofokusa datortomogrāfijas (μ DT) palīdzību, lai novērtētu tādus parametrus kā poru izmērs (*cell size*) un poru sieniņu biezumu (*strut size*). Rentgenstaru mikrofokusa datortomogrāfija (*X-ray microfocus computer tomography*) ir nedestruktīva eksperimentālā metode, kurā parauga iekšējā trīsdimensionālā mikrostruktūra tiek virtuāli rekonstruēta ar mikrometru precizitāti, izmantojot rentgenstaru ēnu attēlus, kas iegūti dažādās parauga orientācijās.

Datortomogrāfijas metodes pamatā ir vielas mijiedarbība ar jonizējošu starojumu, piemēram, rentgenstarojumu. Datortomogrāfijā izmantotajā enerģijas diapazonā mijiedarbības mehānismu veido fotoefekts. Fotoefekta rezultātā samazinās fotonu plūsmas intensitāte proporcionāli elementu atomnumuram trešajā pakāpē un apgriezti proporcionāli fotonu enerģijai trešajā pakāpē. Tādējādi reālā pavājināšanās ir atkarīga ne tikai no materiāla, bet arī no rentgenstaru avota enerģijas spektra. Kad rentgenstars iespiežas objektā, tas eksponenciāli zaudē intensitāti, virzoties caur materiālu.

Fizikāli rentgenstaru datortomogrāfija balstās uz rentgenstaru pavājinājumu pa taisnām līnijām. Ar detektora palīdzību tiek noteikta caur objektu izgājušā starojuma intensitāte.

⁸ SSD – *silicon drift detector*

Starojuma intensitātes pavājinājums atbilst Lamberta likumam. Vienkāršākajā gadījumā caur objektu izgājušā starojuma intensitāti iespējams izteikt sekojoši:

$$I = I_0 e^{-\mu d}, \quad (2.8)$$

kur I – caur paraugu ar biezumu d izgājušā rentgenstarojuma intensitāte;

I_0 – krītošā stara intensitāte;

μ – lineārā pavājinājuma koeficients (*attenuation coefficient*);

d – parauga biezums.

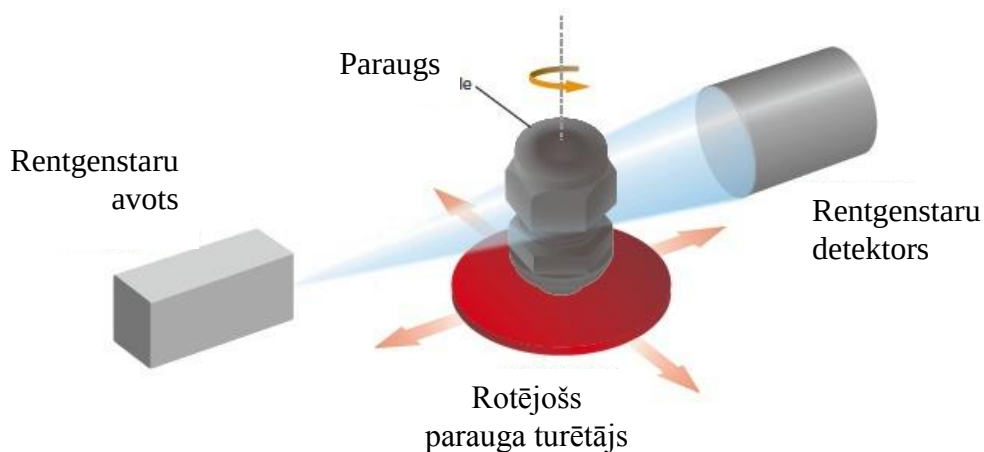
Negatīvais logaritms $p = -\ln(I/I_0)$ katrā intensitātes mērījumā dod informāciju par starojuma pavājināšanos objektā un objekta biezumu. Sākotnējā rentgenstarojuma intensitāte I_0 ir atkarīga no rentgenlampas anodsprieguma un strāvas stipruma [232].

Nehomogēnos paraugos lineārais pavājinājuma koeficients ir funkcija no x, y, z . Šajā gadījumā projekcijas vērtība p attiecas uz līnijintegrāli pa objekta lineārā pavājinājuma koeficientu sadalījuma $\mu(x,y,z)$ līniju L [232]:

$$p(L) = -\ln \frac{I(L)}{I_0} = \int_L \mu(x, y, z) dL. \quad (2.9)$$

Plakana paneļa (*flat-panel*) datortomogrāfiem līniju L var aprakstīt ar rotācijas leņķi α un detektora koordinātēm (u,v) . Tā kā $L=L(\alpha,u,v)$, ērtības labad drīkst veikt šādu apzīmēšanu: $p(L)=p(\alpha,u,v)$. Rekonstruējot iegūtos $p(L)$ datus, ir jāiegūst informācija par $\mu(x,y,z)$. Datortomogrāfijas attēla $f(x,y,z)$ aprēķināšana (DT attēls ir precīzs $\mu(x,y,z)$ tuvinājums) no izmērītajām projekciju vērtībām $p(L)$ tiek saukta par attēla rekonstrukciju un ir viens no būtiskākajiem komponentiem datortomogrāfa skenerī.

Visu μ DT iekārtu uzbūves pamatā ir vieni un tie paši pamatelementi: rentgenstaru avots, pētāmais paraugs un rentgenstaru detektori (2.5. att.). Lai iegūtu trīsdimensionālu DT attēlu, jāiegūst liels daudzums divdimensionālu projekciju. Mikrodortomogrāfijā šīs projekcijas parasti uzņem uzstādījumā, kurā starojuma avots un detektors ir nofiksēti, bet objektu griež ap tā garāko asi.



2.5. att. MikroDT skenera galvenie komponenti [233]

Divdimensionālās projekcijas pēc tam var izmantot, lai rekonstruētu trīsdimensionālu attēlu. Tas viss tiek darīts ar sarežģītām datorprogrammām, izmantojot matemātiskus algoritmus.

Paraugus skenēja ar augstas izšķirtspējas mikrodatortomogrāfu *Skyscan 1172* (*Skyscan B.V.*, Kontiha (*Kontich*), Beļģija) ar 11 megapikseļu detektoru. Rentgenlampai pieliktais spriegums bija 80 kV, strāvas stiprums – 100 μ A. Skenēšanas rotācijas solis bija 0.25° līdz 360° ar izšķirtspēju 4.47 μ m uz vokseli⁹. Tomogrāfējamais attēls atradās gaisā. Izejas datu sinogrammas rekonstruēja ar tomogrāfiskās rekonstrukcijas programmatūru *NRecon Client and Server 1.6.9.3* ar GPU atbalstu (*Skyscan*, Kontiha, Beļģija), kura aprēķina divdimensionālos šķērs griezumus pēc pelēkuma līmeņu pielāgošanas. 3D attēlus ģenerēja ar attēlveidošanas programmatūru *Amira 5.5.0* (*Visage Imaging*, Berlīne, Vācija). Poru izmēru un poru sienu biezumu aprēķināja ar *CTAnalyzer 1.1.13* (*Skyscan B.V.*, Kontiha, Beļģija).

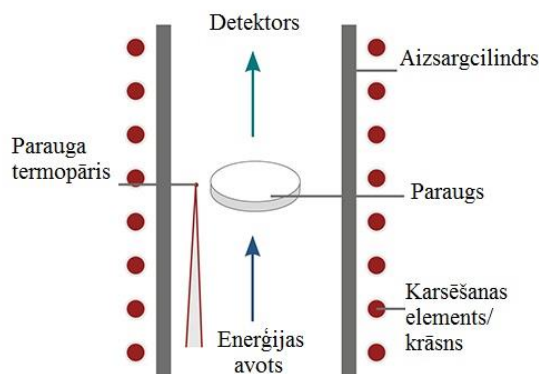
2.4.9. Siltumvadītspējas noteikšana

Siltumvadītspēja (λ , mērvienība – W/(m·K)) raksturo enerģijas transportu siltuma veidā ķermenī temperatūras gradienta ietekmē. Saskaņā ar otro termodinamikas likumu siltums vienmēr plūst zemākās temperatūras virzienā.

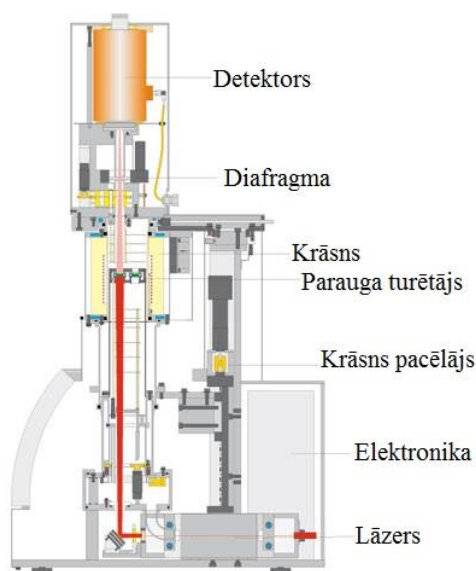
Viena no metodēm materiālu siltumvadītspējas noteikšanai ir lāzerimpulsa metode (*laser flash method*). Šajā analīzes metodē paraugu ievieto nesējsistēmā, kas atrodas krāsnī. Kad paraugs sasniedz iepriekš noteiktu temperatūru, parauga priekšējā virsma absorbē no lāzera nākošus enerģijas impulsus, kā rezultātā paraugs uzkarst. Pēc tam ar infrasarkanā starojuma

⁹ Vokselis – vismazākais trīsdimensionālais elements telpiskā modelēšanā, kam neatkarīgi var piešķirt atribūtus, piemēram, krāsu un intensitāti. Vokselim nav iekšējās struktūras un tas parasti ir atvasināts, vienādās daļās sadalot trīsdimensionālu telpu.

detektoru mēra relatīvo temperatūras pieaugumu uz parauga aizmugurējās virsmas kā funkciju no laika. Lāzerimpulsa metodes principiālā shēma dota 2.6. attēlā. Izmantotās iekārtas shēma parādīta 2.7. attēlā. Iekārtas galvenie elementi ir detektors, diafragma, krāsns, parauga turētājs, krāsns pacēlājs (*furnace hoist*), elektronikas bloks un lāzers.



2.6. att. Lāzera impulsa metode siltumvadītspējas noteikšanai [234]



2.7. att. Shematisks iekārtas LFA 457 *MicroFlash*[®] (1100°C) attēlojums [235]

Sakarību starp pārvietoto siltuma daudzumu laika vienībā (dQ/dt vai siltuma plūsma $\dot{Q}$) un temperatūras gradientu ($\Delta T/\Delta x$) caur šķērsgriezumu ar laukumu A , caur kuru siltums plūst perpendikulāri vienmērīgā ātrumā), stacionāram siltuma pārnešes režīmam apraksta šāds siltumvadītspējas vienādojums (2.10) [190].

$$\frac{dQ}{dt} = \dot{Q} = -\lambda A \frac{T_2 - T_1}{\Delta x} \quad (2.10)$$

Katram materiālam ir sava siltumvadītspēja, kuru izmanto, lai raksturotu vienmērīgu siltuma pārvietošanos. To var aprēķināt, izmantojot sekojošu vienādojumu (2.11) [190]:

$$\lambda(T) = \rho(T) \cdot c_p(T) \cdot a(T) \quad (2.11),$$

kur a – termodifuzivitāte (*thermal diffusivity*), m^2/s ;

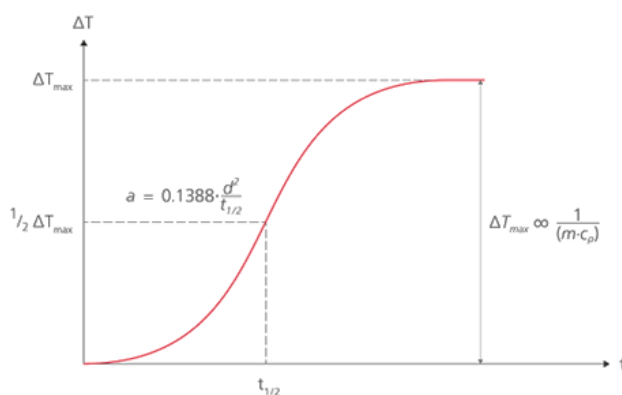
c_p – īpatnējā siltumietilpība, $\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$;

ρ – blīvums, kg/m^3 ;

T – temperatūra, $^{\circ}\text{C}$.

Visi parametri vienādojumā (2.11) ir atkarīgi no temperatūras.

Tipiska signālu izmaiņa, izmantojot lāzerimpulsa metodi, dota 2.8. attēlā (sarkanā līnija). Jo augstāka ir parauga termodifuzivitāte, jo stāvāka ir līkne.



2.8. att. Tipiska mērījumu līkne lāzerimpulsa metodē un pēc tās nosakāmie lielumi: a – termodifuzitāte; $t_{1/2}$ – laiks, kurā parauga aizmugurējā virsma sasniedz 50% no maksimālās temperatūras T_{max} , d – parauga biezums, ρ – blīvums; m – parauga masa; c_p – īpatnējā siltumietilpība; λ – siltumvadītspēja; T – temperatūra [239]

Izmantojot puslaika vērtību ($t_{1/2}$ – laika vērtība signāla slīpuma pusaugstumā), parauga masu m un parauga biezumu d , var aprēķināt termodifuzivitāti a un siltumvadītspēju λ . Izmantojot lāzerimpulsa metodes datus, iespējams aprēķināt arī īpatnējo siltumietilpību c_p .

Termodifuzivitāte a ir no materiāla atkarīga īpašība, kas raksturo nevienmērīgu siltuma vadīšanu. Šī vērtība apraksta, cik ātri materiāls reaģē uz temperatūras izmaiņu. Termodifuzivitātes vienādojumu adiabatiskiem apstākļiem 1961. gadā atrisināja Pārkers (*Parker*) ar līdzstrādniekiem [236], un adiabatiskam procesam termodifuzivitāti var aprēķināt pēc Pārķera vienādojuma [237]:

$$a = 0.1388 \frac{d^2}{t_{1/2}}, \quad (2.12)$$

kur a – termodifuzivitāte, m^2/s ;

d – parauga biezums, m ;

$t_{1/2}$ – puslaika vērtība, t.i., laiks, kurā parauga neapstarotā puse uzkarst par 50% no maksimālās sasniedzamās temperatūras, s .

Īpatnējo siltumietilpību (c_p) ar lāzerimpulsa metodi var noteikt, salīdzinot parauga temperatūras pieaugumu ($\Delta T_{\max}$) ar references materiāla temperatūras pieaugumu ar zināmu c_p vienos un tajos pašos apstākļos [236] pēc formulas [237]

$$c_p = \frac{m_{\text{ref}} C_{p \text{ ref}} \Delta T_{\text{ref}}}{m_{\text{parauga}} \Delta T_{\text{parauga}}} = \frac{m_{\text{ref}} C_{p \text{ ref}} \Delta U_{\text{ref}} G_{\text{parauga}}}{m_{\text{parauga}} \Delta U_{\text{parauga}} G_{\text{references}}}, \quad (2.13)$$

kur c_p – īpatnējā siltumietilpība, $\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$;

m – masa, kg ;

ΔT – temperatūras izmaiņa, $^{\circ}\text{C}$;

ΔU – sprieguma izmaiņa, V ;

G – detektora pastiprinātāja pastiprinājuma koeficients (*detector amplifier gain*).

References paraugu mēra interesējošajās temperatūrās, lai kalibrētu infrasarkanā detektora vai termopāra (mērījumiem zemās temperatūrās) izejas sprieguma izmaiņu (ΔU), kas rodas absorbētās enerģijas rezultātā.

Parauga priekšējās virsmas (*front surface*) lāzerimpulsa enerģijas absorbcijas spēju un parauga aizmugurējās virsmas (*back surface*) starojuma atdevi infrasarkanajam detektoram kontrolē, pārklājot references materiālu un pētāmo paraugu ar $\sim 5\mu\text{m}$ plānu grafitā slāni [237].

Promocijas darba eksperimentālajā daļā materiālu termodifuzivitāti un siltumvadītspēju noteica, izmantojot lāzera impulsa analīzes metodi (*laser flash analysis*) (LFA 457, *Netzsch Instruments*, Zelba (*Selb*), Vācija) un attiecīgos standartus. Iekārta LFA 457 darbojas saskaņā ar tādiem standartiem kā ASTM E1461, DIN EN 821, DIN 30905, ISO 22007-4 un ISO 18755. Siltumvadītspējas noteikšanai izmantoja plakanparalēlus paraugus ar izmēriem $10 \times 10 \times 2 \text{ mm}$. Paraugi izzāģēti tā, lai to augstums būtu vienā plaknē ar virzienu, kādā notiek parauga tilpuma pieaugums, noritot ūdeņraža izdalīšanās reakcijai suspensijā. Siltumvadītspēju noteica inertā atmosfērā (argonā) kā funkciju no temperatūras intervālā no 30°C līdz 1100°C .

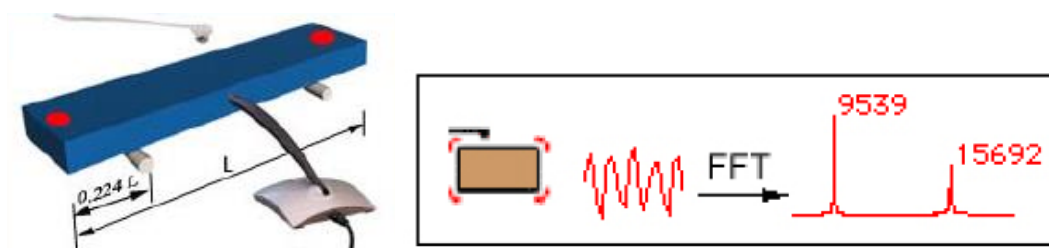
2.4.10. Termiskā trieciena izturības noteikšana

Termiskā trieciena izturība (TTI) raksturo materiāla spēju pretoties straujām temperatūras svārstībām. Ja šo svārstību rezultātā radušies spriegumi pārsniedz kādu noteiktu

vērtību, materiālā rodas mikroplaisas vai sliktākajā gadījumā tas sagrūst. Paraugu atdzesēšanai var izmantot gan šķidrumus, piemēram, ūdeni vai eļļu, gan gaisu [84].

Lai novērtētu pētāmo materiālu TTI, paraugi tika pakļauti straujas uzkarsēšanas un atdzesēšanas cikliem. Paraugu, kas ir telpas temperatūrā, ievieto līdz 1000°C uzkarsētā krāsnī, iztur šajā temperatūrā stundu un pēc tam izņem no krāsns un dzesē ar ventilatora gaisa plūsmu. Kad paraugs ir atdzisis līdz istabas temperatūrai, nosaka tā elastības moduli ar impulsa ierosināšanas metodi (*impulse excitation technique*), kas ir nesagraujoša akustiska metode, kas mēra skaņas viļņu rezonanses frekvenci materiālā.

Iekārta *Buzz-o-sonic 5.1.1* mēra parauga rezonanses frekvences, no kurām tālāk ar programmatūras palīdzību aprēķina materiāla elastības moduli. Pirms tam nepieciešams ievadīt programmā parauga ģeometriskos izmērus un masu. Šajā gadījumā tiek analizētas skaņas viļņu rezonanses frekvences, kas rodas, vibrējot cietai vielai. Impulsa vibrāciju ierosināšanai rada ar mazu plastikāta āmuriņu, kam galā ir neliela tērauda lodīte. Datu matemātiskai apstrādei tiek izmantots ātrais Furjē transformācijas algoritms (*Fast Furier Transform (FFT) algorithm*). Skaņu uztver mikrofons, kas ir savienots ar datoru. Ekrānā parādās viļņa forma (amplitūda (%) pret laiku (ms)) un skaņas stipruma spektrs (stiprums (%) pret frekvenci (Hz)). Iekārta un tās vienkāršota darbības principa shēma dota 2.9. attēlā (attēli ņemti no iekārtas lietošanas instrukcijas).



2.9. att. Ierīce *Buzz-o-sonic* materiālu rezonanses frekvenču mērīšanai un iekārtas vienkāršota darbības shēma

3. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

3.1. Rentgenfāžu, diferenciāli termisko un termogravimetrisko analīžu rezultāti

3.1.1. Rentgenfāžu analīzes rezultāti

Veicot rentgenfāžu analīzi ar SiO_2 , Si_3N_4 vai SiC piedevu modificētiem sastāviem pēc to apdedzināšanas 1650°C un 1750°C temperatūrā, visos gadījumos tika konstatētas divas dominējošās kristāliskās fāzes – korunds un mullīts. 1750°C temperatūrā apdedzinātiem S3.7, S7.3, NC3.7 un NC7.3 sērijas paraugiem papildu informācijas iegūšanai veica puskvantitatīvo rentgenfāžu analīzi, jo šiem paraugiem tika noteikta termiskā trieciena izturība un siltumvadītspēja. Šajos paraugos tika konstatēta arī kvarca klātbūtne ($<2\%$) (sk. 3.1. tabulu).

3.1. tabula

Puskvantitatīvās rentgenfāžu analīzes rezultāti ar mikroizmēra SiO_2 un SiC nanopulveri modificētiem paraugiem

Paraugs	Korunds	Mullīts	Kvarcs
S3.7-1750	86	13	1
S7.3-1750	63	36	1
NC3.7-1750	87	11	2
NC7.3-1750	68	31	1

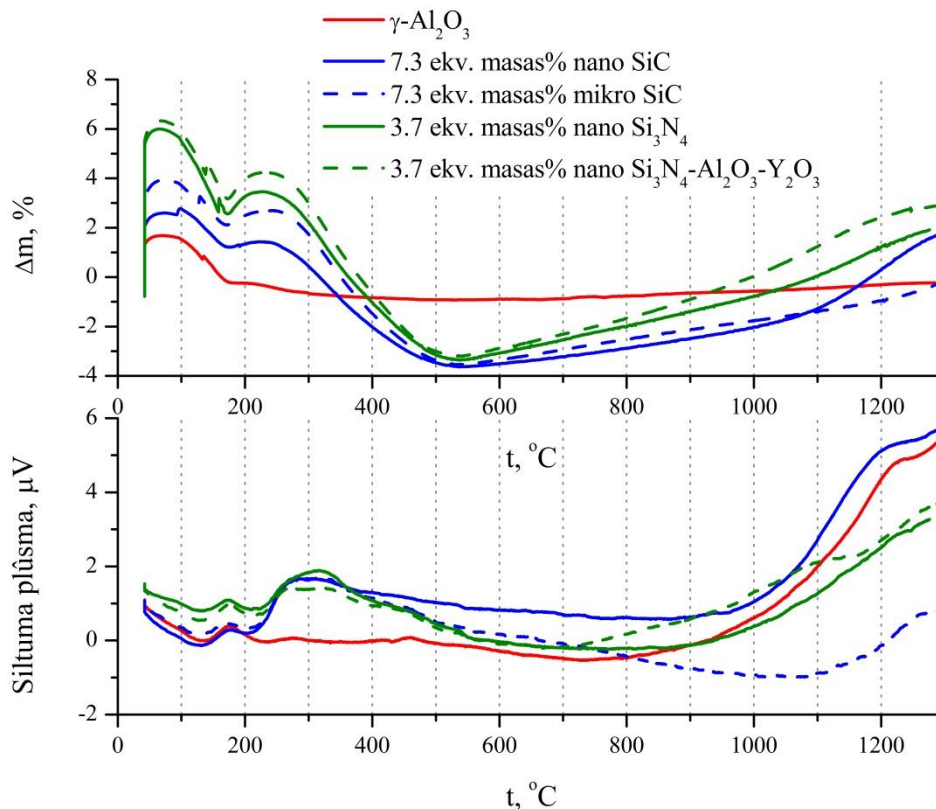
Teorētiski aprēķinātais 3:2 mullīta daudzums ar 3.7 un 7.3 masas % SiO_2 modificētos materiālos pēc apdedzināšanas ir attiecīgi 13.0 masas % un 24.2 masas %.

3.1.2. Diferenciāltermiskās un termogravimetriskās analīzes rezultāti

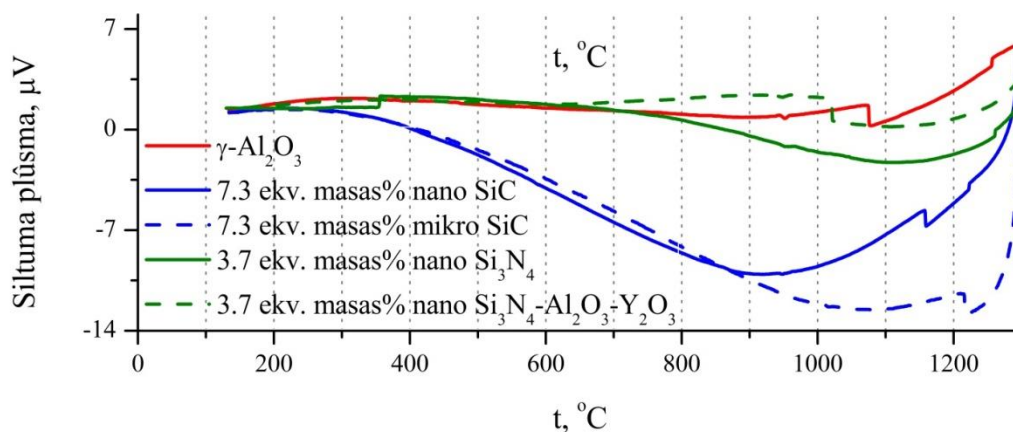
Diferenciāltermisko (DTA) un termogravimetrisko (TGA) analīzi veica paraugiem, kuri modificēti ar SiC un Si_3N_4 piedevu, lai konstatētu, kādā temperatūrā šīs piedevas oksidējas par SiO_2 . Karsēšanas un dzesēšanas DTA līknes parādītas 3.1. un 3.2. attēlā.

Paraugos gan ar mikroizmēra SiC , gan SiC un Si_3N_4 nanopulveru piedevu masas pieaugums sākās temperatūrās ap 520°C , bet eksotermisks efekts parādījās jau 300°C temperatūrā gan mikroizmēra, gan nanodispersu MVP gadījumā. Pirms tam ir novērojams masas zudums, kas saistīts ar izmantotās karboksimetilcelulozes (KMC) oksidēšanos. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pulverim uzņemtajā TGA līknē šāds masas zudums neparādās, jo analizēts tika pulveris bez KMC piedevas.

Sākot ar aptuveni 1000°C pieaugošā siltuma plūsma (eksoefekts) ir saistīta ar γ -Al₂O₃ transformēšanos par α -Al₂O₃. Salīdzināšanai tika uzņemta TGA-DTA līkne arī tīram γ -Al₂O₃ pulverim, jo dzesēšanas līknē parādījās neparasti endoeфекti (3.2. att.). Šāds pats endoeфекts parādījās, dzesējot γ -Al₂O₃ paraugu no 1300°C līdz istabas temperatūrai. Temperatūrās virs 1100°C γ -Al₂O₃ jau ir neatgriezeniski pārveidojies par α -Al₂O₃, kuru dzesējot atgriezeniska pāreja nenotiek, tāpēc teorētiski nekādiem efektiem nebūtu jābūt. Tas liek domāt, ka izmantotajā γ -Al₂O₃ ir elementi (piemēram, nātrijs), kas rada šādus efektus. Izmantojot SiC pulverus, šis endoeфекts ir izteiktāks.



3.1. att. TGA un DTA līknes, karsējot SiC un Si₃N₄ saturošus paraugus un γ -Al₂O₃



3.2. att. DTA līknes, dzesējot SiC un Si₃N₄ saturošus paraugus un γ -Al₂O₃

Visos paraugos dzesēšanas laikā novēroja arī ļoti nelielu eksoefektu 945-975°C robežās atkarībā no sastāva (sk. 1. pielikumu). Domājams, ka tas saistīts ar neliela amorfās fāzes daudzuma kristalizēšanos.

3.2. Al₂O₃-mullīta keramikas sarukums

Keramikas izstrādājumu ražošanas tehnoloģijā svarīgs lielums ir materiāla žāvēšanas un apdedzināšanas sarukums, kuri kopā veido kopējo sarukumu. Pētāmajai Al₂O₃ un Al₂O₃-mullīta keramikai žāvēšanas sarukums ir niecīgs, tādēļ tika noteikts tikai kopējais sarukums.

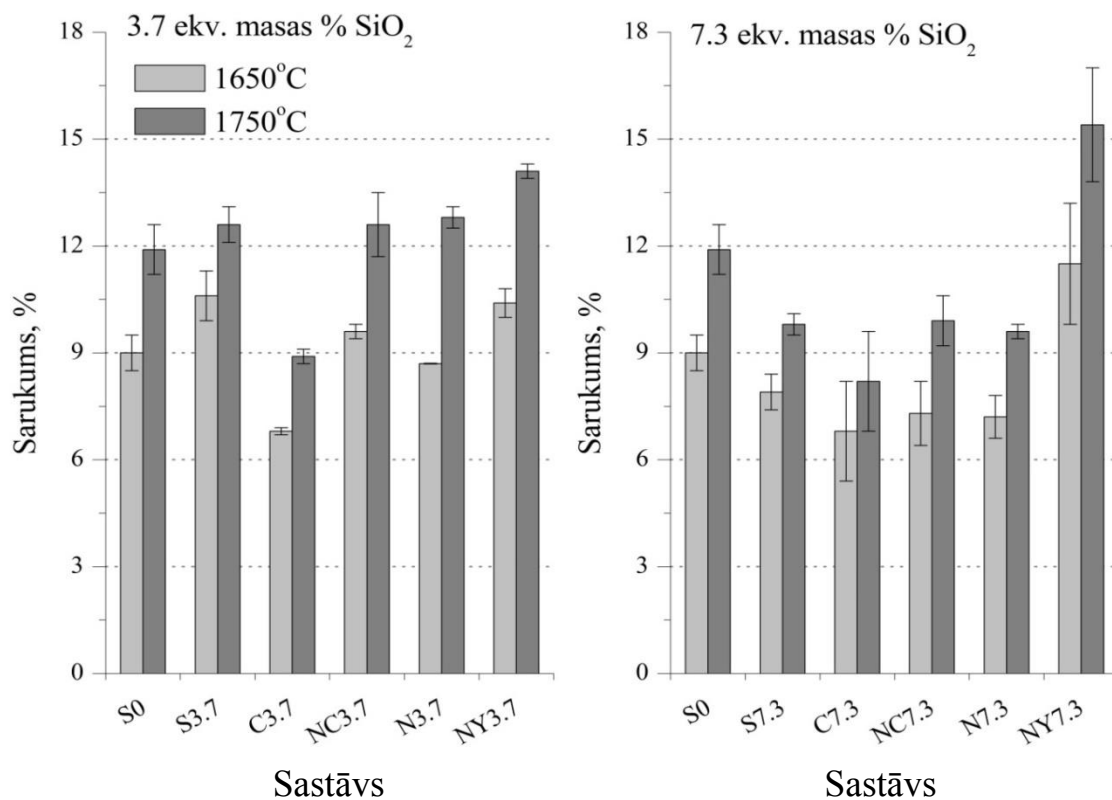
3.2.1. Mullītu veidojošās piedevas un tās daudzuma ietekme uz Al₂O₃-mullīta keramikas sarukumu

Sākotnēji tika noteikts kopējais sarukums keramikai, kurā izmantoti atšķirīgas mullītu veidojošās piedevas (amorfa mikroizmēra SiO₂ pulveris, mikroizmēra SiC pulveris un SiC, Si₃N₄ un Si₃N₄-Al₂O₃-Y₂O₃ nanopulveri). Iegūtie rezultāti grafiski attēloti 3.3. attēlā. Lai uzskatāmāk parādītu izmantotās piedevas ietekmi uz materiāla sarukumu, 3.4. attēlā atspoguļota Al₂O₃-mullīta keramikas absolūtā kopējā sarukuma izmaiņa, salīdzinot ar nemodificētu Al₂O₃ keramiku, t.i., starpība starp Al₂O₃ keramikas un Al₂O₃-mullīta keramikas kopējo sarukumu).

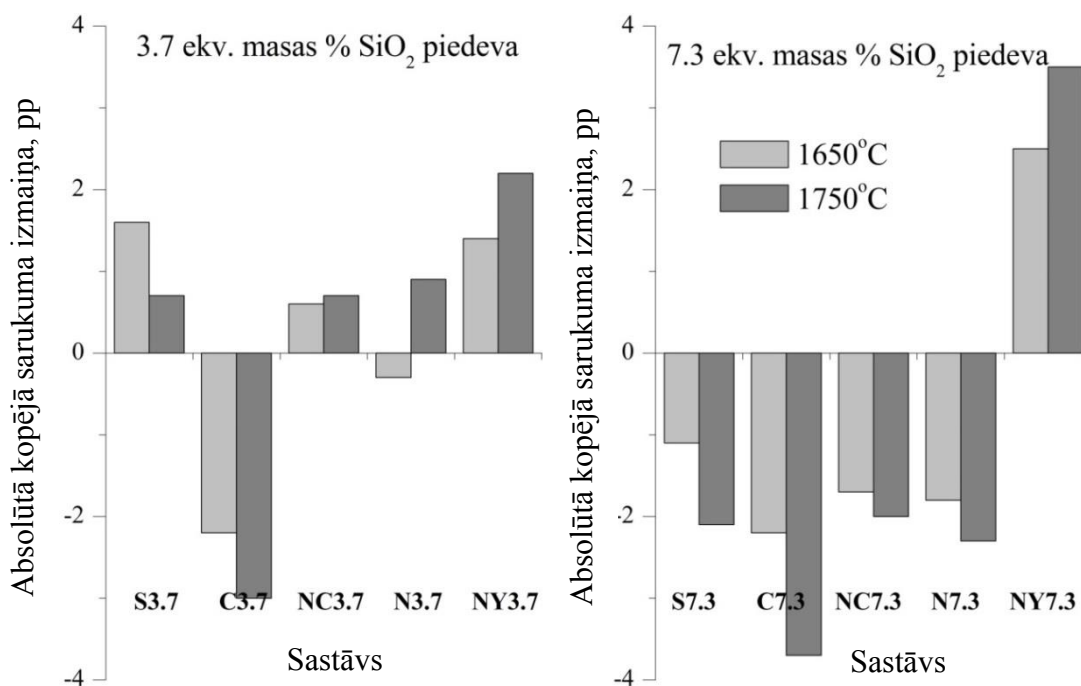
Korunda keramikas kopējais sarukums bija 8.3±0.7 % un 11.6±0.4 % attiecīgi 1650°C un 1750°C apdedzinātiem paraugiem. Modificējot paraugus ar SiO₂, SiC vai Si₃N₄, kopējais sarukums bija robežās no 6.6±0.9 % līdz 11.5±1.7 % 1650°C temperatūrā apdedzinātiem paraugiem un 7.3±0.1 % līdz 15.4±1.6 % 1750°C temperatūrā apdedzinātiem paraugiem. Lai gan bija sagaidāms, ka mullīta veidošanās varētu samazināt korunda keramikas kopējo sarukumu, jo mullīta veidošanās no Al₂O₃ un SiO₂ ir saistīta ar tilpuma pieaugumu [238, 239], iegūtie rezultāti liecina, ka porainā uz Al₂O₃ bāzes veidotā keramikā ar mullīta veidošanos saistītais tilpuma pieaugums ne visos gadījumos kompensē matricas sablīvēšanos.

Ar dažiem izņēmumiem (paraugi C3.7-1650, C3.7-1750 un N3.7-150), 3.7 ekv. masas % mullītu veidojošās piedevas pievienošana kopējo sarukumu palielina, bet 7.3 ekv. masas % piedevas pievienošana kopējo sarukumu samazina. Izņēmums ir NY sērijas paraugi, kuriem visos gadījumos kopējais sarukums ir lielāks nekā S0 sērijas paraugiem. Tas ir saistīts ar šķidrās fāzes veidošanos apdedzināšanas laikā, ko apstiprina dzīvsudraba porozimetrijas un SEM rezultāti (sk. 3.5.2. nodaļu 86. lpp. un 3.6.2. nodaļu 93. lpp.).

Temperatūras paaugstināšana no 1650°C līdz 1750°C sarukuma absolūto lielumu dažāda sastāva paraugiem palielināja par 1-4 procentpunktiem (pp).



3.3. att. Pētītās Al₂O₃ un Al₂O₃-mullīta keramikas kopējais sarukums

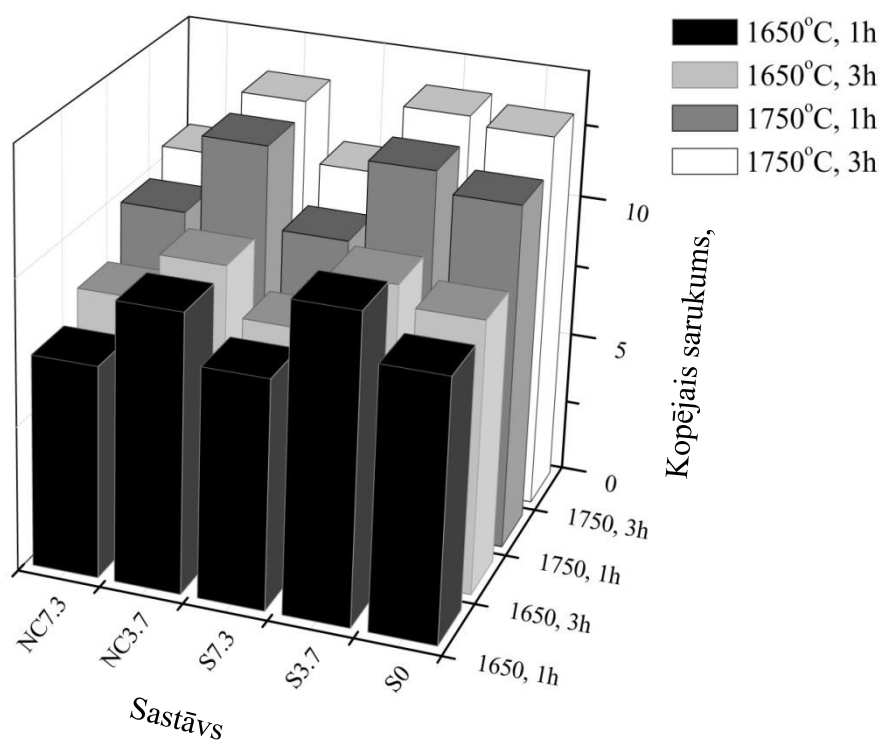


3.4. att. Absolūtā kopējā sarukuma izmaiņa procentpunktos, salīdzinot korunda keramiku ar korunda-mullīta keramiku

3.2.2. Kopējā sarukuma atkarība no izturēšanas laika maksimālajā apdedzināšanas temperatūrā

Izturēšanas laika ietekmi uz materiāla kopējo sarukumu novērtēja sastāviem S0, S3.7, S7.3, NC3.7 un NC7.3. Iegūtie rezultāti atspoguļoti grafikā 3.5. attēlā.

Nemodificētas korunda keramikas kopējais sarukums atkarībā no apdedzināšanas temperatūras un izturēšanas laika maksimālajā temperatūrā bija robežās no 9.0 ± 0.5 līdz 13.0 ± 0.7 %. Paaugstinot apdedzināšanas temperatūru un izturēšanas laiku, kopējais sarukums nedaudz palielinājās, taču lielāka ietekme uz kopējo sarukumu bija sastāvam un apdedzināšanas temperatūrai. Vismazākais sarukums bija 1h 1650°C temperatūrā apdedzinātajiem S7.3-1650 un NC7.3-1650 paraugiem (attiecīgi 7.9 ± 0.5 % un 7.3 ± 0.9 %).



3.5. att. Kopējā sarukuma atkarība no sastāva, apdedzināšanas temperatūras un izturēšanas laika maksimālajā apdedzināšanas temperatūrā

3.3. Tilpuma masa un šķietamā porainība

3.3.1. Tilpuma masa

Alumīnija pastas izmantošana ļauj iegūt keramikas materiālus ar ievērojami mazāku tilpuma masu nekā blīvai Al_2O_3 keramikai. Atkarībā no sastāva un apdedzināšanas

temperatūras tika iegūta poraina keramika ar tilpuma masu robežās no $0.95 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$ (paraugam S7.3-1650) līdz $1.26 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$ (paraugam NC3.7-1750) (sk. 3.6. att.).

Lai uzskatāmāk parādītu, kā dažādas mullītu veidojošas piedevas un apdedzināšanas temperatūra ietekmē Al_2O_3 -mullīta keramikas tilpuma masu, salīdzinot ar nemodificētu korunda keramiku, grafikā 3.7. attēlā parādīta tilpuma masas relatīvā izmaiņa salīdzinājumā ar nemodificētu Al_2O_3 keramiku. Relatīvā tilpuma masas (šķietamā blīvuma) izmaiņa (ΔTM_{rel}) tika aprēķināta pēc šāda vienādojuma:

$$\Delta TM_{rel} = \frac{TM_{A-M} - TM_A}{TM_A} \cdot 100\%, \quad (3.1)$$

kur TM_{A-M} – Al_2O_3 -mullīta keramikas tilpuma masa, g/cm^3 ;

TM_A – Al_2O_3 keramikas tilpuma masa, g/cm^3 .

Pētītās keramikas tilpuma masu ievērojami ietekmē gan apdedzināšanas temperatūra, gan pievienotā mullītu veidojošā piedeva un tās daudzums.

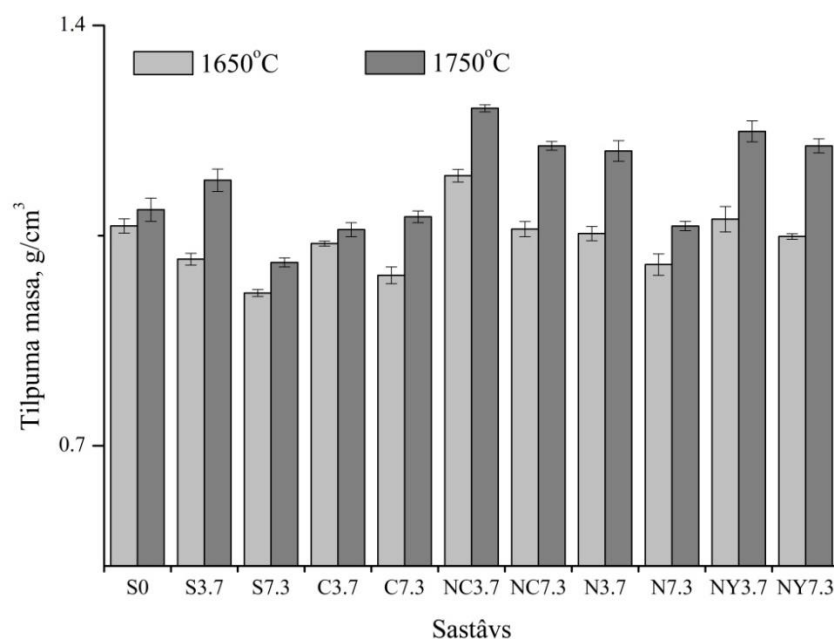
Modificējot korunda keramiku ar 3.7 ekv. masas % mullītu veidojošās piedevas, 1650°C apdedzinātiem paraugiem tilpuma masa samazinājās nedaudz vai pieauga. 1750°C apdedzinātiem paraugiem tilpuma masa pieauga (izņēmums ir paraugs C3.7-1750). Vislielākais tilpuma masas pieaugums bija ar 3.7 ekv. masas % nanopulveru modificētiem paraugiem, kas apdedzināti 1750°C temperatūrā (sk. 3.7. att.).

Mikroizmēra SiO_2 un SiC pulveru piedeva materiāla tilpuma masu samazināja. Izņēmums ir paraugs S3.7-1750, kura tilpuma masa bija lielāka, salīdzinot ar tādā pašā temperatūrā apdedzinātu nemodificētu korunda keramiku. Mullīta sintēzei izmantojot SiC vai Si_3N_4 saturošus nanopulverus, tilpuma masa gandrīz visos gadījumos samazinājās minimāli 1650°C temperatūrā apdedzinātiem paraugiem un pieauga 1750°C temperatūrā apdedzinātiem paraugiem (sk. 3.7. att.).

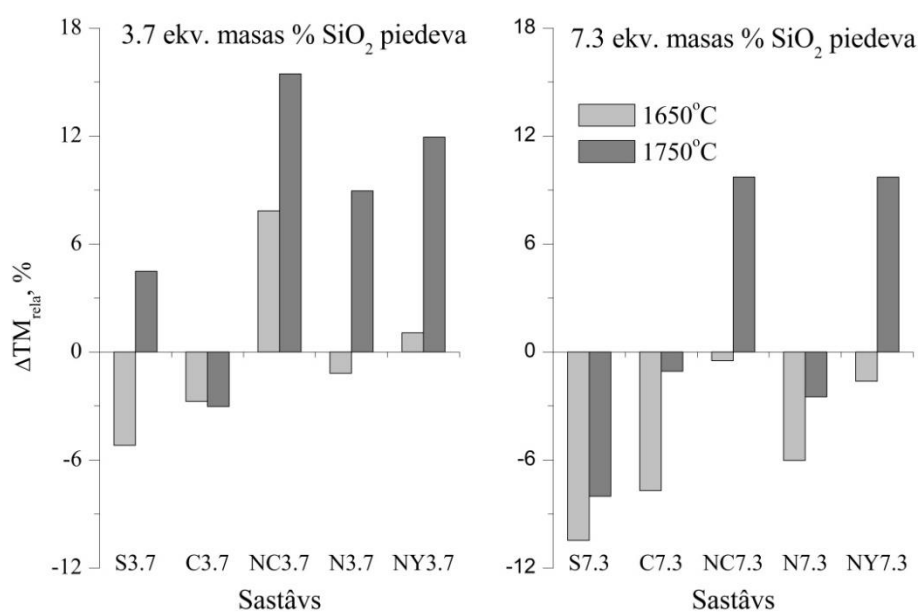
Palielinot mullītu veidojošās piedevas daudzumu no 3.7 ekv. masas % līdz 7.3 ekv. masas %, materiālu tilpuma masa samazinājās, jo mullīta veidošanās no Al_2O_3 un SiO_2 ir saistīta ar materiāla tilpuma pieaugumu [238, 239].

Paaugstinot apdedzināšanas temperatūru no 1650°C līdz 1750°C , visvairāk tilpuma masa palielinājās un šķietamā porainība samazinājās paraugiem ar sākotnējo sastāvu S3.7, NC3.7, NC7.3, N3.7, NY3.7 un NY7.3.

Tilpuma masas izmaiņu, modificējot materiālu ar mullītu veidojošu piedevu, varēja ietekmēt ne tikai saķepšanas intensitāte, bet arī suspensijas komponentu ietekme uz porainās struktūras veidošanos ūdeņraža gāzes izdalīšanās reakcijas laikā. Šo faktoru individuāla ietekme uz materiālu tilpuma masu netika pētīta.



3.6. att. Porainas Al_2O_3 un Al_2O_3 -mullīta keramikas tilpuma masa atkarībā no sastāva un apdedzināšanas temperatūras

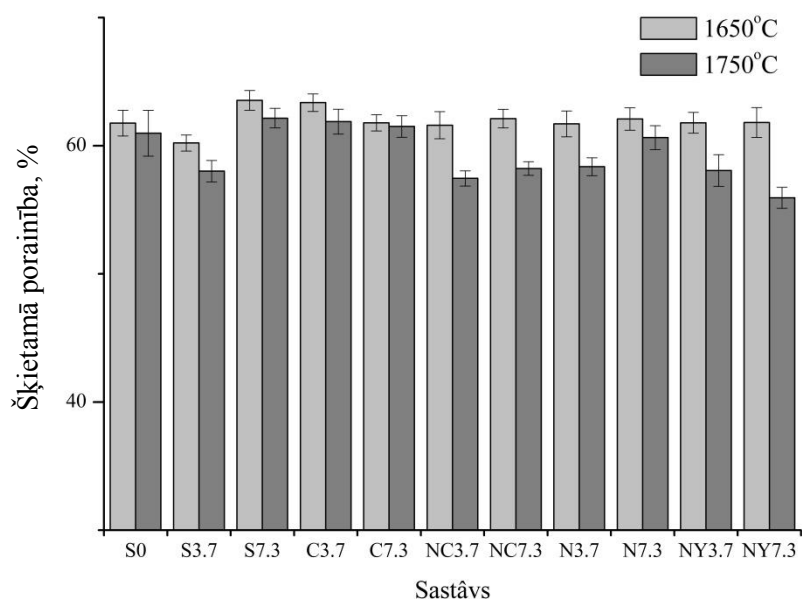


3.7. att. Relatīvā tilpuma masas izmaiņa atkarībā no sastāva un apdedzināšanas temperatūras, salīdzinot ar nemodificētu korunda keramiku

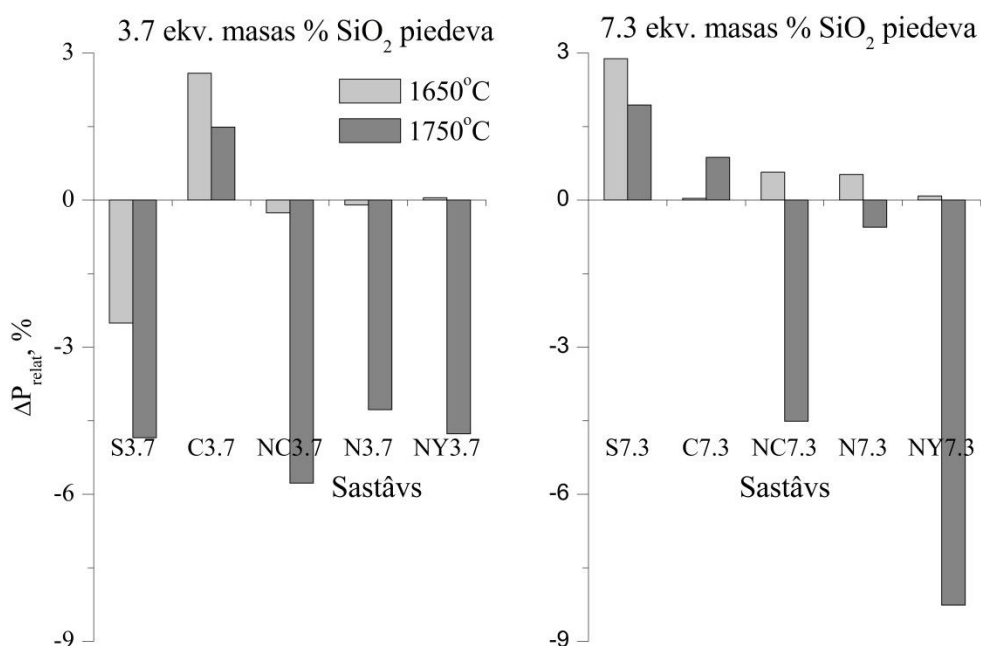
3.3.2. Šķietamā porainība

Atkarībā no apdedzināšanas temperatūras un sastāva pētīto materiālu šķietamā porainība bija robežās no $56.0 \pm 0.8\%$ (paraugam NY7.3-1750) līdz $64.0 \pm 0.8\%$ (paraugam S7.3-1650) (3.8. att.). Šķietamās porainības relatīvā izmaiņa, salīdzinot ar nemodificētu materiālu, atspoguļota 3.9. attēlā. Šķietamās porainības relatīvā izmaiņa (ΔP_{relat}) aprēķināta, izmantojot

vienādojumu (3.1) 78. lpp., tilpuma masas vērtību vietā liekot attiecīgās šķietamās porainības vērtības.



3.8. att. Pētīto materiālu šķietamā porainība



3.9. att. Relatīvā šķietamās porainības izmaiņa (ΔP_{rel}) atkarībā no sastāva un apdedzināšanas temperatūras, salīdzinot ar nemodificētu korunda keramiku

Salīdzinot ar nemodificētu korunda keramiku (sk. 3.9. att.), šķietamā porainība Al_2O_3 -mullīta keramikai, kas apdedzināta 1650°C, mainījās minimāli (izņēmums ir paraugi S3.7-1650, S7.3-1650 un C3.7-1650). Paaugstinot apdedzināšanas temperatūru līdz 1750°C, šķietamā porainība visos gadījumos samazinājās, turklāt NC3.7, NC7.3, N3.7, N7.3, NY3.7, NY7.3 un S3.7 sērijas paraugiem tā bija mazāka nekā nemodificētas korunda keramikas

šķietamā porainība. Pievienojot 3.7 un 7.3 ekv. masas % mikro izmēra SiC un 7.3. ekv. masas % mikro izmēra SiO₂ pulveri, šķietamā porainība 1750°C temperatūrā apdedzinātajiem paraugiem bija nedaudz lielāka nekā korunda keramikai.

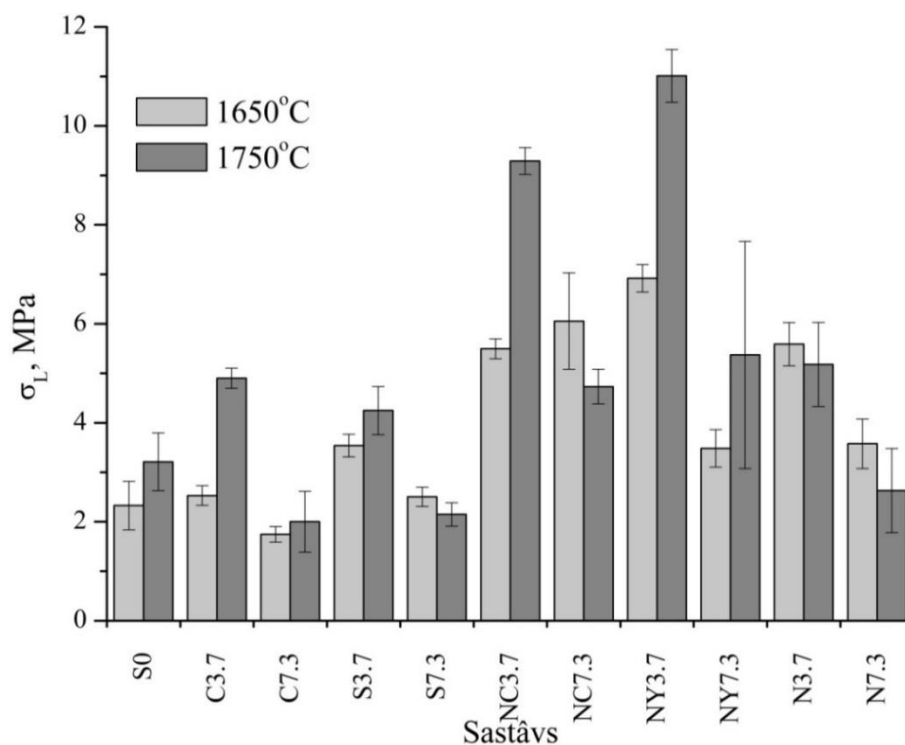
3.4. Porainas Al₂O₃-mullīta keramikas mehāniskā stiprība

3.4.1. Mullītu veidojošās piedevas un apdedzināšanas temperatūras ietekme uz porainas Al₂O₃ keramikas lieces stiprību

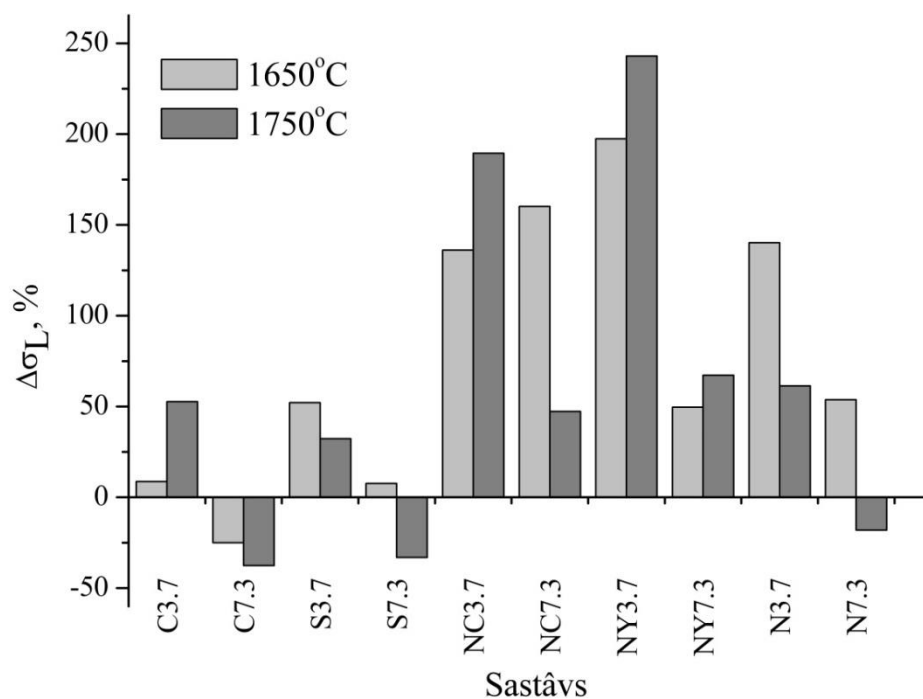
Lai novērtētu mullītu veidojošu piedevu ietekmi uz porainas Al₂O₃-mullīta keramikas mehāniskajām īpašībām, tika noteikta paraugu trīspunktu lieces stiprība. Testēja paraugus, kuri modificēti ar amorfo mikronu izmēra SiO₂, mikronu izmēra SiC un SiC, Si₃N₄ un Si₃N₄-Al₂O₃-Y₂O₃ nanopulveriem. Iegūtie rezultāti atspoguļoti 3.10. attēlā. Atsevišķos C3.7 un C7.3 sērijas paraugos pēc apdedzināšanas konstatēja plaisas, taču eksperimentos tika izmantoti tikai tie paraugi, kuros nebija vizuāli novērojamu defektu.

1650°C un 1750°C temperatūrā apdedzinātas nemodificētas korunda keramikas lieces stiprība (σ_L) bija attiecīgi 2.3 ± 0.5 MPa un 3.2 ± 0.6 MPa.

Lieces stiprības testa rezultāti liecina, ka pētīto materiālu stiprību ievērojami ietekmē gan izmantotās mullītu veidojošās piedevas veids (attiecīgi – ķīmiskais sastāvs un daļiņu izmērs), gan daudzums. Apdedzināšanas temperatūras palielināšanas no 1650°C uz 1750°C ietekme uz lieces stiprību bija mazāk izteikta. Relatīvā lieces stiprības izmaiņa $\Delta\sigma_L$ pēc Al₂O₃ keramikas modificēšanas ar SiO₂, SiC, Si₃N₄ vai Si₃N₄-Al₂O₃-Y₂O₃ piedevu tika aprēķināta, izmantojot (3.1) vienādojumu 78. lpp., kurā TM vērtības aizvietotas ar σ_L vērtībām. Iegūtie rezultāti parādīti 3.11. attēlā.



3.10. att. Porainas korunda un korunda-mullīta keramikas lieces stiprība



3.11. att. Relatīvā lieces stiprības izmaiņa pēc Al_2O_3 keramikas modificēšanas

Lielākoties korunda-mullīta kompozītu lieces stiprība bija augstāka nekā nemodificētas korunda keramikas lieces stiprība, taču tā samazinājās, palielinot mullītu veidojošās piedevas daudzumu no 3.7 ekv. masas % līdz 7.3 ekv. masas %. Atsevišķos gadījumos, palielinot

piedevas daudzumu līdz 7.3 ekv. masas %, lieces stiprība bija gandrīz tāda pati vai pat mazāka nekā korunda keramikai (paraugiem C3.7-1650, C7.3-1650, C7.3-1750, S7.3-1650, S7.3-1750 un N7.3-1750). Ievērojamāko lieces stiprības uzlabojumu, salīdzinot ar Al_2O_3 keramiku bez mullītu veidojošām piedevām, novēroja paraugos, kas modificēti ar plazmā sintezētu SiC nanopulveri un $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ nanopulveri. Tomēr jāuzsver, ka SiC nanopulvera pievienošanas pozitīvais efekts samazinās, palielinot tā daudzumu no 3.7 līdz 7.3 masas %.

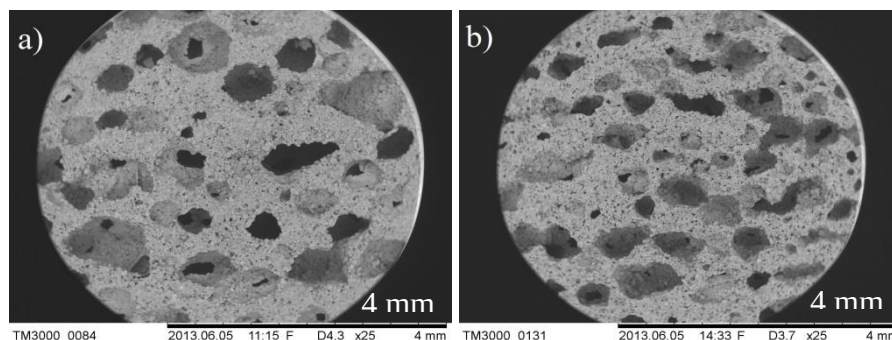
Lutra (*Luthra*) un Pārks (*Park*) savā pētījumā ir konstatējuši, ka Al_2O_3 -mullīta matricā, kas sintezēta no Al_2O_3 un SiC termodinamiska nelīdzsvara apstākļos veidojas aluminosilikātu stikls [102]. Stiklveida fāzes veidošanās uz Al_2O_3 un mullīta robežvirsmām varētu būt iemesls, kādēļ materiāla mehāniskās īpašības pasliktinās, palielinot pievienotās mullītu veidojošās piedevas daudzumu no 3.7 līdz 7.3 ekv. masas %. Stiklveida fāzes klātbūtni korunda-mullīta kompozītceramikā apstiprināja SEM rezultāti (sk. 2. pielikumu). Cits iespējamais mehānisko īpašību pasliktināšanās cēlonis varētu būt mikroheterogenitāšu (piemēram, aglomerātu) daudzuma palielināšanās keramikā, palielinot pievienotā SiO_2 vai SiO_2 veidojošās piedevas daudzumu.

Apdedzināšanas temperatūras paaugstināšana pētīto materiālu lieces stiprību uzlabo (izņēmums ir sastāvi S7.3, N3.7 un N7.3).

Tā kā ar plazmā sintezētajiem Si_3N_4 un $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ nanopulveriem modificēto paraugu tilpumā bija novērojams nehomogēns lielo poru (>0.5 mm) izvietojums (poru izmēru gradients pa paraugu augstumu), šie sastāvi tālākos eksperimentos netika izmantoti. Padziļināti salīdzinoši pētījumi (SEM, siltumvadītspējas noteikšana, dilatometrija) turpmāk veikti ar S0, S3.7, S7.3, NC3.7 un NC7.3 sērijas paraugiem.

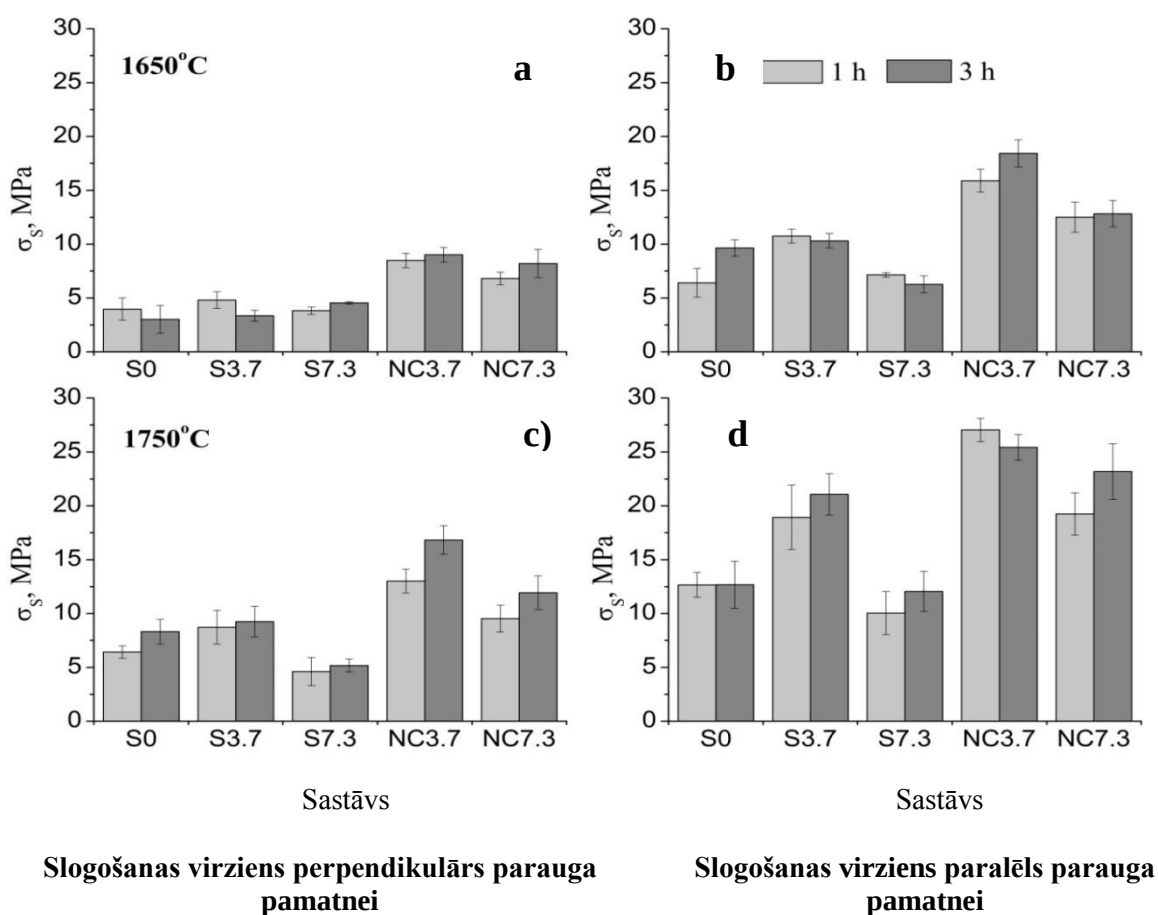
3.4.2. Porainas Al_2O_3 un Al_2O_3 -mullīta keramikas spiedes stiprības atkarība no izturēšanas laika maksimālajā apdedzināšanas temperatūrā. Spiedes stiprības anizotropija

Lai novērtētu, cik liela ietekme uz porainas Al_2O_3 un Al_2O_3 -mullīta keramikas mehāniskajām īpašībām ir izturēšanas laikam maksimālajā apdedzināšanas temperatūrā, S0, S3.7, S7.3, NC3.7 un N7.3 sērijas sastāvus apdedzināja 1650°C un 1750°C temperatūrā ar izturēšanas laiku 1 un 3 stundas. Pētāmos paraugus pārbaudīja ar spiedes testu divos virzienos – paralēlā un perpendikulārā parauga pamatnei (sk. 2.4. att. 2.4.6. nodaļā 65. lpp.). Tas tika darīts tādēļ, ka visos paraugos ūdeņraža gāzes izdalīšanās laikā veidojušos poru (izmērs no ~200 μm līdz 1.3 mm) forma bija neregulāra un izstiepta virzienā, kas paralēls parauga pamatnei (sk. 3.12. att.).



3.12. att. Pētīto materiālu makroporu formas piemēri: a) S0-1650; b) NC3.7-1650
(palielinājums: 25x)

Sastāva, apdedzināšanas temperatūras, izturēšanas laika maksimālajā apdedzināšanas temperatūrā un slogošanas virziena ietekme uz porainas Al_2O_3 un Al_2O_3 -mullīta keramikas spiedes stiprību (σ_s) atspoguļota grafikā 3.13. attēlā.



3.13. att. Spiedes stiprības atkarība no sastāva, apdedzināšanas temperatūras, izturēšanas laika un slogošanas virziena

Paraugu spiedes stiprība pamatnei perpendikulārajā virzienā (3.13. att. a) un c)) bija no 3.8 ± 0.3 līdz 13.0 ± 1.1 MPa, bet paralēlajā virzienā tā bija robežās no 6.4 ± 1.3 līdz 27.0 ± 1.1 MPa

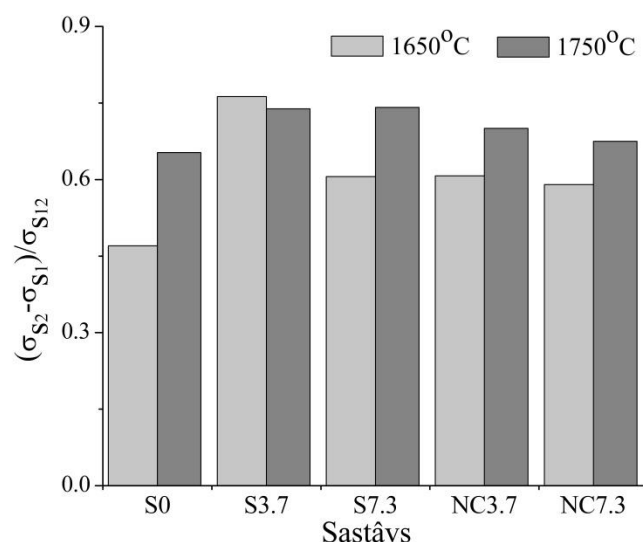
(3.13. att. b) un d)). Spiedes stiprība pamatnei paralēlajā virzienā bija 1.6 līdz 2.2 reizes augstāka nekā spiedes stiprība perpendikulārajā virzienā. Tas saistīts ar atšķirīgiem poru šķērsgriezuma laukumiem abos virzienos. Spiedes stiprība perpendikulāri parauga pamatnei ir mazāka, jo parauga pamatnei paralēlajā plaknē poru veidotais laukums ir lielāks un attiecīgi poru sieniņu veidotais laukums, uz kuru tiek pielikta slodze, ir mazāks.

Sastāva ietekme uz spiedes stiprību ir līdzīga kā lieces stiprības gadījumā, kas apstiprina faktu, ka, palielinot pievienotās mullītu veidojošās piedevas daudzumu no 3.7 ekv. masas % līdz 7.3 ekv. masas %, Al_2O_3 -mullīta keramikas mehāniskā stiprība samazinās neatkarīgi no izmantotās mullītu veidojošās piedevas veida.

Izturēšanas laika ietekme uz materiāla mehānisko stiprību izvēlētajā izturēšanas laika diapazonā nav viennozīmīga. Bija sagaidāms, ka izturēšanas laika paaugstināšana no 1 h līdz 3 h mehānisko stiprību kaut nedaudz palielinās, taču eksperimentālie rezultāti šo pieņēmumu pilnībā neapstiprina (sk. 3.13. att.). Tas netieši ļauj secināt, ka izturēšanas laika palielināšana no 1 h līdz 3 h atsevišķos gadījumos nekompensē mehāniskās stiprības samazināšanos dažādu mikroheterogenitāšu, piemēram, iekšēju plaisu dēļ. Efektīvāks paņēmieni šāda tipa materiālu mehāniskās stiprības palielināšanā ir piemērotas mullītu veidojošās piedevas izvēle un apdedzināšanas temperatūras palielināšana.

Lai novērtētu spiedes stiprības anizotropiju, var izmantot attiecību $(\sigma_{s2}-\sigma_{s1})/\sigma_{s12}$, kur σ_{s1} un σ_{s2} ir spiedes stiprība, kas noteikta virzienā, kurš ir paralēls attiecīgi īsajai un garajai elipsoidālo poru asij, un σ_{s12} ir vidējā vērtība no σ_{s1} un σ_{s2} . Šī attiecība ir tieši atkarīga no poru ģeometriskās konfigurācijas [185]. Tā ļauj savā starpā salīdzināt dažāda sastāva un dažādās temperatūrās apdedzinātu paraugu spiedes stiprības anizotropiju. Minimālā šīs attiecības vērtība ir 0, ja spiedes stiprība abos virzienos ir vienāda. Jo augstāka attiecība $(\sigma_{s2}-\sigma_{s1})/\sigma_{s12}$, jo izteiktāka ir mehāniskā anizotropija.

Spiedes stiprība mainījās plašā diapazonā atkarībā no izmantotā sastāva (sk 3.13. att.), taču spiedes stiprības anizotropija šiem materiāliem bija līdzīga neatkarīgi no tā, kāda mullītu veidojošā piedeva ir izmantota (3.14. att.). Vismazākā $(\sigma_{s2}-\sigma_{s1})/\sigma_{s12}$ vērtība bija korunda keramikas paraugiem. Korunda-mullīta kompozītkeramikas paraugiem mehāniskā anizotropija bija nedaudz izteiktāka. Tas varētu būt saistīts ar atšķirīgu daļiņu izmēru sadalījumu katrā no sastāvjiem, kā arī atšķirībām suspensiju sabiezēšanas ātrumā, ūdeņraža gāzes izdalīšanās laikā.



3.14. att. Porainas korunda un korunda-mullīta keramikas spiedes stiprības anizotropija

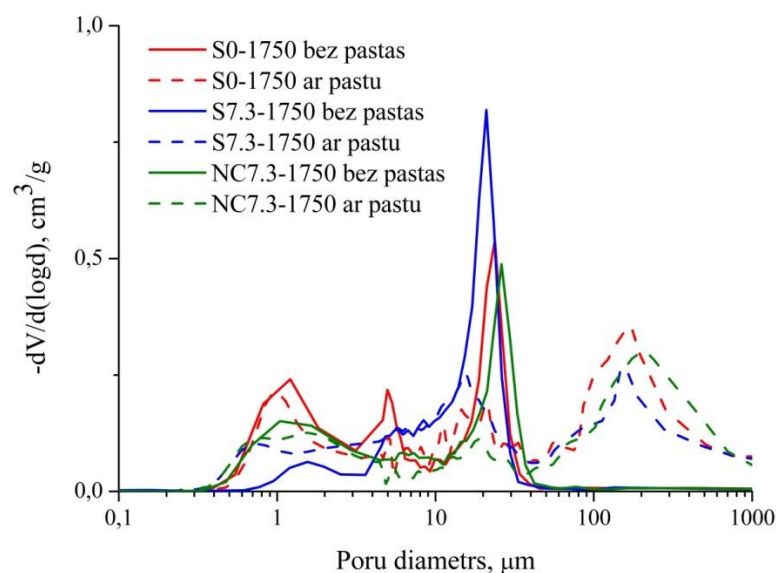
Mehāniskās anizotropijas līmenis, kuru raksturo $(\sigma_{s2}-\sigma_{s1})/\sigma_{s12}$ attiecība, nedaudz pieauga, paaugstinot materiāla apdedzināšanas temperatūru no 1650°C līdz 1750°C. Tas netieši norāda, ka spiedes stiprību ietekmē ne tikai ūdeņraža izdalīšanās rezultātā radusies porainība (ievadītās poras), bet arī poru sienu mikrostruktūra, kura ir atkarīga no izmantoto izejvielu pulveru daļiņu izmēru sadalījuma, sastāva un apdedzināšanas apstākļiem. Paaugstinot apdedzināšanas temperatūru, poru sienas sablīvējas, palielinās materiāla tilpuma masa, un rezultātā paaugstinās visa materiāla mehāniskā stiprība. Tādējādi izteiktāka kļūst ievadīto poru formas un orientācijas ietekme uz mehānisko anizotropiju.

Mehānisko anizotropiju varētu regulēt, mainot suspensijas sākotnējo viskozitāti (šajā darbā visiem sastāviem tā ir līdzīga), alumīnija pastas daudzumu un suspensijas sabiezēšanas laiku (šo lielumu ietekmē žāvēšanas apstākļi un suspensijas sastāvs).

3.5. Dzīvsudraba porozimetrijas rezultāti

3.5.1. Alumīnija pastas ietekme uz poru izmēru sadalījumu

Lai izvērtētu, kuru poru izmēra diapazonu ietekmē alumīnija pastas pievienošana, dzīvsudraba porozimetrijas (DzP) analīze tika veikta 1750°C temperatūrā apdedzinātiem S0, S7.3 un NC7.3 sastāva paraugiem (7.3 ekv. SiO₂ masas% mullītu veidojošās piedevas). Tika sagatavotas divas paraugu sērijas – ar un bez alumīnija pastas pievienošanas. Iegūtie poru izmēru sadalījuma rezultāti logaritmiskajās koordinātēs parādīti 3.15. attēlā.



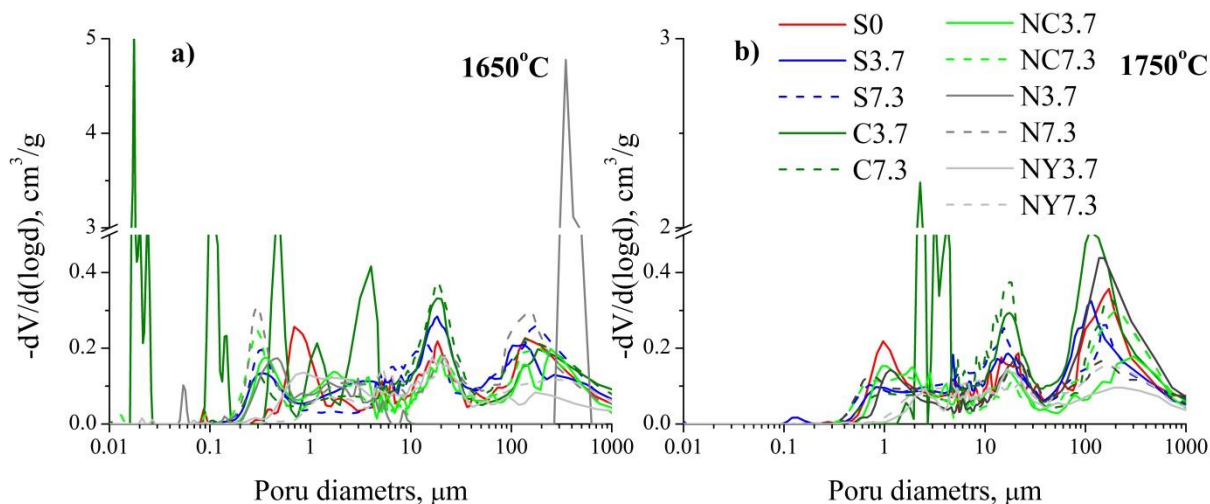
3.15. att. Logaritmiskais poru izmēru sadalījums paraugiem ar un bez alumīnija pastas pievienošanas

Alumīnija pastas pievienošana pētīto sastāvu gadījumā nodrošināja to poru veidošanos, kuru diametrs $>20\text{--}30\text{ }\mu\text{m}$. Paraugos ar un bez pastas piedevas atšķirīgs poru izmēru sadalījums bija arī intervālā no $\sim 15\text{--}30\text{ }\mu\text{m}$ – izmantojot Al pastu, poru tilpums šajā diametru intervālā bija mazāks nekā paraugos bez pastas piedevas. Poru izmēru sadalījums porām ar diametru, kas mazāks par $15\text{ }\mu\text{m}$, abos gadījumos ir līdzīgs.

3.5.2. Sastāva ietekme uz poru izmēru sadalījumu

Darba eksperimentālajā daļā mullītu veidojošās piedevas ir atšķirīgas gan pēc ķīmiskā sastāva, gan daļiņu izmēru sadalījuma. Ar DzP palīdzību tika novērtēts, kā šo izejvielu pulveri ietekmē poru izmēru sadalījumu, kas savukārt ir cieši saistīts ar citām materiāla īpašībām, piemēram, mehānisko izturību un siltumvadītspēju.

Pētītajiem paraugiem bija raksturīgs trimodāls poru izmēru sadalījums. Paaugstinot apdedzināšanas temperatūru no 1650°C līdz 1750°C , sadalījuma raksturs saglabājās līdzīgs, bet samazinājās tilpums porām, kuru diametrs $<0.3\text{ }\mu\text{m}$ (3.16. att.). Izņēmums bija paraugi C3.7-1650, NY3.7-1650 un C3.7-1750, kuros bija novērojamas ievērojamas novirzes no trimodālā poru izmēru sadalījuma, kas liecina par plaisu un/vai pārējiem paraugiem netipisku poru klātbūtni. To cēlonis varētu būt plaisu vai tukšumu veidošanās suspensijas sabiezēšanas laikā vai oksidējoties SiC un Si_3N_4 daļiņām.



3.16. att. Logaritmiskais poru izmēru sadalījums 1650°C (a) un 1750°C (b) temperatūrā apdedzinātiem paraugiem

1650°C temperatūrā apdedzinātos ar mullītu veidojošu piedevu modificētos paraugos DzP analīze uzrādīja poras ar diametru $\sim 0.2\text{--}0.7\ \mu\text{m}$ diapazonā. Paaugstinot apdedzināšanas temperatūru, šīs poras izzuda, un veidojās poras ar diametru $\sim 0.3\text{--}2.0\ \mu\text{m}$ intervālā, kas liecina, ka, paraugos, kuros veidojas mullīts, intensificējas saķepšanas procesi. Nemodificētai korunda keramikai apdedzināšanas temperatūras palielināšana no 1650°C līdz 1750°C mazo poru tilpumu ietekmēja minimāli, un to diametrs tikai nedaudz palielinājās (sk. 3.16. att.).

Mullītu veidojošā piedeva poru izmēru sadalījumu dažādās temperatūrās apdedzinātiem paraugiem ietekmēja nedaudz atšķirīgi. Palielinot mullītu veidojošās piedevas daudzumu no 3.7 līdz 7.3 ekv. masas %, nedaudz pieauga tilpums porām ar diametru $0.1\text{--}0.7\ \mu\text{m}$. Palielinot apdedzināšanas temperatūru, izteikta mullītu veidojošās piedevas daudzuma ietekme uz poru izmēru sadalījumu vairs nebija novērojama.

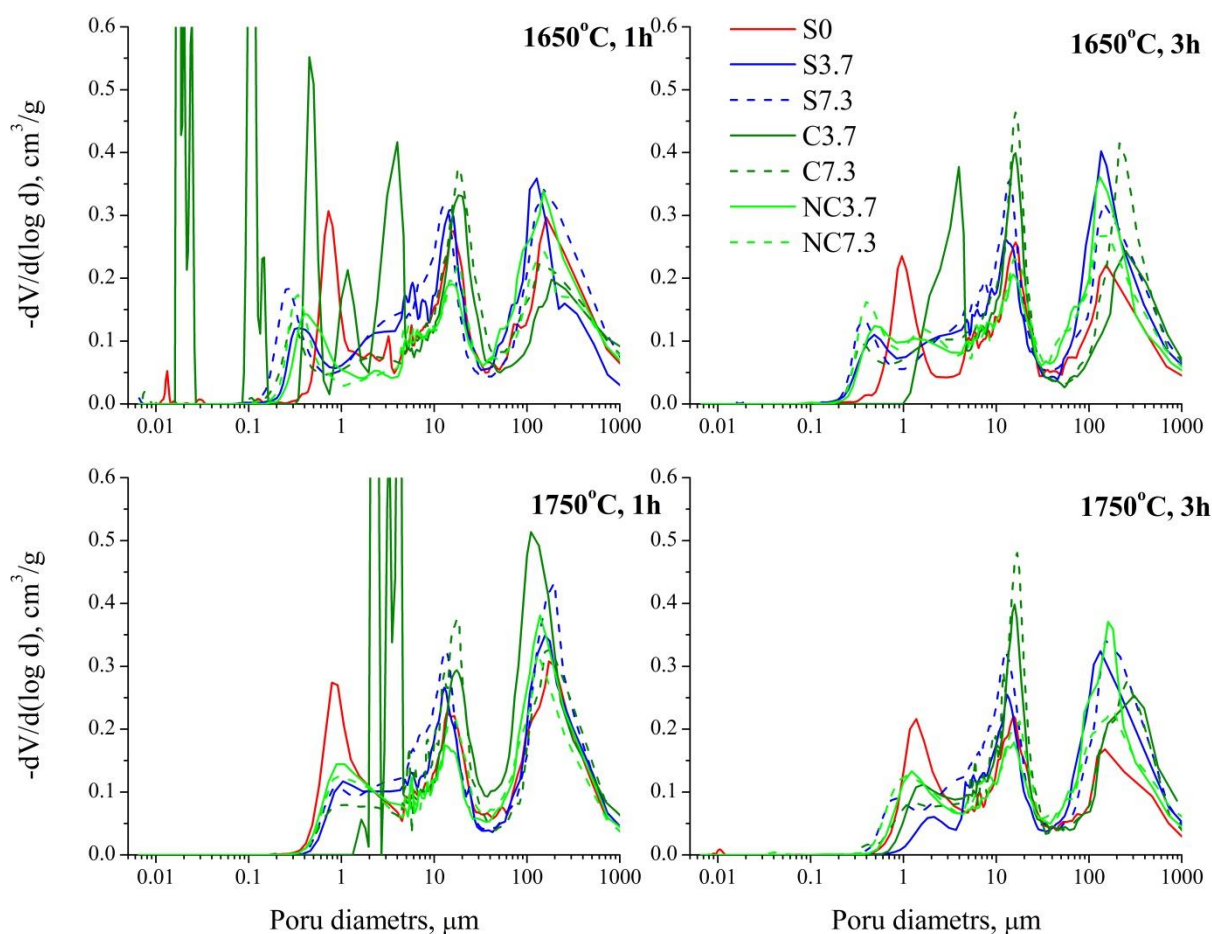
Poru izmēru sadalījums paraugiem, kuros izmantots $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ nanopulveris, liecina par blīvāku struktūru, nekā tas ir pārējo sastāvu gadījumā. Tas ir saistīts ar stiklveida fāzes klātbūtni, ko apstiprināja SEM rezultāti (3.24. d att. 3.6.2. nodaļā, 96. lpp.). Šķidrās fāzes veidošanos veicina plazmā sintezētajā $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ (91%-6%-3%) nanopulverī esošais Y_2O_3 , un šādu Y_2O_3 klātbūtnes efektu jau aprakstījuši citi autori [240, 241].

Salīdzinot pētīto materiālu lieces un spiedes stiprības datus ar dzīvsudraba porozimetrijas rezultātiem, var novērot, ka ir sakarība starp izmantoto sastāvu, poru izmēru sadalījumu poru diametru intervālā no $\sim 3\text{--}30\ \mu\text{m}$ un mehāniskajām īpašībām. Paraugiem ar labākām mehāniskajām īpašībām poru tilpums šajā diapazonā ir mazāks. Protams, jāņem vērā

tas, ka mehāniskās īpašības ietekmē arī poras pārējos izmēru diapazonos un slēgtās poras, taču par šo poru ietekmi pēc iegūtajiem DzP rezultātiem nevar spriest.

3.5.3. Apdedzināšanas temperatūras un izturēšanas laika ietekme uz poru izmēru sadalījumu

Logaritmiskais poru izmēru sadalījums paraugiem ar atšķirīgu apdedzināšanas temperatūru un izturēšanas laiku parādīts 3.17. attēlā. Šajā eksperimentā salīdzināti tika nemodificētas korunda keramikas, ar mikroizmēra SiC un SiO₂ pulveriem un SiC nanopulveri modificētas keramikas paraugi.



3.17. att. Pētīto materiālu poru izmēru sadalījums atkarībā no apdedzināšanas temperatūras un izturēšanas laika

Spriežot pēc 3.17. attēlā redzamajām poru izmēru sadalījuma līknēm, pētītajiem materiāliem apdedzināšanas temperatūras un izturēšanas laika palielināšana attiecīgi no 1650°C līdz 1750°C un no 1h līdz 3 h ietekmēja tikai poras ar diametru <3 μm. Poru tilpuma un diametra samazināšanās šajā gadījumā notikusi uz saķepšanas rēķina.

Novirzes no trimodālā poru izmēru sadalījuma, kas konstatētas 1 h izturētos paraugos, 3 h izturētos paraugos nebija novērojamas. Kā jau tas bija sagaidāms, palielinot izturēšanas laiku, samazinājās mazo poru tilpums, kas saistīts ar saķepšanas procesu. Poru izmēru sadalījums porām ar diametru lielāku par $\sim 3\mu\text{m}$ praktiski nemainījās, palielinot izturēšanas laiku līdz 3 h, kas liecina, ka šīs poras vairāk ietekmē pastas veidošanās reakcija un izmantoto pulveru daļiņu izmēru sadalījums.

Vadoties pēc dzīvsudraba porozimetrijas datiem un paraugu mehāniskās stiprības rādītājiem atkarībā no izturēšanas laika (3.4.2. nodaļa, 83.-86. lpp.), var secināt, ka šī tipa materiāliem mehānisko īpašību regulēšanā efektīva ir atbilstošas mullītu veidojošās piedevas un daudzuma izvēle. Šajā pētījumā paraugi ar visaugstāko lieces stiprību tika iegūti, izmantojot 3.7. ekv. masas% $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ un SiC nanopulverus.

3.5.4. Sastāva ietekme uz īpatnējo virsmas laukumu

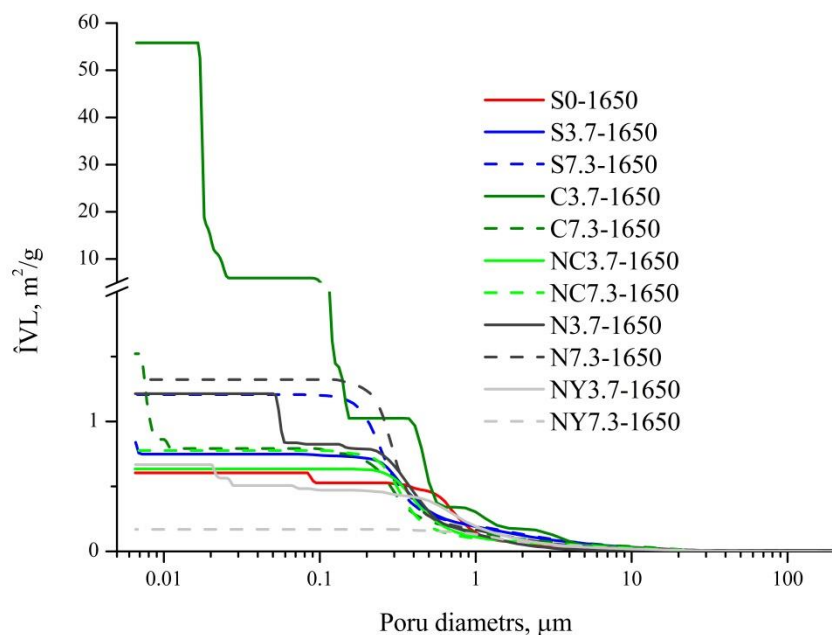
Īpatnējais virsmas laukums (ĪVL) pētītajiem materiāliem ir mazs (3.18. att. un 3.19. att.). 1650°C temperatūrā apdedzinātiem paraugiem tas nepārsniedza $\sim 1.3\text{ m}^2/\text{g}$. Paaugstinot apdedzināšanas temperatūru līdz 1750°C , virsmas laukums ievērojami samazinājās un bija robežās no ~ 0.3 līdz $0.6\text{ m}^2/\text{g}$. Izņēmums bija paraugs C3.7-1650, kura ĪVL bija ievērojami lielāks (sk. 3.18. att.). Iespējams, ka tas ir saistīts ar ĪVL palielināšanos, oksidējoties mikroizmēra SiC graudiem, vai arī ar mikroplaisām, kas radušās apdedzināšanas laikā. Lielāko virsmas laukuma daļu šim paraugam veido poras ar diametru $< 0.02\text{ }\mu\text{m}$.

1650°C apdedzinātos paraugos mulllīta kristalizācija uz korunda graudu virsmas nedaudz palielina materiāla ĪVL (sk. 3.18. att.), ja izejvielas nesatur Y_2O_3 . 1750°C temperatūrā šāds efekts nav novērojams, kas skaidrojams ar lielāku materiāla saķepšanas pakāpi, paaugstinot apdedzināšanas temperatūru.

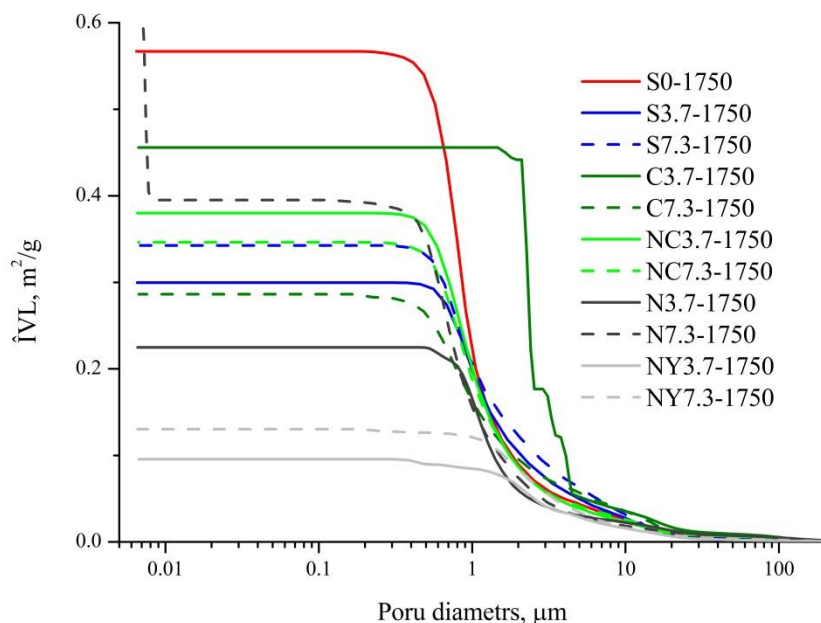
Nemodificētai korunda keramikai, lielāko ĪVL daļu veido poras ar diametru intervālā no $\sim 0.4\text{-}0.9\text{ }\mu\text{m}$ 1650°C apdedzinātos paraugos un $\sim 0.8\text{-}2\text{ }\mu\text{m}$ 1750°C apdedzinātos paraugos. 1650°C temperatūrā apdedzinātiem paraugiem, kas modificēti ar SiO_2 , SiC vai Si_3N_4 piedevu, lielāko ĪVL daļu veidojošo poru diametri ir mazāki (atkarībā no sastāva poru diametru intervālā $\sim 0.2\text{-}0.5\text{ }\mu\text{m}$, izņemot paraugu C3.7-1650). Paraugiem NY3.7 un NY7.3 ir vismazākais ĪVL, jo nanopulvera sastāvā esošais Y_2O_3 veicina stiklveida fāzes veidošanos un intensificē saķepšanu.

Paaugstinot apdedzināšanas temperatūru līdz 1750°C , visiem sastāviem ĪVL samazinās, turklāt modificētajiem paraugiem ĪVL ir mazāks, salīdzinot ar nemodificētu materiālu, kas norāda uz to, ka, kompozītsistēmā šajā temperatūrā saķepšana notiek intensīvāk nekā 1650°C .

Diametru intervāls porām, kuras veido lielāko ĪVL daļu, visiem paraugiem ir līdzīgs un atrodas $\sim 0.4\text{--}2\ \mu\text{m}$ robežās. Izņēmums ir paraugs C3.7-1750, kuram šis intervāls ir $\sim 2\text{--}4\ \mu\text{m}$.



3.18. att. Ar dzīvsudraba porozimetrijas metodi noteiktais kumulatīvais īpatnējā virsmas laukuma sadalījums 1650°C temperatūrā apdedzinātiem paraugiem



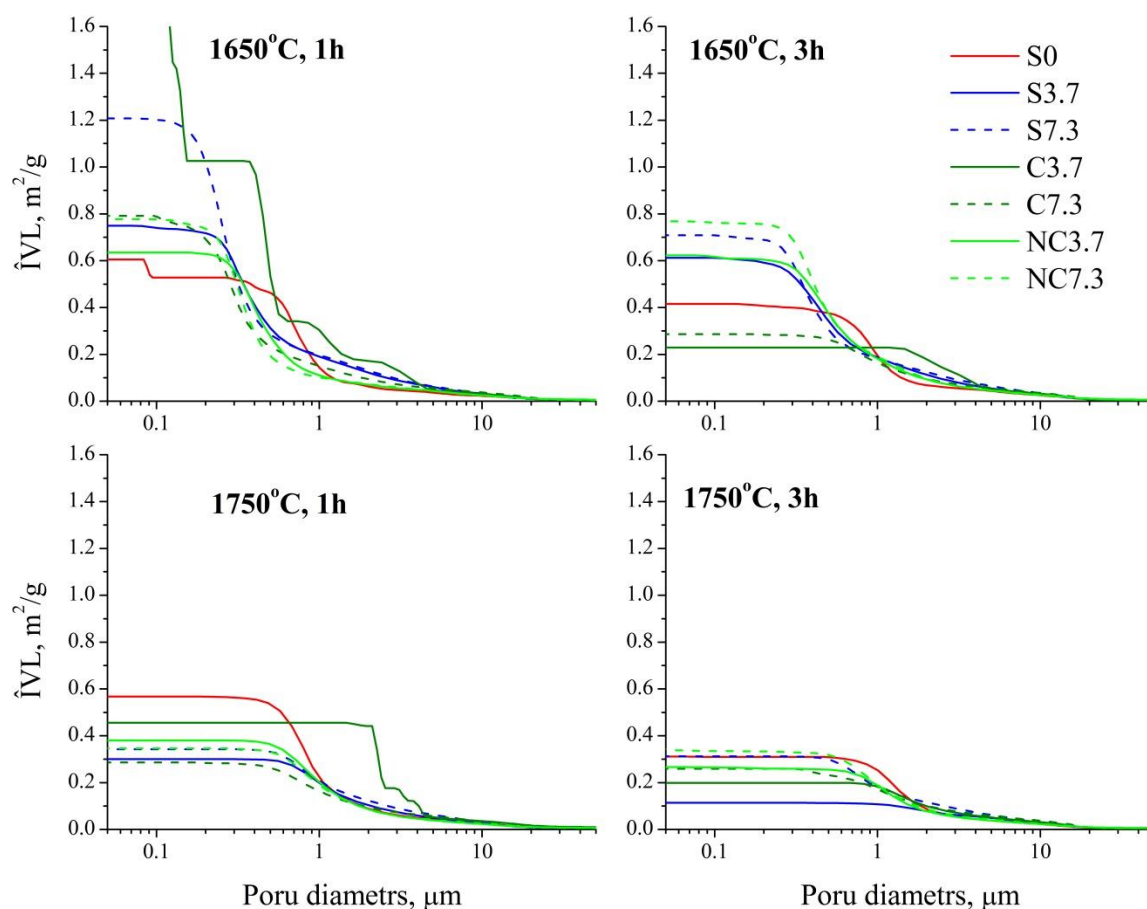
3.19. att. Ar dzīvsudraba porozimetrijas metodi noteiktais kumulatīvais īpatnējā virsmas laukuma sadalījums 1750°C temperatūrā apdedzinātiem paraugiem

3.5.5. Materiālu īpatnējā virsmas laukuma atkarība no izturēšanas laika maksimālajā apdedzināšanas temperatūrā

Izturēšanas laika ietekmi uz ĪVL novērtēja S0, S3.7, S7.3, C3.7, C7.3, NC3.7 un NC 7.3 sērijas paraugiem. Iegūtie rezultāti parādīti 3.20. attēlā.

Izturēšanas laika palielināšana lielākajai daļai paraugu ĪVL samazina, bet atsevišķos gadījumos ĪVL mainās minimāli. Vismazāk izturēšanas laika palielināšana no 1 h līdz 3 h ietekmē NC3.7 un NC7.3 sērijas paraugu ĪVL, jo SiC nanopulverim ir vismazākais daļiņu izmērs un saķepšana notiek ātrāk.

1650°C temperatūrā 3 h izturētiem paraugiem ĪVL ir $<1 \text{ m}^2/\text{g}$, bet 1750°C temperatūrā 3 h izturētiem paraugiem tas ir $<0.5 \text{ m}^2/\text{g}$. Vislielākais ĪVL samazinājums bija ar mikrozmēra SiC modificētiem paraugiem, kas apdedzināti 1650°C temperatūrā, taču, paaugstinot apdedzināšanas temperatūras līdz 1750°C, ĪVL samazinājums vairs nav tik izteikts un ĪVL ir līdzīgs gan 1 h, gan 3 h izturētiem paraugiem.



3.20. att. Kumulatīvais īpatnējā virsmas laukuma sadalījums atkarībā no pētīto paraugu izturēšanas laika maksimālajā apdedzināšanas temperatūrā

Apdedzināšanas temperatūras paaugstināšana no 1650°C līdz 1750°C ĪVL visvairāk samazina Al_2O_3 -mullīta kompozītceramikas paraugiem, bet šajā gadījumā mazāka ir izturēšanas laika ietekme uz ĪVL, salīdzinot ar nemodificētu korunda keramiku.

3.6. Pētīto materiālu struktūra

3.6.1. Makrostruktūra

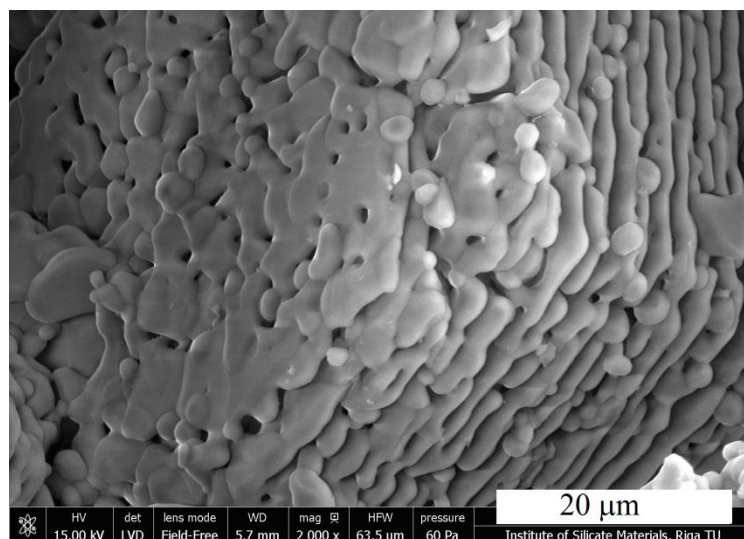
To poru formu, kuras atrodas milimetru izmēra diapazonā, ietekmē izejvielu suspensijas viskozitāte. Tā kā šajā darbā izmantotās suspensijas bija ar līdzīgu viskozitāti, poru forma un orientācija ir līdzīga. Spriežot pēc poru izmēru sadalījuma līknēm (3.16. att., 3.5.2. nodaļa, 88. lpp.) un μ DT datiem (3.2. tabula, 3.6.7. nodaļa, 100. lpp.), lielo poru (ar diametru $>100\ \mu\text{m}$) tilpums paraugos atšķiras. Iemesli tam var būt dažādi, piemēram, suspensijas komponentu ietekme uz tās viskozitātes izmaiņu un poru veidošanās reakciju, poru struktūras stabilitāte neizzāvētā paraugā u.c. Pētītajos paraugos milimetru izmēra porām ir izstiepta forma virzienā, kas paralēls veidošanas formas pamatnei. Saskaņā ar dzīvsudraba porozimetrijas rezultātiem (3.15. att. 3.5.1. nodaļa, 87. lpp.) un SEM rezultātiem (3.12. att. 3.4.2. nodaļa, 84. lpp.) ūdeņraža gāzes izdalīšanās rezultātā veidojas poras ar diametru intervālā no ~ 20 līdz $1300\ \mu\text{m}$.

3.6.2. Mikrostruktūra

Mikrostruktūra tika pētīta 1750°C temperatūrā apdedzinātiem paraugiem. Lai gan paraugu mikrostruktūras analīze ar SEM ir komplicēta tādēļ, ka materiāls veidots no komponentiem, kas ir ievērojami atšķirīgi izmēru ziņā, piemēram, sākotnējo $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ un $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ vidējie graudu izmēri ir $3\ \mu\text{m}$ un $80\ \mu\text{m}$, atsevišķas likumsakarības izdevās konstatēt.

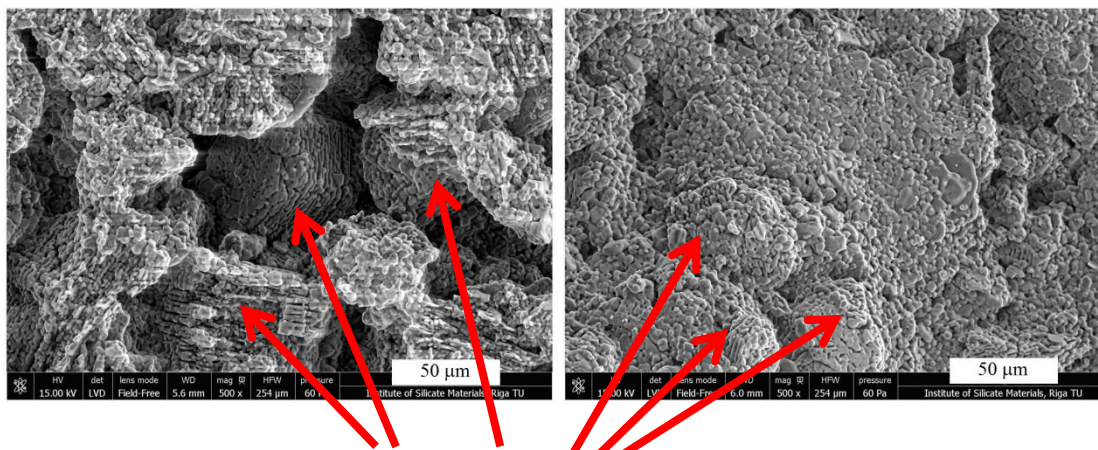
Visu pētīto materiālu pamatā ir Al_2O_3 matrica, kura veidota, saķepinot smalkgraudainu $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ un rupjgraudainu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, kurš pēc apdedzināšanas pāriet stabilākajā α formā. Turpmāk tekstā, analizējot SEM rezultātus, smalkie korunda graudi apzīmēti kā *primārais korunds*, bet sākotnējie $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ graudi apzīmēti kā *sekundārais korunds*.

Sekundārie korunda graudi ir liela izmēra (virs $50\ \mu\text{m}$) aglomerāti, kurus veido sīkāki kristāli, kas sakārtoti īpatnējā slāņainā struktūrā. Uzskatāms piemērs sekundārā korunda grauda struktūrai ir parādīts 3.21. un 3.22. attēlā. Šāda struktūra veidojusies, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pārveidojoties par $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, un ir atkarīga no izmantotā $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ graudu sākotnējās struktūras.



3.21. att. Sekundārā korunda grauda struktūra

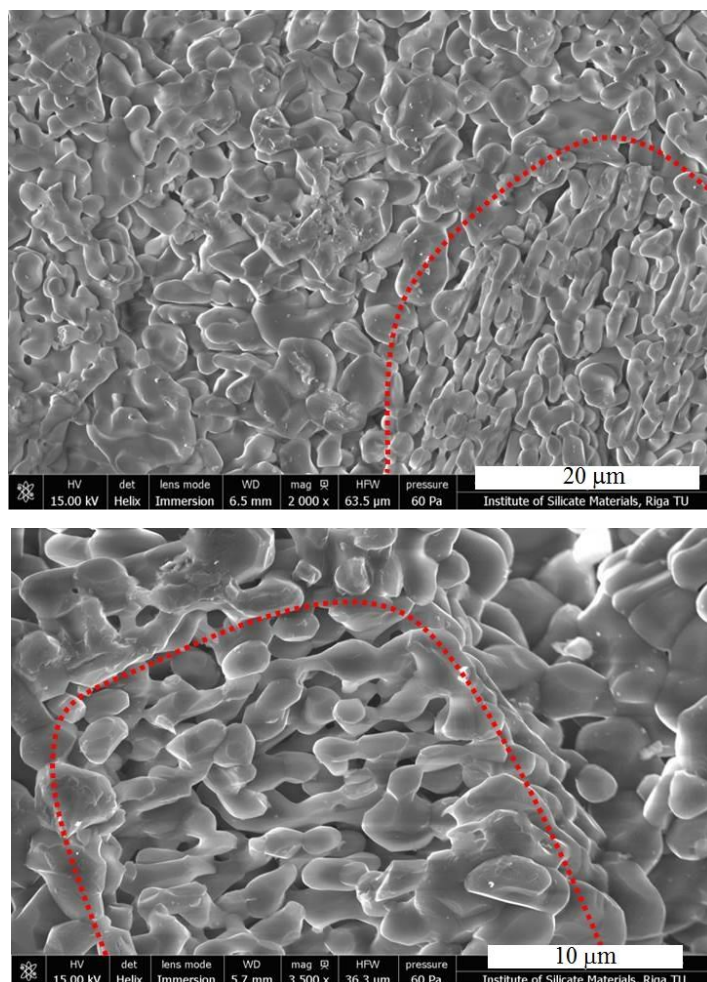
Pētīto materiālu struktūra mikro līmenī ir nehomogēna, taču 500x palielinājumā ir novērojami divi tipiski struktūras profili, kuru piemēri parādīti 3.22. attēlā. Pirmais no tiem ir saistīts ar ļoti izteiktu reljefu, kuru veido lielie sekundārā korunda graudi, kurus aptver primārie korunda graudi, bet otra tipa struktūra ir daudz viendabīgāka, un to veido salīdzinoši nelielie primārā korunda graudi. Šādas zonas vairāk sastopamas uz lielo, ūdeņraža izdalīšanās procesā veidojušos poru sienīnām.



Sekundārie Al_2O_3 graudi

3.22. att. Divi tipiskie struktūras profili paraugā S0-1750

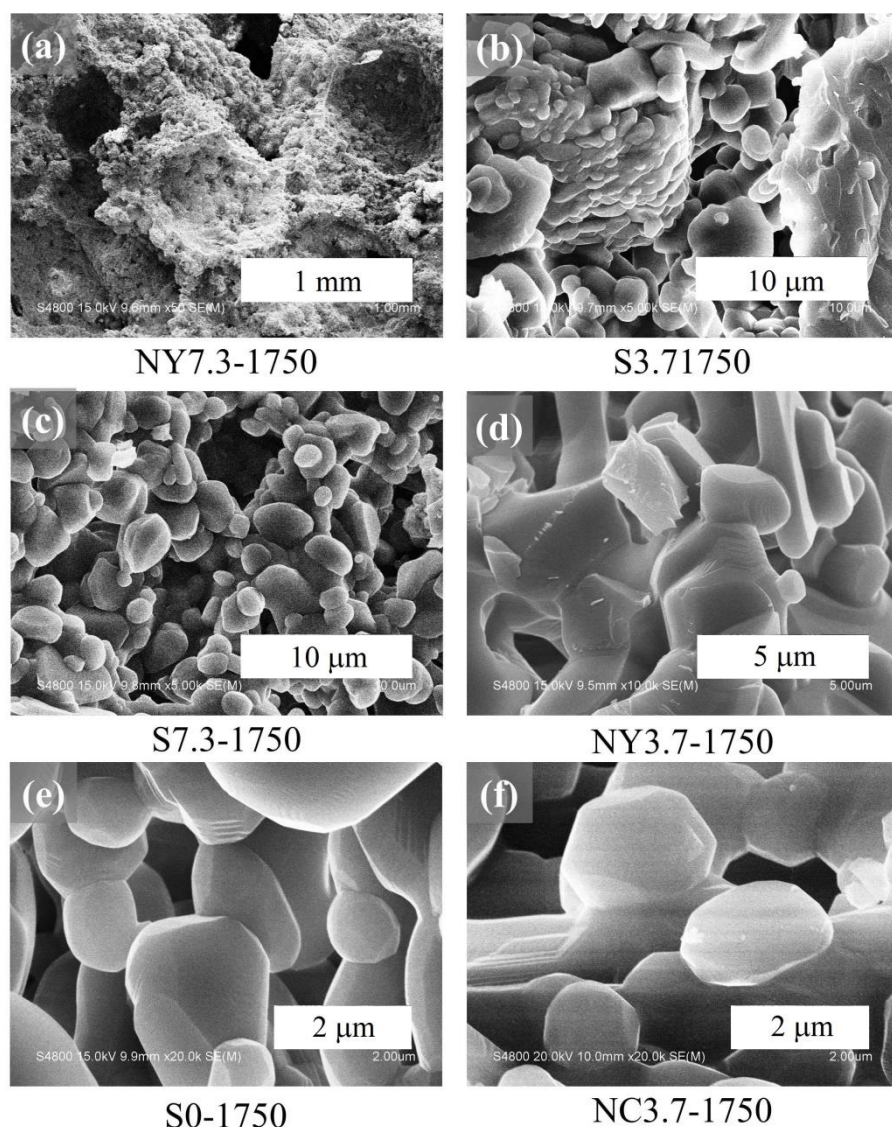
Nemodificētā Al_2O_3 keramikā materiāla mehānisko stiprību galvenokārt nosaka saķepšanas pakāpe starp primārajiem korunda graudiem, kuri savukārt savā starpā saista lielos sekundārā korunda graudus. 3.23. attēls ilustrē zonu, kur sekundārais korunda grauds saistīts ar saķepušajiem primārajiem korunda graudiem.



3.23. att. Sekundārie korunda graudi (attēlā iezīmēti ar punktētu līniju) primāro korunda graudu matricā paraugā S0-1750 (mēroga nogrieznis atbilst 20 un 10 μm)

Nelielos SEM palielinājumos materiālu mikrostruktūra atgādināja brokoļa vai ziedkāposta galviņu (3.24. a att.). Šāda struktūra veidojas tāpēc, ka materiālu pamatā ir rupjās $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ daļiņas ($>50\text{ }\mu\text{m}$), kuras ieskauj salīdzinoši smalkie $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ graudi ($d_{50} = 3\text{ }\mu\text{m}$) un atkarībā no sastāva arī silīciju saturošie komponenti – SiO_2 , SiC , Si_3N_4 (3.24. b att.).

Ar nanopulveriem modificētās keramikas struktūra ir nedaudz blīvāka, salīdzinot ar nemodificētu korunda keramiku. Visblīvākā struktūra ir paraugiem, kas modificēti ar Si_3N_4 nanopulveri, kas leģēts ar Y_2O_3 (3.24. d att.). SEM analīze liecina, ka paraugos, kuru izejvielas saturēja Y_2O_3 , apdedzināšanas laikā notikusi šķidrās fāzes veidošanās un tai sekojoša sablīvēšanās. Šie rezultāti saskan ar iepriekš aprakstītajiem tilpuma masas, lieces stiprības un DzP rezultātiem.



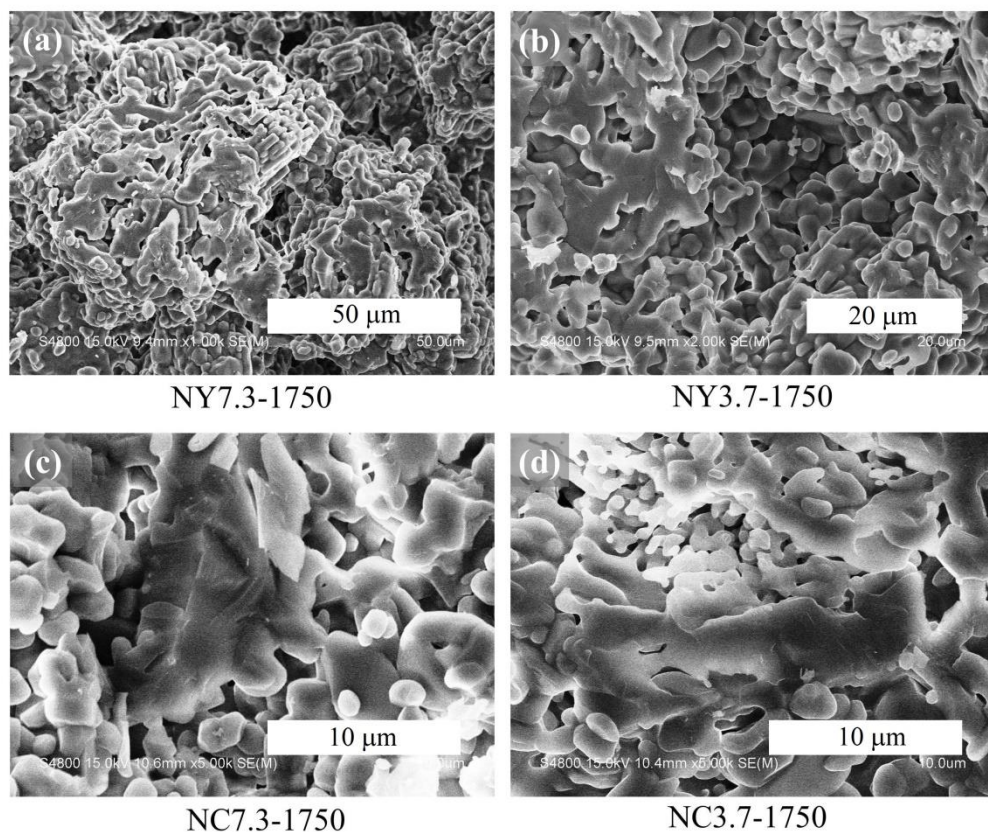
3.24. att. 1750°C temperatūrā apdedzinātu paraugu mikrostruktūras piemēri

Salīdzinot nemodificētas Al_2O_3 mikrostruktūru ar Al_2O_3 -mullīta keramikas mikrostruktūru, varēja konstatēt, ka ar SiO_2 vai SiO_2 veidojošu piedevu modificētajos paraugos kontakti starp daļiņām ir labāk izveidojušies, taču neizdevās novērot ievērojamas mikrostruktūras atšķirības paraugiem, kas modificēti ar atšķirīgu mullītu veidojošās piedevas daudzumu.

Paraugos, kuri modificēti ar SiC un Si_3N_4 nanopulveriem, bija novērojami veidojumi, kas parādīti 3.25. a-d attēlos. Domājams, ka to veidošanās saistīta ar nanodaļiņu aglomerātiem un to intensīvu saķepšanu apdedzināšanas laikā, jo materiālu formēšanas procesā nekādas speciālas disperģēšanas metodes (piemēram, ultraskaņu) neizmantoja. Tomēr, neskatoties uz aglomerātu klātbūtni, ar nanopulveriem modificēto materiālu mehāniskās īpašības bija labākas. Tas saistīts ar to, ka nanopulveri vienmērīgāk izkliedējas starp Al_2O_3 graudiem nekā

mikroizmēra mullītu veidojošās piedevas un to saskares virsmas laukums ar Al_2O_3 graudiem ir ievērojami lielāks.

Poru izmēru diapazons materiālos ir ļoti plašs. Ūdeņraža gāzes izdalīšanās laikā veidojušās gan milimetru izmēra poras (3.24. a att.), gan mikrometru izmēra poras (3.24. c att.). Daļu mikronu izmēra poru veido tukšumi starp daļiņām (3.24. d, e, f att.).



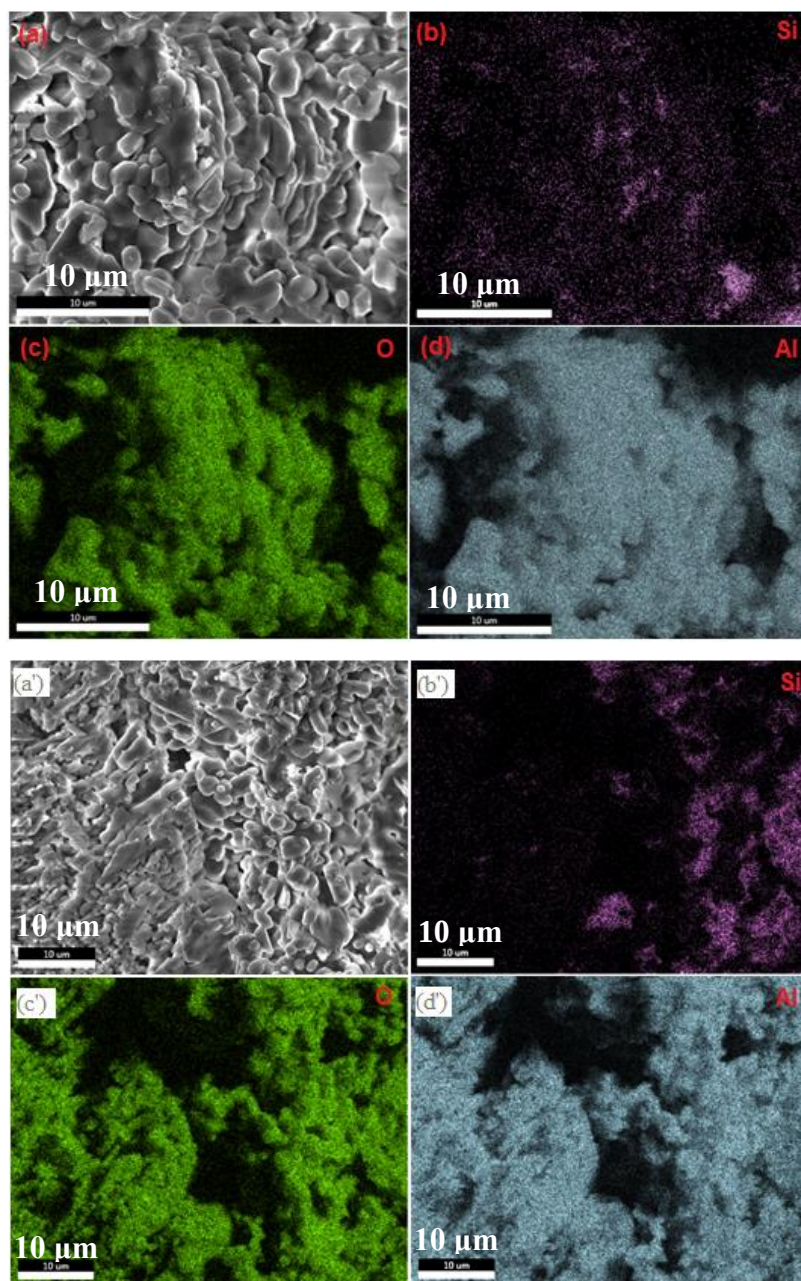
3.25. att. Ar SiC un $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ nanopulveriem modificētas Al_2O_3 keramikas SEM mikrofotogrāfijas

Pētītajos materiālos ar SEM palīdzību izdevās konstatēt arī nelielu stiklveida fāzes klātbūtni (sk. ilustratīvus piemērus 2. pielikumā).

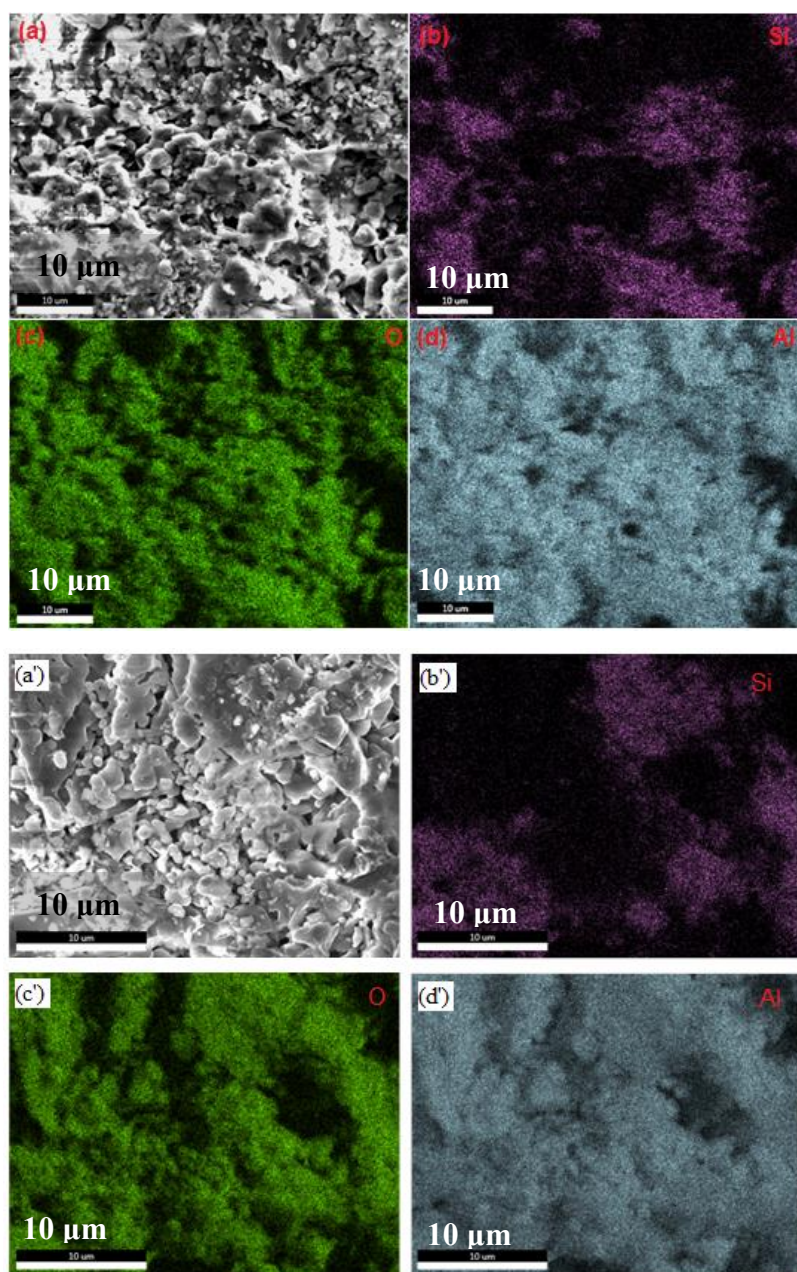
3.6.3. Izklīdētās rentgenstaru enerģijas spektroskopijas rezultāti

Pētītajos materiālos mullīts ir vienīgais kristāliskais savienojums, kura kristāliskais režģis satur gan Si, gan Al, gan O atomus. Si atomus var saturēt arī stiklveida fāze vai neizreaģējis SiO_2 , taču, spriežot pēc puskvantitatīvās rentgenstaru difraktometrijas rezultātiem (3.1. tabula, 3.1.1. nodaļa, 73. lpp.) un SEM rezultātiem, pētītajos materiālos kvarcs un stiklveida fāze ir salīdzinoši nedomāz, tāpēc lielāko daļu Si atomiem atbilstošo signālu dod

mullīts. Lai aptuveni novērtētu mullīta fāzes izvietojumu Al_2O_3 matricā, izmantojām izkliedētās rentgenstaru enerģijas spektroskopiju (IRES). Lai salīdzinātu, kā Si atomus saturošā fāze ir izkliedēta Al_2O_3 matricā, veicām IRES kartēšanu (*mapping*) paraugiem S7.3-1750 (sastāvs ar 7.3 masas % SiO_2) un NC7.3-1750 (sastāvs ar 7.3 ekv. masas % SiC nanopulvera). Analīzes laikā tika meklētas zonas, kurās iespējams uztvert silīcija atomiem atbilstošos signālus. Iegūtie kartēšanas rezultāti parādīti 3.26. un 3.27. attēlā.



3.26. att. Parauga S7.3-1750 SEM mikrofotogrāfijas (a un a') un IRES kartēšanas rezultāti silīcijam (b un b'), skābeklim (c un c') un alumīnijam (d un d'); mēroga nogriežņi atbilst 10 μm



3.27. att. Parauga NC7.3-1750 SEM mikrofotogrāfijas (a un a') un IRES kartēšanas rezultāti silīcijam (b un b'), skābeklim (c un c') un alumīnijam (d un d'); mēroga nogriežņi atbilst 10 μm

Spriežot pēc IRES kartēšanas rezultātiem un tajos redzamā Si atomus saturošo zonu izvietojuma, mullīta fāze ar mikroizmēra SiO_2 modificētajos paraugos ir izkļaidēta nevienmērīgāk (sk. 3.26. att.), salīdzinot ar paraugiem, kuros mullīts veidojies SiC nanopulvera reakcijā ar Al_2O_3 (3.27. att.).

Pēc SEM mikrofotogrāfijām un IRES kartēšanas rezultātiem nebija iespējams viennozīmīgi spriest par mullīta fāzes morfoloģiju, tāpēc ar IRES punktu analīzes metodi tika meklēti Si atomiem atbilstošie signāli dažādos mikrostruktūras elementos (piemēram, atšķirīgas

`formas un izmēru graudos, aglomerātos u.c.), bet netika konstatēta viennozīmīga saistība starp graudu formu, izmēru un Si signālu blīvumu.

3.6.7. Rentgenstaru mikrodatorotomogrāfijas rezultāti

Ar μ DT tika analizēti 1650°C un 1750°C temperatūrā apdedzināti S0, S3.7, S7.3 un NC3.7 sērijas paraugi. Pēc μ DT datiem aprēķinātie vidējie poru un poru sienīņu izmēri doti 3.2. tabulā.

3.2. tabula

Ar μ DT noteiktie poru un poru sienīņu izmēri

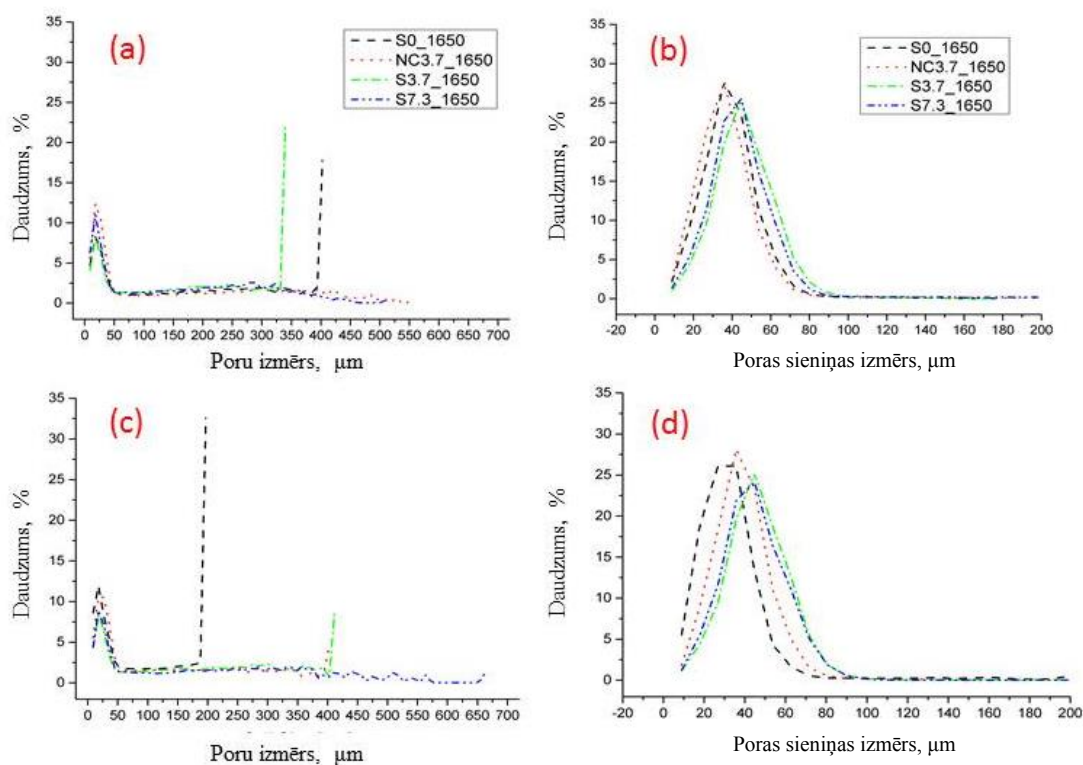
Sastāvs	1650°C apdedzināti paraugi		1750°C apdedzināti paraugi	
	Vidējais poru izmērs, μm	Vidējais poru sienīņu izmērs, μm	Vidējais poru izmērs, μm	Vidējais poru sienīņu izmērs, μm
S0	211	40	111	35
NC3.7	188	39	154	39
S3.7	192	47	198	47
S7.3	175	47	217	45

Poru un sienīņu izmērus vairāk ietekmē izmantotā mullītu veidojošā piedeva, bet temperatūras ietekme ir mazāka. Poru sienīņas paraugos ar mikroizmēra SiO_2 piedevu ir nedaudz biežākas par poru sienīņām paraugos ar sastāvu S0 un NC3.7.

Poru izmēru (diametru) un poru sienīņu izmēru sadalījums parādīts 3.28. attēlā. Spriežot pēc poru izmēru sadalījuma (3.28. a un c att.), paraugos dominē poras ar diametru līdz 50 μm (izņēmums ir paraugi ar sastāvu S0 un S3.7).

Poru sienīņu izmēru sadalījums norāda uz nelielu sarukumu, palielinot apdedzināšanas temperatūru no 1650°C līdz 1750°C (3.28. b un d att.).

Ar μ DT palīdzību trīsdimensionāli (3D) vizualizēta paraugu mikrostruktūra parādīta 3. pielikumā.



3.28. att. Poru izmēru sadalījums (a) 1650°C apdedzinātiem paraugiem, (c) 1750°C apdedzinātiem paraugiem; poru sienīgu izmēru sadalījums (b) 1650°C apdedzinātiem paraugiem, (d) 1750°C apdedzinātiem paraugiem

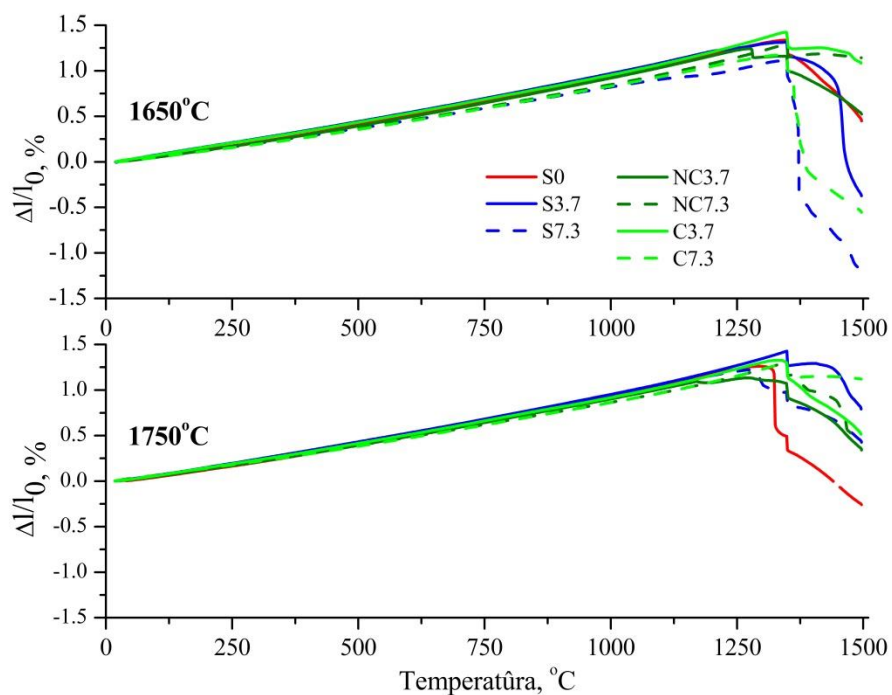
3.7. Dilatometrijas rezultāti

Apdedzinātiem S0, S, C un NC sēriju paraugiem tika veikts dilatometrijas tests, lai novērtētu pētīto materiālu termisko izplešanos un lineārās izplešanās termisko koeficientu (LITK) α . Iegūtie rezultāti atspoguļoti grafikā 3.29. attēlā.

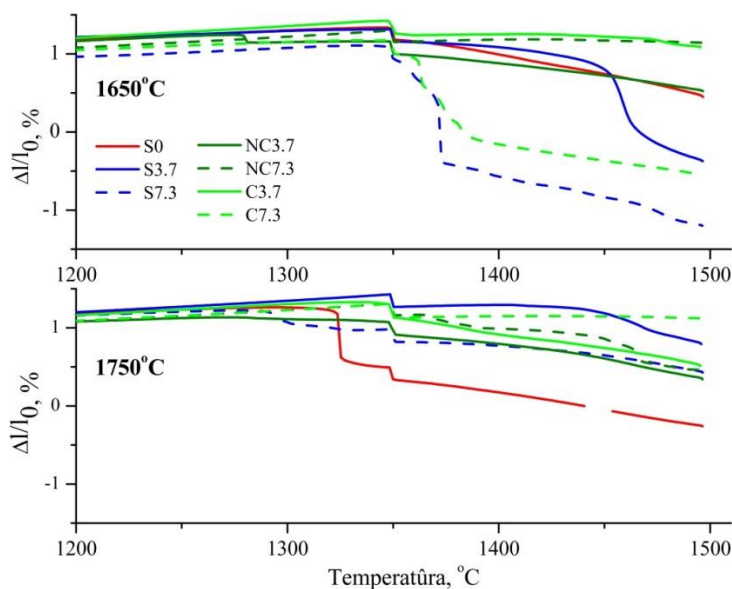
Paraugus vienmērīgi karsējot temperatūras intervālā no 20°C līdz aptuveni 1250°C, tie vienmērīgi izplešas, un izplešanās šajā temperatūru diapazonā nepārsniedz 1.5 % no sākotnējā parauga garuma. Sastāva ietekme šajā temperatūru diapazonā ir niecīga, lai gan nedaudz mazāk izpletās ar 7.3 ekv. masas % mikroizmēra SiC un SiC nanopulveri modificētie paraugi.

Sākot ar ~1250°C-1350°C (atkarībā no sastāva un apdedzināšanas temperatūras) un turpinot karsēt līdz 1500°C, paraugos bija novērojams sarukums. 1650°C temperatūrā apdedzinātai Al₂O₃-mullīta keramikai tas ir aptuveni tāds pats vai pat nedaudz lielāks nekā 1750°C apdedzinātiem paraugiem (3.30. att.). Izņēmums ir NC7.3 un C3.7 sērijas paraugi. Vislielākais sarukums novērojams paraugos S7.3-1650, C7.3-1650, S3.7-1650 un S0-1750.

Interesanti, ka parauga S0-1750 garums temperatūras intervālā no $\sim 1300^{\circ}\text{C}$ līdz 1500°C samazinās vairāk nekā 1650°C apdedzināta parauga garums (attiecīgi par aptuveni 0.5 un 1 %).



3.29. att. Pētīto paraugu relatīvā garuma izmaiņa, karsējot materiālus no istabas temperatūras līdz 1500°C



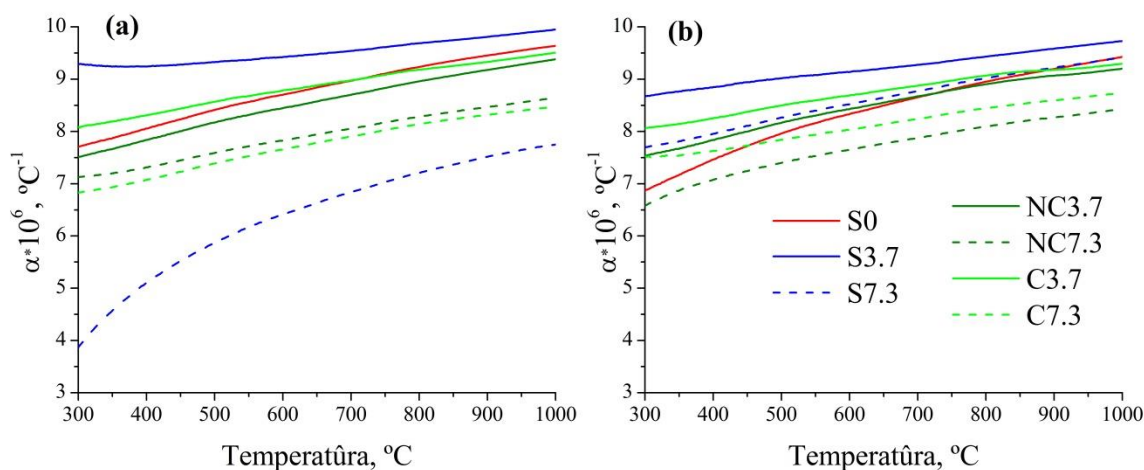
3.30. att. Apdedzinātu paraugu relatīvā garuma izmaiņa temperatūras intervālā no 1200°C līdz 1500°C

Šo materiālu sarukumu atkārtotas karsēšanas laikā varētu izskaidrot ar šķidrās fāzes veidošanos, kas veicina materiāla sablīvēšanos. Nemodificētā Al_2O_3 keramikā tā varētu

veidoties izejvielās esošo piemaisījuma elementu, piemēram, nātrija dēļ. Tā kā 1750°C temperatūrā apdedzinātās Al₂O₃-mullīta keramikas mikrostruktūra saskaņā ar DzP rezultātiem (3.16. att., 3.5.2. nodaļa, 88. lpp.) ir blīvāka) un pašu mazāko poru (diametru diapazonā 0.1-2 μm) tilpums ir mazāks nekā 1650°C temperatūrā apdedzinātiem materiāliem, šiem sastāviem atkārtotas karsēšanas laikā līdz 1250°C-1350°C sablīvēšanās ir mazāk izteikta.

Augsttemperatūras materiālu lineāro izmēru izmaiņa (gan izplešanās, gan sarukums) atkārtotas karsēšanas laikā (*reheat linear change*) ir diezgan bieži sastopama parādība, kuras lielumu ietekmē materiāla ieguves tehnoloģija [242].

Pētīto materiālu LITK izmaiņa temperatūras diapazonā no 300°C līdz 1000°C atspoguļota 3.31. attēlā. Iegūtās LITK vērtības nemodificētai korunda keramikai ir tuvas tām, kas atrodamas literatūrā, un 1000°C temperatūrā ir nedaudz virs $9 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. Salīdzinot ar nemodificētu materiālu (paraugi S0-1650 un S0-1750), LITK ir nedaudz zemāks paraugiem S7.3-1650, NC7.3-1650, C7.3-1650, C7.3-1750 un NC7.3-1750. Palielinot apdedzināšanas temperatūru no 1650°C līdz 1750°C, atšķirības LITK vērtībās modificētai un nemodificētai keramikai samazinās.

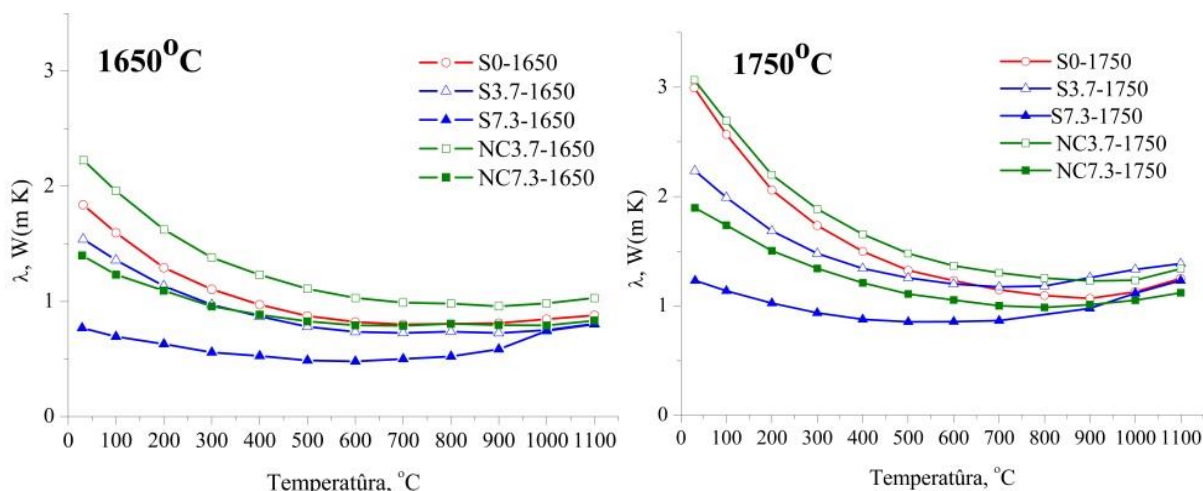


3.31. att. Pētīto materiālu LITK (a) 1650°C un (b) 1750°C temperatūrā apdedzinātiem paraugiem

3.8. Siltumvadītspēja

Mullītu veidojošās piedevas un apdedzināšanas temperatūras ietekme uz porainas Al₂O₃-mullīta keramikas siltumvadītspēju salīdzinājumā ar nemodificētas Al₂O₃ keramikas siltumvadītspēju parādīta grafikos 3.32. attēlā. Šajos eksperimentos mullīta fāzes veidošanai izmantoti SiO₂ mikroizmēra pulveris un SiC nanopulveris.

Ar lāzērimpulsa metodi noteiktās paraugu siltumvadītspējas vērtības istabas temperatūrā un 1100°C dotas 3.3. tabulā.



3.32. att. Porainas Al_2O_3 un Al_2O_3 -mullīta keramikas siltumvadītspēja

3.3. tabula

Pētīto paraugu siltumvadītspēja istabas temperatūrā un 1100°C temperatūrā

Sastāvs	1650°C apdedzināti paraugi		1750°C apdedzināti paraugi	
	$\lambda_{\text{istabas } t^\circ}$, W/(m·K)	$\lambda_{1100^\circ\text{C}}$, W/(m·K)	$\lambda_{\text{istabas } t^\circ}$, W/(m·K)	$\lambda_{1100^\circ\text{C}}$, W/(m·K)
S0	1.84	0.88	2.99	1.25
S3.7	1.54	0.81	2.23	1.39
S7.3	0.77	0.80	1.23	1.23
NC3.7	2.23	1.03	3.07	1.34
NC7.3	1.40	0.83	1.90	1.12

Materiālu efektīvo siltumvadītspēju ietekmē gan porainība (atkarīga no izejvielu daļiņu izmēra sadalījuma, izejvielu kompozīcijas, apdedzināšanas temperatūras u.c. faktoriem), gan kompozīta individuālo komponentu siltumvadītspēja, gan Al_2O_3 , mullīta un stiklveida fāzes daudzums un savstarpējais izvietojums. Ņemot vērā, ka mullīta siltumvadītspēja ir mazāka nekā korundam, bija sagaidāms, ka Al_2O_3 -mullīta keramikas siltumvadītspēja būs mazāka nekā korunda keramikai, taču šis pieņēmums konkrētajā gadījumā apstiprinājās tikai daļēji. Gandrīz visos gadījumos SiO_2 vai SiC pievienošana $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ un $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ maisījumam samazināja materiāla siltumvadītspēju, un viszemākā siltumvadītspēja bija ar 7.3 masas % SiO_2 modificētajiem paraugiem abās apdedzināšanas temperatūrās. Izņēmums ir paraugi NC3.7-

1650 un NC3.7-1750, kuru siltumvadītspēja ir lielāka nekā paraugiem S0-1650 un S0-1750. Tas varētu būt skaidrojams ar to, ka mullīta klātbūtne korunda matricā šajos divos paraugos nekompensē siltumvadītspējas pieaugumu, kura cēlonis ir mikrostruktūras atšķirības starp modificētu un nemodificētu Al_2O_3 keramiku.

Saskaņā ar DzP rezultātiem, paraugiem ar sastāvu S0, NC3.7 un NC7.3 abās apdedzināšanas temperatūrās ir vismazākais poru tilpums poru diametru intervālā no 2 līdz 20 μm (3.16. att., 3.5.2. nodaļa, 88. lpp.), salīdzinot ar pārējiem paraugiem, kuriem noteikta siltumvadītspēja. Poru izmēru sadalījums šajā diametru intervālā lielākoties ir atkarīgs no sākotnējā sastāva, bet mazāk atkarīgs no apdedzināšanas temperatūras. SEM analīze parādīja, ka paraugiem bez mullītu veidojošām piedevām un paraugiem ar nanoizmēra SiC piedevu ir blīvāka mikrostruktūra nekā paraugiem ar mikroizmēra SiO_2 piedevu (mikrostruktūras SEM attēli 1750°C apdedzinātiem paraugiem doti 4. pielikumā). Šie rezultāti saskan ar DzP datiem (3.16. att., 3.5.2. nodaļa, 88. lpp.).

Paaugstinot materiāla apdedzināšanas temperatūru, materiālu siltumvadītspēja nedaudz pieaug uz drumstalas sablīvēšanās rēķina. Saķepināšana 1750°C galvenokārt samazināja poru tilpumu porām, kuru diametrs mazāks par 2 μm . Par mikrostruktūras sablīvēšanos liecina arī μDT rezultāti (3.28. b un d att. 3.6.7. nodaļā, 101. lpp.).

Izmantojot μDT , tika konstatēts, ka paraugiem ar zemāko siltumvadītspēju (S3.7 un S7.3 abās apdedzināšanas temperatūrās) ir lielāks poru sienīņu biezums nekā paraugiem ar augstāku siltumvadītspēju (NC3.7 un S0 abās apdedzināšanas temperatūrās) (3.2. tabula 3.6.7. nodaļā, 100. lpp.).

Sastāva ietekme uz siltumvadītspēju ir izteiktāka zemās temperatūrās. Paaugstinot siltumvadītspējas noteikšanas temperatūru, paraugiem ar dažādiem sastāviem siltumvadītspēja kļūst līdzīga (3.32. att.). Sākotnēji materiālu siltumvadītspēja samazinās, bet pēc tam atkal pieaug. Šis pieaugums ir saistīts ar to, ka pieaug īpatsvars siltuma pārnesei siltuma starojuma ceļā [203, 206]. Pētīto paraugu makrostruktūra un mikrostruktūra saskaņā ar SEM, DzP un μDT rezultātiem ir līdzīga neatkarīgi no sākotnējā sastāva, tādēļ mikrostruktūras (šajā gadījumā poru izmēra un orientācijas) ietekme augstās temperatūrās dominē pār sastāva ietekmi uz siltumvadītspēju.

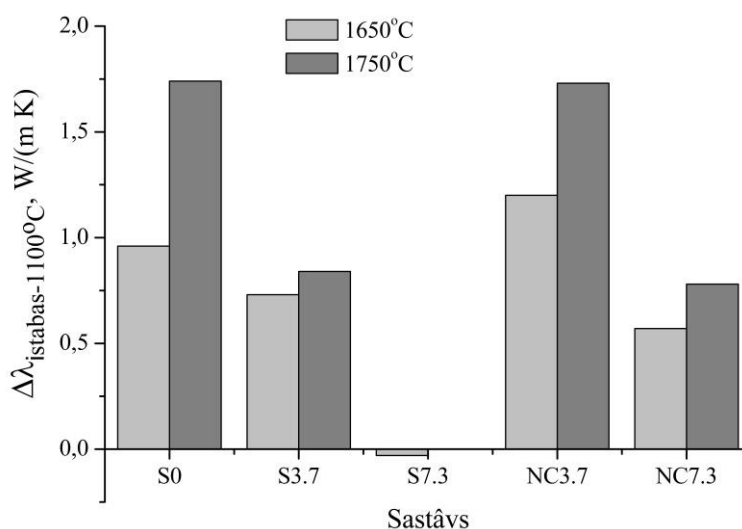
Viszemākā siltumvadītspēja pētītajiem materiāliem bija novērojama 500°C līdz 900°C intervālā (3.4. tabula). Netika konstatēta tieša saistība starp sākotnējo parauga sastāvu un minimālo siltumvadītspēju, taču tika novērots, ka temperatūra, kurā Al_2O_3 -mullīta keramikā sākas siltuma starošana, samazinājās, palielinot mikroizmēra SiO_2 vai nanoizmēra SiC piedevas daudzumu no 3.7 ekv. masas % līdz 7.3 ekv. masas %. Domājams, ka tas varētu būt saistīts ar

stiklveida fāzes daudzuma palielināšanos materiālā, jo saskaņā ar Lī (*Lee*) un Kingerija (*Kingery*) pētījumu [243] fotonu vadāmību (starošanu) stiklos novēro zemākās temperatūrās, nekā polikristāliskos oksīdos. Jāatzīmē, ka vides temperatūras ietekme uz siltumvadītspēju samazinājās, palielinot pievienotā mikroizmēra SiO₂ vai nanoizmēra SiC daudzumu (3.33. att.).

3.4. tabula

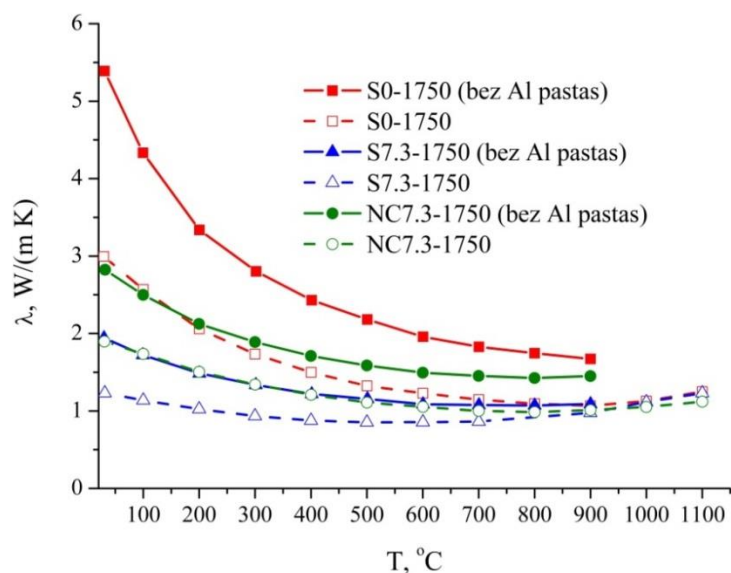
Minimālās siltumvadītspējas vērtības un attiecīgās temperatūras

Sastāvs	1650°C apdedzināti paraugi		1750°C apdedzināti paraugi	
	$\lambda_{\min}$, W/m·K	Temperatūra, °C	$\lambda_{\min}$, W/m·K	Temperatūra, °C
S0	0.80	700	1.07	900
S3.7	0.73	900	1.17	700
S7.3	0.48	600	0.85	500
NC3.7	0.96	900	1.23	900
NC7.3	0.79	700	0.99	800



3.33. att. Starpība starp pētīto materiālu siltumvadītspēju istabas temperatūrā un 1100°C

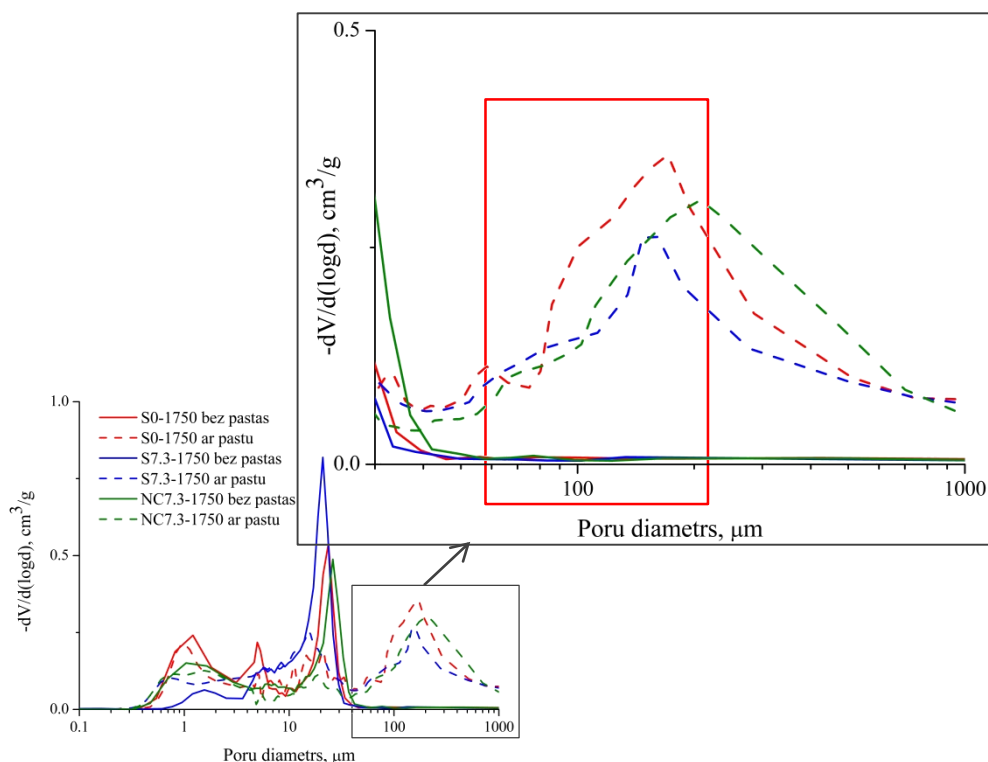
Lai novērtētu, kā poru veidojošā aģenta (Al pastas) pievienošana ietekmē materiāla siltumvadītspēju, tika salīdzināta siltumvadītspēja 1750°C apdedzinātiem paraugiem ar un bez pastas piedevas. Iegūtie rezultāti atspoguļoti 3.34. attēlā.



3.34. att. Siltumvadītspēja paraugiem ar un bez alumīnija pastas piedevas

Spriežot pēc rezultātiem, kas iegūti izmantojot lāzera impulsa analīzes metodi, kuras gadījumā tiek izmantoti ļoti nelieli paraugi, alumīnija pastas pievienošana pētīto materiālu siltumvadītspēju samazina salīdzinoši nedaudz. Lielāka ietekme uz siltumvadītspēju ir izmantotajām izejvielām un to kompozīcijai. Piemēram, 1750°C temperatūrā apdedzinātam, ar 7.3 masas % mikroizmēra SiO₂ modificētam paraugam bez Al pastas izmantošanas siltumvadītspēja ir mazāka nekā tādā pašā temperatūrā apdedzinātai nemodificētai korunda keramikai ar Al pastas piedevu.

Visvairāk pastas pievienošana samazināja nemodificētas Al₂O₃ keramikas siltumvadītspēju istabas temperatūrā – 1750°C temperatūrā apdedzinātu paraugu gadījumā par ~2.4 W/(m·K). 1750°C temperatūrā apdedzinātu sastāvu S7.3 un NC7.3 gadījumā šī ietekme ir mazāka (λ izmaiņa ir attiecīgi ~0.7 un 0.9 W/(m·K)). Pievienojot Al pastu, poru tilpums paraugā S0-1750 poru diametru intervālā ~50-200 μ m ir lielāks nekā paraugos NC7.3-1750 un S7.3-1750 (sk. poru izmēra sadalījuma līknes 3.35. attēlā). Tas varētu izskaidrot, kāpēc 0.1 masas % Al pastas piedeva parauga S0-1750 siltumvadītspēju samazina vairāk nekā paraugiem S7.3-1750 un S7.3-1750. Šajā gadījumā nevar viennozīmīgi spriest, vai atšķirīgie poru tilpumi attiecīgajā poru izmēru diapazonā ir radušies sastāva, suspensiju viskozitātes, atšķirīga suspensijas sabiezēšanas ātruma vai arī visu šo faktoru kombinācijas dēļ. Šie rezultāti gan liecina, ka Al pastas reakcijā ar ūdeni veidojušos poru tilpuma regulēšana ar dažādu paņēmienu palīdzību (piemēram, pastas daudzums, suspensijas viskozitātes pielāgošana, poru veidošanās reakcijas ātruma regulēšana u.c.) var dot iespēju nedaudz izmainīt materiāla siltumvadītspēju vēlamajā virzienā.



3.35. att. Poru izmēru sadalījums 1750°C temperatūrā apdedzinātiem paraugiem ar un bez Al pastas piedevas

3.9. Mullītu veidojošo piedevu un to daudzuma ietekme uz porainas

Al_2O_3 -mullīta keramikas termiskā trieciena izturību

Lai novērtētu, kā mainās porainas Al_2O_3 keramikas termiskā trieciena izturība (TTI) atkarībā no izmantotās piedevas, straujas uzkaršanās un atdzišanās cikliem pakļāva 1750°C temperatūrā apdedzinātus S0, S3.7, S7.3, NC3.7 un NC7.3 sērijas paraugus. NC sērija (ar SiC nanopulveri modificētā) tika izvēlēta, jo paraugam NC3.7-1750 bija optimāla mehāniskās stiprības un šķietamās porainības kombinācija. Salīdzināšanai darba autore izvēlējās paraugus, kas modificēti ar amorfo mikroizmēra SiO_2 , jo šiem paraugiem bija zemāka siltumvadītspēja nekā NC sērijas materiāliem. TTI salīdzināšanai izmantots relatīvais elastības modulis (E_{relat}):

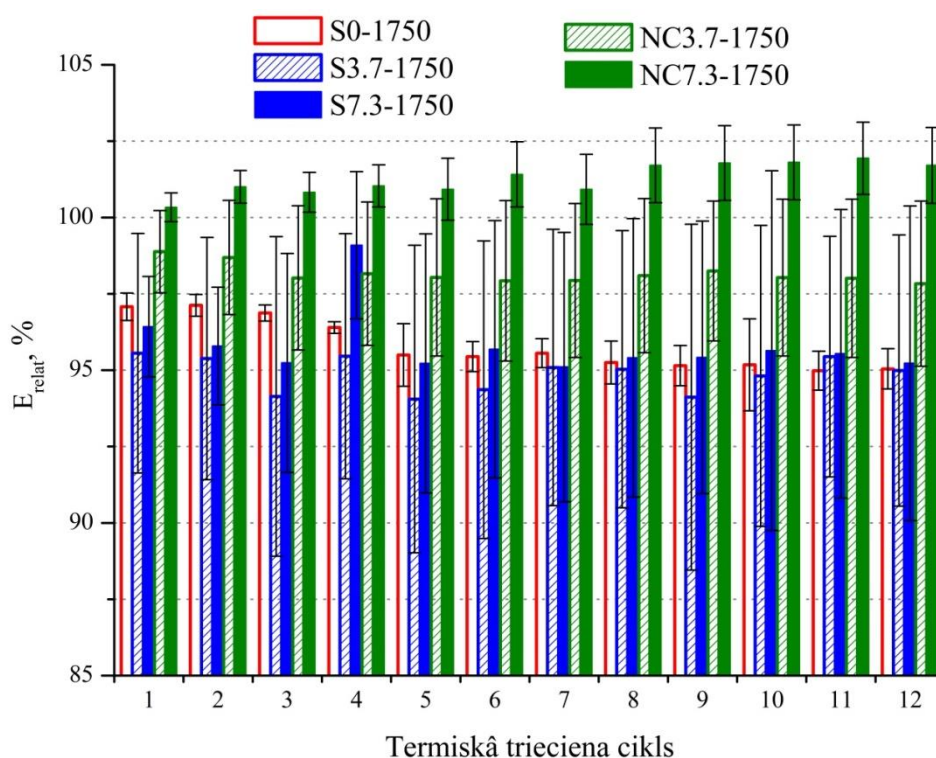
$$E_{\text{relat}} = \frac{E_i}{E_0} \cdot 100\%, \quad (3.2)$$

kur E_i – akustiski noteiktais elastības modulis pēc i -tā termiskā trieciena cikla, GPa;

E_0 – akustiski noteiktais elastības modulis pirms termiskā trieciena, GPa.

Paraugiem, kas modificēti ar plazmā sintezēto SiC nanopulveri (NC3.7-1750 un NC7.3-1750) termiskā trieciena ietekme uz akustiski noteikto elastības moduli bija vismazākā. NC7.3-1750 paraugu gadījumā tas pat nedaudz pieauga, salīdzinot ar materiālu, kas netika

pakļauts termiskajam triecienam (3.36. att.). S0-1750, S3.7-1750 un S7.3-1750 paraugiem relatīvais elastības modulis pēc pirmā termiskā trieciena cikla samazinājās par 2.9-4.4 procentpunktiem (ņemot vērā standartnovirzi, lielākais iespējamais relatīvā elastības moduļa samazinājums bija 3.4-8.4 procentpunkti) un turpināja vienmērīgi samazināties. Izņēmums bija spējš akustiskā elastības moduļa pieaugums pēc 4. cikla paraugiem S3.7-1750 un S7.3-1750, kas pēc 5. un tālākiem cikliem vairs nebija novērojams. Līdz 12. ciklam nevienā gadījumā akustiskā elastības moduļa samazinājums nebija lielāks par 6 procentpunktiem (10 procentpunktiem, ja ņem vērā arī standartnovirzi). Citā eksperimentā [244], kur poraina korunda un korunda-mullīta keramika tika pakļauta 1130°C temperatūras starpības cikliem (šajā darbā temperatūras starpība bija 980°C), nemodificētas korunda keramikas paraugi bija ar neatgriezeniskiem defektiem jau pēc 4. termiskā cikla, bet ar mikroizmēra SiO₂ modificētiem paraugiem elastības modulis pēc 9. termiskā cikla bija <20% no sākotnējās elastības moduļa vērtības. Ar 7.3 ekv. masas% SiC nanopulvera modificēta Al₂O₃ keramika minētajā eksperimentā uzrādīja tikpat labu TTI, kā šajā gadījumā.



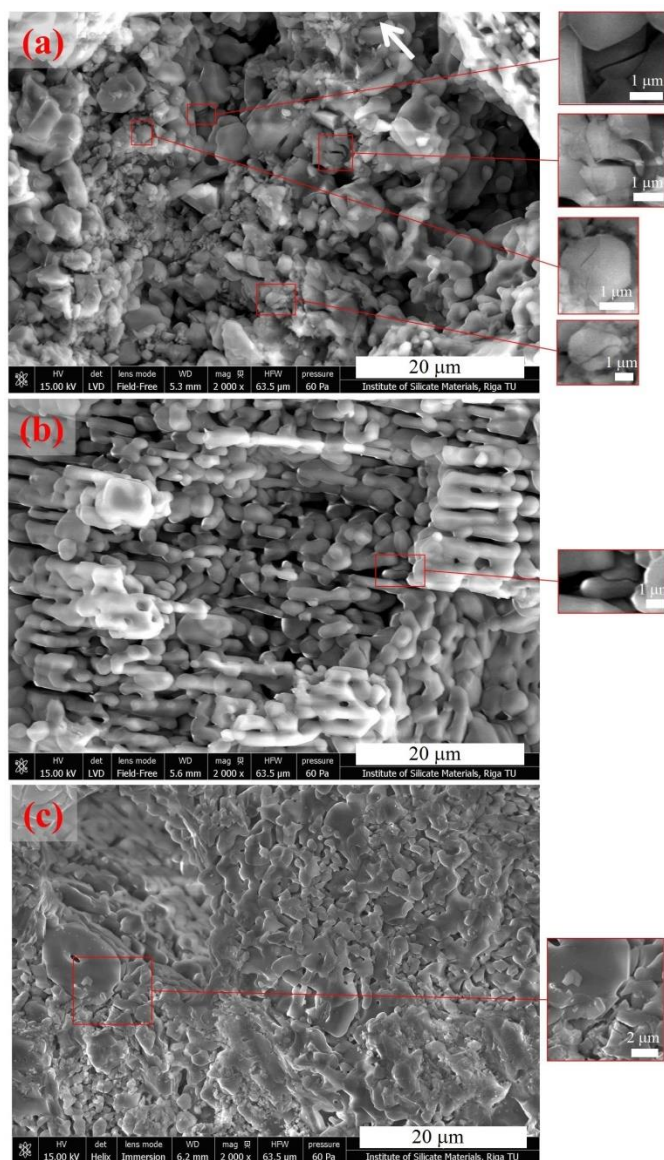
3.36. att. Sastāva ietekme uz porainas Al₂O₃-mullīta keramikas termiskā trieciena izturību (kļūdu nogriežņi attēlo standartnovirzi)

Netiešu informāciju par materiālu TTI var iegūt, analizējot relatīvā akustiskā elastības moduļa vērtību standartnovirzes. Kā redzams 3.40. attēlā un tabulā 5. pielikumā, vislielākās standartnovirzes ir paraugiem S7.3-1750 un S3.7-1750, bet vismazākās paraugiem S0-1750,

NC7.3-1750 un NC3.7-1750. Tas saistīts ar atšķirīgu mikroplaisu daudzumu paraugos. Spriežot pēc 3.36. attēlā atspoguļotajiem rezultātiem, paraugos S0-1750, S3.7-1750, S7.3-1750 un NC3.7-1750 defektu daudzums pēc pirmā termiskā trieciena cikla saglabājas salīdzinoši nemainīgs (domājams, ka tālāku plaisu izplatīšanos kavē porainā struktūra), bet paraugā NC7.3-1750 standartnovirze nedaudz pieaug pēc 4. termiskā trieciena cikla un līdz 12. termiskā trieciena ciklam gandrīz nemainās, kas liecina par plaisu veidošanās un to izplatīšanās stabilizēšanos.

SEM mikrofotogrāfijas pēc 12 termiskā trieciena cikliem uzņēma paraugiem S0-1750, S7.3-1750 un NC7.3-1750. Salīdzinot SEM attēlus pirms un pēc termiskā trieciena, viena sastāva ietvaros lielas vizuālās atšķirības nebija novērojamas. Pēc termiskā trieciena ar amorfo mikroizmēra SiO₂ modificētajos paraugos bija novērojamas galvenokārt transgranulāras (caur graudiem) un dažas intergranulāras (starpgraudu) plaisas (3.37. a att.). Nemodificētajā korunda un ar SiC nanopulveri modificētajā Al₂O₃ keramikā bija salīdzinoši grūti pamanīt plaisu klātbūtni, jo tās bija ievērojami mazāk nekā paraugā S7.3-1750 (sk. 3.37. b un c att.). Tas saskan ar datiem par rezultātu standartnovirzi. Pētīto materiālu TTI vairāk ietekmēja nevis fāžu sastāvs, respektīvi, mullīta fāzes klātbūtne, kura pēc literatūras datiem uzlabo Al₂O₃ keramikas TTI [82,83], bet mikrostruktūra, kura savukārt atkarīga no izmantotās mullītu veidojošās piedevas veida, jo ar mikroizmēra SiO₂ modificētās keramikas akustiskā elastības moduļa samazinājums un rezultātu standartnovirze bija ievērojami lielāka, nekā Al₂O₃ keramikai bez piedevām un ar SiC nanopulveri modificētai Al₂O₃ keramikai. Ar SiC modificēto paraugu uzlaboto TTI, salīdzinot ar mikroizmēra SiO₂ sēriju, var skaidrot ar homogēnāku mullīta fāzes izvietojumu Al₂O₃ matricā (šo pieņēmumu apstiprina IRES rezultāti, sk. 3.26. un 3.27. att. 3.6.3. nodaļā, 98. un 99. lpp.), un mullīta pozitīvo ietekmi uz TTI, salīdzinot ar korunda keramiku bez mullīta fāzes.

Paraugiem, kuros izmantota SiC nanopulveru piedeva, bija augstāka lieces stiprība un zemāka siltumvadītspēja un LITK (α), salīdzinot ar Al₂O₃ keramiku bez mullīta fāzes (3.5. tabula). Tas saskaņā ar Haselmana ieviesto kritēriju R' [213], kuru apraksta vienādojums (1.10) (sk. 1.5.3. nodaļu, 50. lpp.), izskaidro, kāpēc NC sērijas paraugiem ir labāka termiskā trieciena izturība, salīdzinot ar paraugu S0-1750.



3.37. att. Paraugu S7.3-1750 (a), S0-1750 (b), NC7.3-1750 (c) SEM mikrofotogrāfijas pēc 12 termiskā trieciena cikliem

3.5. tabula

Termiskajam triecienam pakļauto paraugu lieces stiprība, LITK un siltumvadītspēja

Paraugs	σ_L , MPa	$\alpha \cdot 10^6$, $^{\circ}\text{C}^{-1}$	$\lambda_{30^{\circ}\text{C}}$ ($\lambda_{1000^{\circ}\text{C}}$), W/(m·K)
S0-1750	3.2±0.6	9.4	2.99 (1.13)
S3.7-1750	4.2±0.5	9.7	2.24 (1.33)
S7.3-1750	2.1±0.2	9.4	1.23 (1.12)
NC3.7-1750	9.3±0.3	9.2	3.07 (1.23)
NC7.3-1750	4.7±0.4	8.4	1.90 (1.05)

Liela nozīme materiālu termiskā trieciena izturībā ir porainībai. Poras kavē plaisu izplatīšanos, līdz ar to keramika nesagrūst tik ātri, lai gan materiālā eksistē defekti, kas radušies

izgatavošanas procesā vai krasu temperatūras svārstību rezultātā. Lai gan pētītajiem materiāliem netika noteikta lūzuma stigrība (pretestība plaisu izplatībai materiālā, kurā jau eksistē plaisas), domājams, ka to struktūra – poru klātbūtne un dažāda izmēra, formas un orientācijas daļiņu esamība – kavē plaisu izplatīšanos, līdz ar to kavējot pētītās keramikas sagrūšanu termiskā trieciena ietekmē.

3.10. Rezultātu kopsavilkums

Pievienojot α - un γ - Al_2O_3 pulveru maisījumam 3.7 un 7.3 ekv. masas % ķīmiskā sastāva un dispersitātes ziņā atšķirīgas mullītu veidojošās piedevas, tika sintezēta poraina Al_2O_3 -mullīta kompozītceramika. Apdedzinot paraugus 1650°C un 1750°C temperatūrā, silīcija dioksīds, kas pievienots amorfa mikroizmēra SiO_2 veidā, vai veidojies, oksidējoties SiC vai Si_3N_4 , reaģē ar alumīnija oksīdu, veidojot porainu korunda-mullīta kompozītmateriālu. Pēc puskvantitatīvās rentgenstaru difraktometrijas datiem, materiālā veidojas arī neliels kvarca daudzums ($<2\%$).

Sākotnēji tika novērtēta piedevu ietekme uz materiāla kopējo sarukumu (svarīgs tehnoloģisks parametrs keramikas izstrādājumu veidošanā), tilpuma masu, šķietamo porainību un materiālu lieces stiprību, salīdzinot ar nemodificētas korunda keramikas īpašībām. Ar SEM un DzP palīdzību tika pētīta šo materiālu mikrostruktūra, kā arī noteikt poru izmēru sadalījums un īpatnējais virsmas laukums. Izvērtējot iegūtos rezultātus, tālākiem eksperimentiem tika izvēlēti sastāvi ar nanodispersu SiC piedevu, jo šīs sērijas paraugi izcēlās ar palielinātu mehānisko stiprību, viendabīgu poru struktūru un augstu šķietamo porainību, un sastāvi ar mikroizmēra amorfa SiO_2 piedevu, jo šīs sērijas paraugi izcēlās ar augstu porainību, kā arī šī piedeva bija interesanta no salīdzināšanas viedokļa, jo no nanozmēra SiC atšķīrās, gan ar ķīmisko sastāvu, gan daļiņu izmēru. Izmantojot šos sastāvus, tika salīdzināta mikroizmēra amorfa SiO_2 un nanodispersa β - SiC ietekme uz porainas Al_2O_3 -mullīta keramikas termisko izplešanos, siltumvadītspēju un termiskā trieciena izturību.

Izgatavojot keramikas izstrādājumus, ir vēlams, lai to kopējais sarukums būtu pēc iespējas mazāks. Nemodificētas korunda keramikas kopējais sarukums bija $8.3 \pm 0.7\%$ un $11.6 \pm 0.4\%$ attiecīgi 1650°C un 1750°C apdedzinātiem paraugiem. Analizējot mullītu veidojošo piedevu ietekmi uz porainas Al_2O_3 -mullīta kompozītceramikas kopējo sarukumu, tika konstatēts, ka vismazākais sarukums bija paraugiem, kuru sastāvā izmantoti mikroizmēra SiO_2 un mikroizmēra SiC pulveri. Salīdzinot ar nemodificētas Al_2O_3 keramikas sarukumu, tas samazinājās par 18-37%, turklāt 1750°C temperatūrā apdedzinātiem paraugiem mikroizmēra mullītu veidojošās piedevas sarukumu samazināja vairāk nekā 1650°C apdedzinātiem paraugiem. Nanodispersa Si_3N_4 vai Si_3N_4 - Al_2O_3 - Y_2O_3 izmantošana korunda keramikas kopējo

sarukumu palielināja. Vislielākais sarukums (par 25-38% lielāks nekā Al_2O_3 keramikai bez piedevām) bija paraugiem ar $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ nanopulvera piedevu, jo Y_2O_3 klātbūtne veicināja šķidrās fāzes veidošanos apdedzināšanas laikā, kas intensificēja saķepšanu. Palielinot mullītu veidojošās piedevas (izņemot $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$) daudzumu no 3.7 līdz 7.3 ekv. masas%, materiālu sarukums samazinājās. Palielinot izturēšanas laiku maksimālajā apdedzināšanas temperatūrā, sarukums palielinājās minimāli. Vismazākais sarukums bija paraugam C7.3-1650 ($6.6\pm 0.9\%$), bet vislielākais paraugam NY7.3-1750 ($15.4\pm 1.6\%$).

Darbā sintezēto materiālu tilpuma masa (TM) bija robežās no $0.95\pm 0.01 \text{ g/cm}^3$ (paraugam S7.3-1650) līdz $1.26\pm 0.01 \text{ g/cm}^3$ (paraugam NC3.7-1750). Atkarībā no apdedzināšanas temperatūras un sastāva pētīto materiālu šķietamā porainība bija robežās no $56.0\pm 0.8\%$ (paraugam NY7.3-1750) līdz $64.0\pm 0.8\%$ (paraugam S7.3-1650). TM un porainību ietekmēja gan apdedzināšanas temperatūra, gan mullītu veidojošā piedeva un tās daudzums. Modificējot korunda keramiku ar 3.7 ekv. masas% mullītu veidojošo piedevu, TM nedaudz palielinājās (izņemot paraugiem, kas modificēti ar mikroizmēra SiC), bet, pievienojot 7.3 ekv. masas% piedevu, TM samazinājās, salīdzinot ar bāzes sastāvu. TM samazinājās, palielinot mullītu veidojošās piedevas daudzumu no 3.7 ekv. masas % līdz 7.3 ekv. masas %. Paaugstinot apdedzināšanas temperatūru, TM vairāk palielinājās ar nanopulveriem modificētai keramikai, jo mazais daļiņu izmērs un lielais virsmas laukums intensificē sablīvēšanās procesu. Porainību nedaudz (par 1.5-2.9%) palielināja mikroizmēra SiC un SiO_2 piedeva. Mullīta veidošanai izmantojot nanopulverus un paraugus apdedzinot 1750°C temperatūrā, porainība visos gadījumos nedaudz samazinājās, kas saistīts ar to, ka nanodispersās mullītu veidojošās piedevas šādā apdedzināšanas temperatūrā ievērojami intensificē saķepšanu.

Darba gaitā izdevās uzlabot porainas uz Al_2O_3 bāzes veidotas keramikas lieces un spiedes stiprību, saglabājot augstu šķietamo porainību (ne mazāku par 56% paraugm NY7.3-1750). 1650°C un 1750°C temperatūrā apdedzinātas Al_2O_3 keramikas lieces stiprība bija attiecīgi $2.3\pm 0.5 \text{ MPa}$ un $3.2\pm 0.6 \text{ MPa}$. Tika konstatēts, ka pētīto materiālu stiprību ievērojami ietekmē izmantotā mullītu veidojošā piedeva un tās daudzums, turpretī apdedzināšanas temperatūras paaugstināšanai no 1650°C līdz 1750°C ietekme ir mazāka. Ievērojamāko lieces stiprības uzlabojumu, salīdzinot ar nemodificētu Al_2O_3 keramiku, novēroja paraugos, kas modificēti ar plazmā sintezētajiem SiC un $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ nanopulveriem. Lielākais lieces stiprības pieaugums bija paraugiem NY3.7-1750 (σ_L pieaugums par 243%, saglabājot šķietamo porainību $58\pm 1\%$), NY3.7-1650 (σ_L pieaugums par 197%, saglabājot šķietamo porainību $62\pm 1\%$), un NC3.7-1750 (σ_L pieaugums par 190%, saglabājot šķietamo porainību $58\pm 1\%$). Paraugu lieces un spiedes stiprība samazinājās, palielinot SiO_2 , SiC vai

Si₃N₄ piedevas daudzumu no 3.7 līdz 7.3 ekv. masas %. Pievienojot 7.3 ekv. masas% mikroizmēra SiC vai 7.3 masas% mikroizmēra SiO₂, Al₂O₃-mullīta kompozītceramikas stiprība bija pat mazāka nekā Al₂O₃ keramikai. Kā pozitīvs jāatzīmē fakts, ka šķietamā porainība paraugiem ar uzlabotu stiprību saglabājās pietiekami augsta un nebija zemāka par 56 %.

Analizējot DzP, SEM, IRES, kopējā sarūkuma un tilpuma masas datus, jāsecina, ka būtiskākais iemesls stiprības izmaiņai ir atšķirīgu mullītu veidojošu piedevu ietekme uz materiāla mikrostruktūru – gan daļiņu izmēriem un kontaktiem starp tām, gan matricas porainību un poru izmēru sadalījumu. Pētīto materiālu mehāniskās īpašības ir iespējams efektīvi regulēt, mainot mullītu veidojošās piedevas un to daudzumu.

Pētīto materiālu struktūras pamatā bija Al₂O₃ matrica, kuru veidoja, saķepinot smalku α-Al₂O₃ pulveri (d₅₀ – 3 μm) un rupjgraudainu γ-Al₂O₃ pulveri (d₅₀ – 80 μm) masas attiecībā 1 pret 3. Ar SEM un IRES nebija iespējams identificēt uzskatāmas vizuālas atšķirības starp parauga zonām, kurās novērojami tikai Al un O signāli, un zonām, kurās detektējami arī Si signāli, tomēr IRES kartēšanas rezultāti apstiprināja, ka paraugā, kas modificēts ar SiC nanopulvera piedevu, Si atomus saturošās zonas (un līdz ar to arī mullīts) Al₂O₃ matricā ir izklaidētas vienmērīgāk nekā ar mikroizmēra SiO₂ modificētā materiālā, kas izskaidro šīs piedevas pozitīvo ietekmi uz Al₂O₃-mullīta keramikas stiprību un termiskā trieciena izturību.

Lai gan ar DzP nevar noteikt absolūtos poru izmērus, ar šo metodi varēja salīdzinoši novērtēt, kā izmantotās piedevas un pievienotais alumīnija pastas daudzums ietekmē poru izmēru sadalījumu. Alumīnija pastas piedeva veido poras ar diametru >20 μm, turpretī sākotnējais sastāvs nosaka poru izmēru sadalījumu poru diametru intervālā no ~0.1 līdz 20.0 μm. Apdedzināšanas temperatūras paaugstināšana intensificē saķepšanu, un DzP rezultāti uzskatāmi parādīja, ka apdedzināšanas temperatūras paaugstināšana visvairāk ietekmēja ar SiO₂, SiC vai Si₃N₄ piedevu modificēto paraugu saķepšanas pakāpi, jo šajos paraugs mazo poru tilpums samazinājās vairāk, nekā korunda keramikā bez piedevām.

Salīdzinot stiprības datus un DzP rezultātus, bija novērojama saistība starp lieces un spiedes stiprību un poru tilpumu diametru intervālā ~3-30 μm. Paraugiem ar lielāku stiprību, poru tilpums šajā diapazonā bija mazāks.

Viena no hipotēzēm bija tāda, ka materiālu mehāniskā stiprība, palielinot mullītu veidojošās piedevas daudzumu no 3.7 līdz 7.3 ekv. masas %, samazinās tādēļ, ka matricā veidojas lielāks stiklveida fāzes daudzums uz graudu robežvirsmām. Stiklveida fāzes klātbūtni apstiprināja SEM rezultāti. Par stiklveida fāzes daudzumu kompozītceramikā ar pieejamajām analīzes metodēm tomēr nevarēja spriest. Otrs iespējamais mehānisko īpašību pasliktināšanās cēlonis ir tāds, ka, palielinot mullītu veidojošās piedevas daudzumu, palielinās aglomerātu

daudzums matricā, kas var samazināt mullīta klātbūtnes pozitīvo efektu uz keramikas stiprību. Šo pieņēmumu daļēji apstiprina SEM analīze, jo izdevās konstatēt dažāda izmēra un formas aglomerātu klātbūtni ar SiO_2 mikrozīmēra pulveri, SiC , Si_3N_4 un $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ nanopulveriem modificētos paraugos.

Analizējot paraugu dilatometrijas rezultātus, novērojama tendence – gan nemodificētos paraugos, gan paraugos ar SiO_2 vai SiC nanopulvera piedevu, sākot ar $\sim 1250^\circ\text{C}$ - 1350°C (atkarībā no sastāva un apdedzināšanas temperatūras) un turpinot karsēt līdz 1500°C , novērojams sarukums. Viens no iemesliem šādai parādībai varētu būt šķidrās fāzes veidošanās, kas veicina materiāla sablīvēšanos. Nemodificētā Al_2O_3 keramikā šķidrā fāze varētu veidoties izejvielās esošo piemaisījuma elementu, piemēram, nātrija dēļ. 1750°C apdedzinātiem paraugiem dilatometrijas līknēs novērojamā paraugu garuma samazināšanās bija mazāk izteikta. Domājams, ka tas saistīts ar to, ka 1750°C temperatūrā apdedzinātās Al_2O_3 -mullīta keramikas mikrostruktūra ir blīvāka un pašu mazāko poru tilpums ir ievērojami samazinājies (diametru diapazonā $0.1\text{-}2\ \mu\text{m}$), šiem sastāviem atkārtotas karsēšanas laikā līdz 1250°C - 1350°C sablīvēšanās ir mazāk izteikta.

Svarīgs parametrs siltumizolējošiem materiāliem ir to siltumvadītspēja. Pateicoties pētītās keramikas porainajai struktūrai, šiem materiāliem piemīt siltumizolējošas īpašības. Darbā tika salīdzināta siltumvadītspēja un tās atkarība no temperatūras Al_2O_3 un Al_2O_3 -mullīta keramikai, kurā mullīts sintezēts izmantojot mikrozīmēra SiO_2 pulveri un SiC nanopulveri. Pētīto materiālu siltumvadītspēja istabas temperatūrā bija robežās no 0.8 līdz $3.1\ \text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ atkarībā no sastāva un apdedzināšanas temperatūras. Gandrīz visos gadījumos SiO_2 vai SiC pievienošana $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ un $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ maisījumam samazināja materiāla siltumvadītspēju. Izņēmums ir paraugi NC3.7-1650 un NC3.7-1750. Šajā gadījumā mullīta klātbūtne korunda matricā nekompensē siltumvadītspējas pieaugumu, kas saistīts ar mikrostruktūras izmaiņām (porainības samazināšanās, labāks kontakts starp graudiem), salīdzinot ar nemodificētu Al_2O_3 keramiku. Siltumvadītspēja samazinājās, palielinot pievienoto SiO_2 vai SiC daudzumu no 3.7 ekv. masas % līdz 7.3 ekv. masas %. Paaugstinot eksperimenta temperatūru, siltumvadītspējas atšķirības izlīdzinājās, jo pieauga siltuma starošanas loma siltuma pārnēsē.

Pētītie materiāli siltumvadītspējas ziņā ir konkurētspējīgi ar citiem literatūrā aprakstītiem porainiem Al_2O_3 keramikas materiāliem. Istabas temperatūrā Al_2O_3 un Al_2O_3 -mullīta keramikas siltumvadītspēja bija $0.77\text{-}2.23\ \text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ un $1.23\text{-}3.07\ \text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ attiecīgi 1650°C un 1750°C temperatūrā apdedzinātiem paraugiem. Vissmagākā siltumvadītspēja abās apdedzināšanas temperatūrās bija paraugiem ar sastāvu S7.3, bet visaugstākā – ar sastāvu NC3.7.

Visbeidzot tika noteikta 1750°C apdedzinātas porainas Al_2O_3 un Al_2O_3 -mullīta keramikas termiskā trieciena izturība, kā mullītu veidojošās piedevas izmantojot mikroizmēra SiO_2 un SiC nanopulveri. Vislabākā termiskā trieciena izturība bija paraugiem NC3.7-1750 un NC7.3-1750. Paraugam NC7.3-1750 pēc 12 siltummaiņas cikliem akustiski noteiktais elastības modulis nebija samazinājies, bet visiem pārējiem pētītajiem paraugiem pēc 12 termiskā trieciena cikliem akustiski noteiktais elastības modulis nebija mazāks par 90% no sākotnējās elastības moduļa vērtības.

Pētīto materiālu TTI vairāk ietekmēja keramikā esošās defekti, piemēram, mikroplaisas, nevis mullīta klātbūtne. NC sērijas paraugu uzlaboto TTI, salīdzinot ar S sērijas paraugu TTI, var skaidrot ar homogēnāku mullīta fāzes izvietojumu Al_2O_3 matricā. Tika secināts, ka NC sērijas paraugu TTI ir lielāka nekā paraugam S0-1750, jo tiem bija augstāka mehāniskā stiprība, zemāka siltumvadītspēja un LITK.

Ņemot vērā izmantoto piedevu ietekmi uz pētītās keramikas porainību, tilpuma masu, lieces un spiedes stiprību, siltumvadītspēju un termiskā trieciena izturību, var secināt, ka šīs īpašības ir ievērojami atkarīgas no izmantotās mullītu veidojošās piedevas un tās daudzuma.

SECINĀJUMI

1. Iegūta augsti poraina Al_2O_3 un Al_2O_3 -mullīta keramika ar uzlabotām mehāniskām, termiskām un siltumizolējošām īpašībām, izmantojot poru veidošanu ķīmiskas reakcijas ceļā izejvielu suspendētā stāvoklī.
2. Pievienojot γ un α - Al_2O_3 kompozīcijai ierobežotu daudzumu mullītu veidojošu piedevu (amorfū mikroizmēra SiO_2 , nanodispersus SiC , Si_3N_4 un Si_3N_4 - Al_2O_3 - Y_2O_3) uz korunda graudu virsmas termiskās apstrādes procesā notiek sekundāra mullīta kristalizācija.
3. Mullīta kristalizācija uz korunda graudu virsmas 1650°C temperatūrā apdedzinātiem materiāliem nedaudz palielina īpatnējo virsmas laukumu.
4. Visefektīvāk porainas Al_2O_3 keramikas mehāniskās īpašības uzlabo 3.7 ekv. masas % SiC , Si_3N_4 un Si_3N_4 - Al_2O_3 - Y_2O_3 nanodispersas piedevas, taču, palielinot piedevas daudzumu līdz 7.3 ekv. masas %, pozitīvais efekts samazinās jo palielinās stiklveida fāzes daudzums uz graudu robežvirsmām.
5. Mullīta veidošanās paaugstina materiāla lieces un spiedes stiprību, salīdzinot ar bāzes sastāva keramiku. Visvairāk lieces stiprība pieaug sastāviem ar nanodispersu 3.7 ekv. masas% Si_3N_4 - Al_2O_3 - Y_2O_3 piedevu (lieces stiprības pieaugums par 197-243%), kā arī sastāviem ar nanodispersu 3.7 un 7.3 ekv. masas% SiC piedevu (lieces stiprības pieaugums par 136-190%).
6. Pētīto materiālu lieces un spiedes stiprības un dzīvsudraba porozimetrijas rezultātu analīze liecina, ka lielāka mehāniskā stiprība ir paraugiem, kuros mazāks poru tilpums ar poru izmēriem $\sim 3\text{-}30\ \mu\text{m}$ diapazonā.
7. Y_2O_3 klātbūtne piedevu sastāvā, kas paredzētas augsti porainas Al_2O_3 -mullīta keramikas iegūšanai, nav ieteicama, jo palielina materiāla blīvumu un samazina porainību.
8. Sekundārā mullīta kristalizācija samazina iegūtās Al_2O_3 -mullīta kompozītceramikas siltumvadītspēju istabas temperatūrā salīdzinājumā ar nemodificētas keramikas siltumvadītspēju, taču, palielinot siltumvadītspējas noteikšanas temperatūru, sākotnējā sastāva ietekme uz siltumvadītspēju samazinās. Vismazāko siltumvadītspēju nodrošina 7.3 masas % amorfā mikroizmēra SiO_2 piedeva ($0.77\ \text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$) paraugam S7.3-1650).
9. Pētīto materiālu termiskā trieciena izturību siltummaiņas ciklos ietekmē to mikrostruktūra, mullīta fāzes klātbūtne un tās izvietojums korunda matricā, ko savukārt ietekmē izmantotās mullītu veidojošās piedevas. 1750°C temperatūrā apdedzināts sastāvs ar 7.3 masas %

nanodispersa SiC piedevu pēc 12 siltummaiņas cikliem saglabā sākotnējo mehānisko stiprību.

AIZSTĀVAMĀS TĒZES

1. Ir iespējams sintezēt augsti porainu Al_2O_3 – mullīta keramiku ar suspensijas liešanas paņēmieni un poru veidošanu ķīmiskās reakcija ceļā ar uzlabotām mehāniskajām, termiskajām un siltumizolējošām īpašībām.
2. Nanoizmēra SiC piedeva uzlabo porainas Al_2O_3 keramikas mehānisko un termiskā trieciena izturību, bet mikroizmēra SiO_2 piedeva samazina porainas Al_2O_3 keramikas siltumvadītspēju.
3. Pievienojot lielāku daudzumu mullītu veidojošo piedevu, palielinās stiklveida fāzes daudzums uz graudu robežvirsmām, kā rezultātā samazinās Al_2O_3 -mullīta kompozītceramikas mehāniskā izturība.
4. Lielāka mehāniskā stiprība ir pētītajiem materiāliem, kuros ir mazāks ar dzīvsudraba porozimetrijas metodi noteiktais tilpums porām ar izmēriem $\sim 3\text{-}30\ \mu\text{m}$ diapazonā.

IZMANTOTĀ LITERATŪRA

- [1] T. Ohji, M. Fukushima. Macro-porous ceramics: processing and properties, *Int. Mater. Rev.* **2012**, 57 115–131.
- [2] J. Luyten, S. Mullens, I. Thijs. Designing with pores - synthesis and applications, *KONA Powder Part. J.* **2010**, 28, 131–142.
- [3] K. Ishizaki, S. Komarneni, M. Nanko. *Porous Materials. Process technology and application*: Renée G. Ford, ed.; Springer US, 1998, IX, 240 pp.
- [4] T. Isobe, Y. Kameshima, A. Nakajima, K. Okada. Preparation and properties of porous alumina ceramics with uni-directionally oriented pores by extrusion method using a plastic substance as a pore former. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2007**, 27, 61–66.
- [5] A.E.M. Paiva, P. Sepulveda, V.C. Pandolfelli. Processing and thermomechanical evaluation of fibre-reinforced alumina filters. *J. Mater. Sci.* **1999**, 34, 2641 – 2649.
- [6] X. He, Y.Z. Zhang, J.P. Mansell, B. Su, Zirconia toughened alumina ceramic foams for potential bone graft applications: fabrication, bioactivation, and cellular responses. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **2008**, 19, 2743–2749.
- [7] A.R. Studart, U.T. Gonzenbach, E. Tervoort, L.J. Gauckler. Processing routes to macroporous ceramics: a review. *J. Am. Ceram. Soc.* **2006**, 89, 1771–1789.
- [8] W. Acchar, E.G. Ramalho, F.B.M. Souza, W.L. Torquato, V.P. Rodrigues, M.D.M. Innocentini. Characterization of cellular ceramics for high-temperature applications. *J. Mater. Sci.* **2008**, 43, 6556–6561.
- [9] *Cellular Ceramics. Structure, Manufacturing, Properties and Applications*: M. Scheffler, P. Colombo, eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2005, 645 pp.
- [10] J. Yu, X. Sun, Q. Li, X. Li. A novel method for producing open-cell Al₂O₃-ZrO₂ ceramic foams with controlled cell structure. *J. Mater. Sci.* **2007**, 42, 8215–8221.
- [11] A.P. Padilla, J.. Rodriguez, H.A. Saitúa. Synthesis and water ultrafiltration properties of silver membrane supported on porous ceramics, *Desalination*. **1997**, 114(3), 203-208.
- [12] E. De Guire. Ceramic materials as enablers of clean and green technologies. <http://ceramics.org/ceramic-tech-today/ceramic-materials-as-enablers-of-clean-and-green-technologies> (lapa skatīta 01.03.2013).
- [13] A.C. Zaman, C.B. Üstündağ, C. Kaya. Boehmite derived surface functionalized carbon nanotube-reinforced macroporous alumina ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2010**, 30, 2525–2531.

- [14] K.C. Zaman, C.B. Üstündağ, F. Kaya, C. Kaya. OH and COOH functionalized single walled carbon nanotubes-reinforced alumina ceramic nanocomposites. *Ceram. Int.* **2012**, 38, 1287–1293.
- [15] P. Sepulveda, J.G.P. Binner. Processing of cellular ceramics by foaming and in situ polymerisation of organic monomers. *J. Eur. Ceram. Soc.* **1999**, 19(12), 2059–2066.
- [16] W. Xue, Y. Huang, Z. Xie, W. Liu. Al₂O₃ ceramics with well-oriented and hexagonally ordered pores: The formation of microstructures and the control of properties. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2012**, 32, 3151–3159.
- [17] U.T. Gonzenbach, A.R. Studart, E. Tervoort, L.J. Gauckler. Ultrastable particle-stabilized foams. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2006**, 45, 3526–3530.
- [18] U.T. Gonzenbach, A.R. Studart, E. Tervoort, L.J. Gauckler. Macroporous ceramics from particle-stabilized wet foams. *J. Am. Ceram. Soc.* **2007**, 90(1), 16–22.
- [19] U.T. Gonzenbach, A.R. Studart, E. Tervoort, L.J. Gauckler. Tailoring the microstructure of particle-stabilized wet foams. *Langmuir*. **2007**, 23, 1025–1032.
- [20] U.T. Gonzenbach, A.R. Studart, E. Tervoort, L.J. Gauckler. Stabilization of foams with inorganic colloidal particles. *Langmuir*. **2006**, 22, 10983–10988.
- [21] T. Isobe, Y. Kameshima, A. Nakajima, K. Okada, Y. Hotta. Extrusion method using nylon 66 fibers for the preparation of porous alumina ceramics with oriented pores. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2006**, 26(12), 2213–2217.
- [22] T. Isobe, T. Tomita, Y. Kameshima, A. Nakajima, K. Okada. Preparation and properties of porous alumina ceramics with oriented cylindrical pores produced by an extrusion method. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2006**, 26, 957–960.
- [23] C. Popa, Y. Okayasu, K. Katsumata, T. Isobe, N. Matsushita, A. Nakajima, et al., Capillary rise properties of porous mullite ceramics prepared by an extrusion method with various diameters of fiber pore formers, *J. Mater. Sci.* 48 (2012) 941–947.
- [24] C. Popa, K. Katsumata, T. Isobe, N. Matsushita, A. Nakajima, T. Kurata, K. Okada. Preparation and characterization of lotus ceramics with different pore sizes and their implication for the generation of microbubbles for CO₂ sequestration applications. *Ceram. Int.* **2013**, 39, 1443–1449.
- [25] K. Prabhakaran, A. Melkeri, N.M. Gokhale, S.C. Sharma. Preparation of macroporous alumina ceramics using wheat particles as gelling and pore forming agent. *Ceram. Int.* **2007**, 33(1), 77–81.

- [26] C. Bartuli, E. Bemporad, J.M. Tulliani, J. Tirillò, G. Pulci, M. Sebastiani. Mechanical properties of cellular ceramics obtained by gel casting: Characterization and modeling. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2009**, 29, 2979–2989.
- [27] E. Gregorova, W. Pabst. Porous ceramics prepared using poppy seed as a pore-forming agent, *Ceram. Int.* **2007**, 33(7), 1385–1388.
- [28] Z. Živcová, E. Gregorová, W. Pabst. Alumina ceramics prepared with new pore-forming agents, *Process. Appl. Ceram.* **2008**, 2(1), 1–8.
- [29] J. She, T. Ohji. Fabrication and characterization of highly porous mullite ceramics. *Mater. Chem. Phys.* **2003**, 80, 610–614.
- [30] A. Sarikaya, F. Dogan. Effect of various pore formers on the microstructural development of tape-cast porous ceramics. *Ceram. Int.* **2013**, 39, 403–413.
- [31] F. Tang, H. Fudouzi, Y. Sakka. Fabrication of macroporous alumina with tailored porosity. *J. Am. Ceram. Soc.* **2003**, 86(12), 2050–2054.
- [32] R.M. Khattab, M.M.S. Wahsh, N.M. Khalil. Preparation and characterization of porous alumina ceramics through starch consolidation casting technique. *Ceram. Int.* **2012**, 38, 4723–4728.
- [33] S. Li, C.-A. Wang, J. Zhou. Effect of starch addition on microstructure and properties of highly porous alumina ceramics. *Ceram. Int.* **2013**, 39, 8833–8839.
- [34] D.D. Jayaseelan, S. Ueno, T. Ohji, S. Kanzaki. Thermo-mechanical stability of porous alumina: effect of sintering parameters. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2004**, 5, 387–392.
- [35] Y. Feng, K. Wang, J. Yao, P.A. Webley, S. Smart, H. Wang. Effect of the addition of polyvinylpyrrolidone as a pore-former on microstructure and mechanical strength of porous alumina ceramics. *Ceram. Int.* **2013**, 39(7), 7551–7556.
- [36] J. Cao, C.R. Rambo, H. Sieber. Preparation of porous Al₂O₃-ceramics by biotemplating of wood. *J. Porous Mater.* **2004**, 11, 163–172.
- [37] M. Mizutani, H. Takase, N. Adachi, T. Ota, K. Daimon, Y. Hikichi. Porous ceramics prepared by mimicking silicified wood. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2005**, 6, 76–83.
- [38] T. Delbrücke, R.A. Gouvêa, M.L. Moreira, C.W. Raubach, J.A. Varela, E. Longo, et al. Sintering of porous alumina obtained by biotemplate fibers for low thermal conductivity applications. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2013**, 33, 1087–1092.
- [39] T. Juettner, H. Moertel, V. Svinka, R. Svinka. Structure of kaoline–alumina based foam ceramics for high temperature applications. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2007**, 27, 1435–1441.
- [40] A.R. Masoero. Porous ceramic oxides and method. *Pat. US 3393079 A* (16.07.1968).

- [41] Z.-Y. Deng, T. Fukasawa, M. Ando, G.-J. Zhang, T. Ohji. High-surface-area alumina ceramics fabricated by the decomposition of $\text{Al}(\text{OH})_3$. *J. Am. Ceram. Soc.* **2001**, 84(3), 485–491.
- [42] A. Sakon, T. Suzuki. Alumina sintered body and method for producing the same. *Pat. US 7169724 B2* (30.01.2007).
- [43] Z.-Y. Deng, J.-F. Yang, Y. Beppu, M. Ando, T. Ohji, Effect of agglomeration on mechanical properties of porous zirconia fabricated by partial sintering. *J. Am. Ceram. Soc.* **2002**, 85(8), 1961–1965.
- [44] S. Kwon, G.L. Messing. Constrained densification in boehmite-alumina mixtures for the fabrication of porous alumina ceramics. *J. Mater. Sci.* **1998**, 33, 913–921.
- [45] W.A. Maxwell, R.S. Gurnick, A.C. Francisco. Preliminary investigation of the 'freeze-casting' method for forming refractory powders. *UNT Digital Library*. <http://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc59950/> (lapa skatīta 23.03.2012).
- [46] S. Deville, E. Saiz, A.P. Tomsia. Ice-templated porous alumina structures. *Acta Mater.* **2007**, 55(6), 1965–1974.
- [47] B.H. Yoon, W.Y. Choi, H.E. Kim, J.H. Kim, Y.H. Koh. Aligned porous alumina ceramics with high compressive strengths for bone tissue engineering. *Scr. Mater.* **2008**, 58(7) 537–540.
- [48] T. Fukasawa. Synthesis of porous ceramics with unidirectionally aligned pores by freeze drying process. *Adv. Technol. Mater. Mater. Process. J.* **2001**, 3, 39–44.
- [49] C.M. Pekor, P. Kisa, I. Nettleship. Effect of polyethylene glycol on the microstructure of freeze-cast alumina. *J. Am. Ceram. Soc.* **2008**, 91(10), 3185–3190.
- [50] Y.H. Koh, E.J. Lee, B.H. Yoon, J.H. Song, H.-E. Kim, H.-W. Kim. Effect of polystyrene addition on freeze casting of ceramic/camphene slurry for ultra-high porosity ceramics with aligned pore channels. *J. Am. Ceram. Soc.* **2006**, 89(12), 3646–3653.
- [51] S. Vijayan, R. Narasimman, K. Prabhakaran. A urea crystal templating method for the preparation of porous alumina ceramics with the aligned pores. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2013**, 33, 1929–1934.
- [52] *Ceramic and Glass Materials. Structure, Properties and Processing*: J.F. Shackelford, R.H. Doremus, eds.; Springer: New York, 2008, pp. 1-27.
- [53] *Ceramic and Glass Materials. Structure, Properties and Processing*: J.F. Shackelford, R.H. Doremus, eds.; Springer: New York, 2008, pp. 87–110.
- [54] R.F. Geller, P.J. Yavorsky. Melting point of alpha-alumina. *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **1945**, 34, 395–401.

- [55] R.W. Davidge, A.G. Evans. The strength of ceramics. *Mater. Sci. Eng.* **1970**, 6, 281–298.
- [56] P.K. Panda, V.A. Jaleel, G. Lefebvre. Thermal shock study of α -alumina doped with 0.2% MgO. *Mater. Sci. Eng. A*. **2008**, 485, 558–561.
- [57] *Technische Keramik: Grundlagen, Werkstoffe, Verfahrenstechnik*. W. Kollenberg, ed.; Vulkan-Verl.: Essen, 2004, pp. 200–203.
- [58] T. Shirai, H. Watanabe, M. Fuji, M. Takahashi. Structural properties and surface characteristics on aluminium oxide powders. *Annual Report of the Ceramics Research Laboratory Nagoya Institute of Technology*. **2009**, 9, 23–31.
- [59] J. Li, X. Wang, L. Wang, Y. Hao, Y. Huang, Y. Zhang, et al. Preparation of alumina membrane from aluminium chloride. *J. Memb. Sci.* **2006**, 275, 6–11.
- [60] L. Feng, H. Li, Y. Song, Y. Wang. Formation process of a strong water-repellent alumina surface by the sol – gel method. *Appl. Surf. Sci.* **2010**, 256, 3191–3196.
- [61] L. Gan, Z. Xu, Y. Feng, L. Chen. Synthesis of alumina aerogels by ambient drying method and control of their structures. *J. Porous Mater.* **2005**, 12, 317–321.
- [62] W. Yan, N. Li, B. Han. Effects of sintering temperature on pore characterization and strength of porous corundum-mullite ceramics. *Journl Ceram. Process. Res.* **2010**, 11(3), 388–391.
- [63] C.J.-P. Steiner, D.P.H. Hasselman, R.M. Spriggs. Kinetics of the gamma-to-alpha alumina phase transformation. *J. Am. Ceram. Soc.* **1971**, 54(8), 412–413.
- [64] Y. Saito, T. Takei, S. Hayashi, A. Yasumori, K. Okada, Effects of amorphous and crystalline SiO₂ additives on γ -Al₂O₃-to- α -Al₂O₃ phase transitions. *J. Am. Ceram. Soc.* **1998**, 81(8), 2197–2200.
- [65] P. Chráska, J. Dubsky, K. Neufuss, J. Pisacka. Alumina-base plasma-sprayed materials. Part I: Phase stability of alumina and alumina-chromia. *J. Therm. Spray Technol.* **1997**, 6(3), 320–326.
- [66] P. Honeyman-Colvin, F.F. Lange. Infiltration of porous alumina bodies with solution precursors: strengthening via compositional grading, grain size control, and transformation toughening. *J. Am. Ceram. Soc.* **1996**, 79(7), 1810–1814.
- [67] I. Sopyan, A. Fadli, M. Mel. Porous alumina-hydroxyapatite composites through protein foaming-consolidation method. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* **2012**, 8, 86–98.
- [68] J. Freim, J. McKittrick, W.J. Nellis, J.D. Katz. Development of novel microstructures in zirconia-toughened alumina using rapid solidification and shock compaction. *J. Mater. Res.* **1996**, 11(1), 110–119.

- [69] M.E. Murphy, G.M. Insley, M.T. Laughier, D. Sutton, S.B. Newcomb. A microstructural and mechanical study on the effects of carbon ion implantation on zirconia-toughened-alumina. *J. Mater. Sci.* **2004**, 39, 619–630.
- [70] A. V Shevchenko, A.K. Ruban, E. V Dudnik. Highly-workable alumina-base ceramics. *Refract. Ind. Ceram.* **2000**, 41(9-10), 289–294.
- [71] O.L. Ighodaro, O.I. Okoli. Fracture toughness enhancement for alumina systems: A review. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **2008**, 5(3), 313–323.
- [72] C. Sadik, I.-E. El Amrani, A. Albizane. Recent advances in silica-alumina refractory: A review. *J. Asian Ceram. Soc.* **2014**, 2, 83–96.
- [73] G. Ruan, Z. Zhang, M. Yin. Effect of SiO₂ micro powder on properties of corundum-mullite composites. *Rare Met.* **2011**, 30, 506–510.
- [74] Aluminum Oxide, Al₂O₃ Ceramic Properties. <http://accuratus.com/alumox.html> (lapa skatīta 10.01.2012).
- [75] F.C. Zhang, H.H. Luo, S.G. Roberts. Mechanical properties and microstructure of Al₂O₃/mullite composite. *J. Mater. Sci.* **2007**, 42, 6798–6802.
- [76] N. Kayal, A. Dey, O. Chakrabarti. Incorporation of mullite as a bond phase into porous SiC by an infiltration technique. *Mater. Sci. Eng. A.* **2012**, 535, 222–227.
- [77] S. Ding, S. Zhu, Y.-P. Zeng, D. Jiang. Fabrication of mullite-bonded porous silicon carbide ceramics by in situ reaction bonding. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2007**, 27, 2095–2102.
- [78] S. Scheppokat, R. Janssen, N. Claussen. Phase development and shrinkage of reaction-bonded mullite composites with silicon carbide of different particle sizes. *J. Am. Ceram. Soc.* **1999**, 82(2), 319–324.
- [79] J.H. She, H. Schneider, T. Inoue, M. Suzuki, S. Sodeoka, K. Ueno. Fabrication of low-shrinkage reaction-bonded alumina–mullite composites. *Mater. Chem. Phys.* **2001**, 68, 105–109.
- [80] R. Moreno, S. Mezquita, C. Baudin. Influence of mullite additions on thermal shock resistance of dense alumina materials. Part 1: Processing studies. *Br. Ceram. Trans.* **2001**, 100(6), 241–245.
- [81] O. Burgos-Montes, R. Moreno, C. Baudín. Effect of mullite additions on the fracture mode of alumina. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2010**, 30, 857–863.
- [82] S. Mezquita, R. Uribe, R. Moreno, C. Baudín. Influence of mullite additions on thermal shock resistance of dense alumina materials. Part 2: Thermal properties and thermal shock behaviour. *Br. Ceram. Trans.* **2001**, 100(6), 246–250.

- [83] C. Aksel. The effect of mullite on the mechanical properties and thermal shock behaviour of alumina–mullite refractory materials. *Ceram. Int.* **2003**, 29, 183–188.
- [84] C. Aksel. Mechanical properties and thermal shock behaviour of alumina–mullite–zirconia and alumina–mullite refractory materials by slip casting. *Ceram. Int.* **2003**, 29, 311–316.
- [85] E. Medvedovski. Alumina–mullite ceramics for structural applications. *Ceram. Int.* **2006**, 32, 369–375.
- [86] F. Yang, C. Li, Y. Lin, C.-A. Wang. Effects of sintering temperature on properties of porous mullite/corundum ceramics. *Mater. Lett.* **2012**, 73, 36–39.
- [87] S. Li, N. Li. Effects of composition and temperature on porosity and pore size distribution of porous ceramics prepared from $\text{Al}(\text{OH})_3$ and kaolinite gangue. *Ceram. Int.* **2007**, 33, 551–556.
- [88] B.A. Latella, L. Henkel, E.G. Mehrkens. Permeability and high temperature strength of porous mullite-alumina ceramics for hot gas filtration. *J. Mater. Sci.* **2006**, 41, 423–430.
- [89] J.H. Root, J.D. Sullivan, B.R. Marple. Residual Stress in Alumina-Mullite Composites. *J. Am. Ceram. Soc.* **1991**, 74(3), 579–583.
- [90] E.S. Lukin, F.A. Akopov, G.P. Chernyshov, T.I. Borodina. Strengthened porous ceramic based on mullite and corundum. *Refract. Ind. Ceram.* **2008**, 49(4), 298–299.
- [91] H. Fujita, C.G. Levi, F.W. Zok, G. Jefferson. Controlling mechanical properties of porous mullite/alumina mixtures via precursor-derived alumina. *J. Am. Ceram. Soc.* **2005**, 88(2), 367–375.
- [92] S. Li, N. Li. Influences of composition of starting powders and sintering temperature on the pore size distribution of porous corundum-mullite ceramics. *Sci. Sinter.* **2005**, 37, 173–180.
- [93] F.M. Wahl, R.E. Grim, R.B. Graf. Phase transformations in silica-alumina mixtures as examined by continuous X-ray diffraction. *Am. Mineral.* **1961**, 46, 1064–1076.
- [94] N. Claussen, T. Le, S. Wu. Low-shrinkage reaction-bonded alumina. *J. Eur. Ceram. Soc.* **1989**, 5, 29–35.
- [95] C. Aksel. The role of fine alumina and mullite particles on the thermomechanical behaviour of alumina–mullite refractory materials. *Mater. Lett.* **2002**, 57, 708–714.
- [96] C.Y. Chen, G.S. Lan, W.H. Tuan. Preparation of mullite by the reaction sintering of kaolinite and alumina. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2000**, 20, 2519–2525.
- [97] W.L. Vaughn, H.G. Maahs. Active-to-passive transition in the oxidation of silicon carbide and silicon nitride in air. *J. Am. Ceram. Soc.* **1990**, 73(6), 1540–1543.

- [98] M.D. Sacks, K. Wang, G.W. Scheiffele, N. Bozkurt. Effect of composition on mullitization behavior of α -alumina/silica microcomposite powders. *J. Am. Ceram. Soc.* **1997**, 80(3), 663–672.
- [99] S. Wu, H.M. Chan, M.P. Harmer. Reaction-forming of mullite ceramics using an aqueous milling medium. *J. Am. Ceram. Soc.* **1997**, 80(6), 1579–1582.
- [100] J. He, C.B. Ponton. Oxidation of SiC powders for the preparation of SiC/mullite/alumina nanocomposites. *J. Mater. Sci.* **2008**, 43, 4031–4041.
- [101] D. Sciti, A. Bellosi. Oxidation behaviour of alumina — silicon carbide nanocomposites. *J. Mater. Sci.* **1998**, 33, 3823–3830.
- [102] K.L. Luthra, H.D. Park. Oxidation of silicon carbide-reinforced oxide-matrix composites at 1375° to 1575°C. *J. Am. Ceram. Soc.* **1990**, 73(4), 1014–1023.
- [103] J. Roy, S. Chandra, S. Das, S. Maitra. Oxidation behaviour of silicon carbide - a review. *Rev. Adv. Mater. Sci.* **2014**, 38, 29–39.
- [104] G.J. Ervin. Oxidation behavior of silicon carbide. *J. Am. Ceram. Soc.* **1958**, 41(9), 347–352.
- [105] X. Hou, K. Chou. Model of oxidation of SiC microparticles at high temperature. *Corros. Sci.* **2008**, 50, 2367–2371.
- [106] X. Hou, K.-C. Chou, F. Li. A new treatment for kinetics of oxidation of silicon carbide. *Ceram. Int.* **2009**, 35, 603–607.
- [107] J. Quanli, Z. Haijun, L. Suping, J. Xiaolin. Effect of particle size on oxidation of silicon carbide powders. *Ceram. Int.* **2007**, 33, 309–313.
- [108] P.J. Jorgensen, M.E. Wadsworth, I.B. Cutler. Oxidation of Silicon Carbide. *J. Am. Ceram. Soc.* **1959**, 42(12), 613–616.
- [109] Z. Shi, J. Lee, D. Zhang, H. Lee, M. Gu, R. Wu. The passive-oxidized behavior of SiC particles and their jointing characteristics. *J. Mater. Process. Technol.* **2001**, 110, 127–131.
- [110] *Ceramic and Glass Materials. Structure, Properties and Processing*: J.F. Shackelford, R.H. Doremus, eds.; Springer: New York, 2008, pp. 27–39.
- [111] X. Hou, K.-C. Chou, X. Hu, H. Zhao. A new measurement and treatment for kinetics of isothermal oxidation of Si₃N₄. *J. Alloys Compd.* **2008**, 459, 123–129.
- [112] S. Aramaki, R. Roy. Revised phase diagram for the system Al₂O₃-SiO₂. *J. Am. Ceram. Soc.* **1962**, 45(5), 229–242.
- [113] N.L. Bowen, J.W. Greig. The system: Al₂O₃·SiO₂. *J. Am. Ceram. Soc.* **1924**, 7(4), 238–254.

- [114] V.L. Balkevich, A. V. Belyakov, E.R. Men'kova. Mullite and mullitelike compounds in the Al_2O_3 - SiO_2 system. *Refractories*. **1984**, 25(1-2), 23–28.
- [115] I.A. Aksay, J.A. Pask. Stable and metastable equilibria in the system SiO_2 - Al_2O_3 . *J. Am. Ceram. Soc.* **1975**, 58(11-12), 507–512.
- [116] S.P. Chaudhuri. Melting/decomposition of mullite: incongruent or congruent? I. Phase equilibria of the system Al_2O_3 - SiO_2 . *Ceram. Int.* **1987**, 13, 167–175.
- [117] S.P. Chaudhuri. Melting/decomposition of mullite: incongruent or congruent? II. Responsible factors for dual nature of mullite. *Ceram. Int.* **1987**, 13, 177–181.
- [118] H. Mao, M. Selleby, B. Sundman. Phase equilibria and thermodynamics in the Al_2O_3 - SiO_2 system - modelling of mullite and liquid. *J. Am. Ceram. Soc.* **2005**, 88(9), 2544–2551.
- [119] V.A. Kopeykin, D.N. Poluboyarinov. Phase composition of high-alumina ceramics. *Refractories*. **1960**, 1(11-12), 452–457.
- [120] *Phase diagrams in advanced ceramics*: A.M. Alper, Ed.; Academic Press, San Diego, New York, Boston, London, Sydney, Tokio, Toronto, 1995: pp. 43–83.
- [121] M. Schmücker, W. Albers, H. Schneider. Mullite formation by reaction sintering of quartz and α - Al_2O_3 - a TEM study. *J. Eur. Ceram. Soc.* **1994**, 14, 511–515.
- [122] R.R. West, T.J. Gray. Reactions in silica-alumina mixtures, *J. Am. Ceram. Soc.* **1958**, 41(4), 132–136.
- [123] H.-J. Kleebe, F. Siegelin, T. Straubinger, G. Ziegler. Conversion of Al_2O_3 - SiO_2 powder mixtures to 3:2 mullite following the stable or metastable phase diagram. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2001**, 21, 2521–2533.
- [124] M.D. Sacks, N. Bozkurt, G.W. Scheiffele. Fabrication of Mullite and Mullite-Matrix Composites by Transient Viscous Sintering of Composite Powders. *J. Am. Ceram. Soc.* **1991**, 74(10), 2428–2437.
- [125] M.D. Sacks, K. Wang, G.W. Scheiffele, N. Bozkurt. Activation energy for mullitization of α -alumina/silica microcomposite particles. *J. Am. Ceram. Soc.* **1996**, 79(2), 571–573.
- [126] A.P.S. Rana, O. Aiko, J.A. Pask. Sintering of α - Al_2O_3 / quartz, and α - Al_2O_3 / cristobalite related to mullite formation. *Ceram. Int.* **1982**, 8(4), 151–153.
- [127] S.H. Risbud, J.A. Pask. SiO_2 - Al_2O_3 metastable phase equilibrium diagram without mullite. *J. Mater. Sci.* **1978**, 13, 2449–2454.
- [128] G. Li, H. Qi, Y. Fan, N. Xu. Toughening macroporous alumina membrane supports with YSZ powders. *Ceram. Int.* **2009**, 35, 1641–1646.

- [129] S. Bhattacharjee, L. Besra, B.P. Singh. Effect of additives on the microstructure of porous alumina. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2007**, 27, 47–52.
- [130] M. Peroglio, L. Gremillard, J. Chevalier, L. Chazeau, C. Gauthier, T. Hamaide. Toughening of bio-ceramics scaffolds by polymer coating. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2007**, 27, 2679–2685.
- [131] Y. Hamano, J.I. Mueller, R.C. Bradt. Chromic acid impregnation strengthening of porous alumina. *Ceram. Int.* **1989**, 15, 7–13.
- [132] M.G. Holmquist, F.F. Lange. Processing and properties of a porous oxide matrix composite reinforced with continuous oxide fibers. *J. Am. Ceram. Soc.* **2003**, 86(10), 1733–1740.
- [133] G. Li, Z. Jiang, A. Jiang, L. Zbang. Strengthening of porous Al₂O₃ ceramics through nanoparticle addition. *NanoStructured Mater.* **1997**, 8(6), 749–754.
- [134] A. Kritikaki, A. Tsetsekou. Fabrication of porous alumina ceramics from powder mixtures with sol–gel derived nanometer alumina: Effect of mixing method. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2009**, 29, 1603–1611.
- [135] K.A. Defriend, A.R. Barron, Strengthening of porous alumina bodies using carboxylate-alumoxane nanoparticles. *J. Mater. Sci.* **2003**, 38, 927 – 935.
- [136] D.D. Jayaseelan, N.Kondo, M.E.Brito, T.Ohji. High-strength porous alumina ceramics by the pulse electric current sintering technique. *J. Am. Ceram. Soc.* **2002**, 85(1), 267–269.
- [137] L. Shen, M. Liu, X. Liu, B. Li. Thermal shock resistance of the porous Al₂O₃/ZrO₂ ceramics prepared by gelcasting. *Mater. Res. Bull.* **2007**, 42, 2048–2056.
- [138] X.Q. Cao, R. Vassen, D. Stoever. Ceramic materials for thermal barrier coatings. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2004**, 24, 1–10.
- [139] X. Ma, T. Ohtsuka, S. Hayashi, Z. Nakagawa. The effect of BN addition on thermal shock behavior of fiber reinforced porous ceramic composite. *Compos. Sci. Technol.* **2006**, 66, 3089–3093.
- [140] D.P.H. Hasselman. Micromechanical Thermal Stresses and Thermal Stress Resistance of Porous Brittle Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **1969**, 52(4), 215–216.
- [141] Z. Živcová, E. Gregorová, W. Pabst, D.S. Smith, A. Michot, C. Pulier. Thermal conductivity of porous alumina ceramics prepared using starch as a pore-forming agent. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2009**, 29, 347–353.
- [142] R. Steinbrech. Toughening mechanisms for ceramic materials. *J. Eur. Ceram. Soc.* **1992**, 10, 131–142.

- [143] D.P.H. Hasselman. Griffith flaws and the effect of porosity on tensile strength of brittle ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **1969**, 52(8), 457.
- [144] F.P. Knudsen. Dependence of mechanical strength of brittle polycrystalline specimens on porosity and grain size. *J. Am. Ceram. Soc.* **1959**, 42(8), 376–387.
- [145] R.S. Piatasik, D.P.H. Hasselman. Effect of open and closed pores on Young's modulus of polycrystalline ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **1963**, 47(1), 50–51.
- [146] D.P.H. Hasselman. On the porosity dependence of the elastic moduli of polycrystalline refractory materials. *J. Am. Ceram. Soc.* **1962**, 45(9), 452–453.
- [147] R.A. Dorey, J.A. Yeomans, P.A. Smith. Effect of pore clustering on the mechanical properties of ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2002**, 22, 403–409.
- [148] A.S. Wagh, J.P. Singh, R.B. Poeppel. Dependence of ceramic fracture properties on porosity. *J. Mater. Sci.* **1993**, 28, 3589–3593.
- [149] D. P. H. Hasselman. Relation between effects of porosity on strength and on Young's modulus of elasticity of polycrystalline materials. *J. Am. Ceram. Soc.* **1963**, 46(11), 564–565.
- [150] R.M. Spriggs. Expression for effect of porosity on elastic modulus of polycrystalline refractory materials, particularly aluminum oxide. *J. Am. Ceram. Soc.* **1961**, 44(12), 628–629.
- [151] R.W. Rice. Evaluating porosity parameters for porosity-property relations. *J. Am. Ceram. Soc.* **1993**, 76(7)1081–1808.
- [152] A. Čate, P. Kara, A. Popovs. *Materiālu ilgizturība un noguruma plaisu augšana. Lekciju konspekts*; RTU: Rīga, 2009, 165 lpp.
- [153] Y. Zhou, H.-X. Zhai, Z.-Y. Huang, M.-X. Ai, Z.-L. Zhang, S.-B. Li, et al. Influence of toughening method on microstructures and mechanical properties of alumina-matrix composites. *Mater. Sci. Forum.* **2005**, 475-479, 909–912.
- [154] M. Ashby. The CES EduPack resource booklet 2. Material and process charts. http://www.mie.uth.gr/ekp_yliko/2_materials-charts-2009.pdf (lapa skatīta 23.10.2011).
- [155] P.F. Becher. Microstructural Design of Toughened Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **1991**, 74(2) 255–269.
- [156] J. Tyrrell. Technology update. CNTs reinforce alumina composites. <http://nanotechweb.org/cws/article/tech/35012> (lapa skatīta 24.10.2011).
- [157] Ceramic-on-Ceramic - Scientific Information. BioloX Delta Ceramics. <http://www.zimmersouthafrica.co.za/en-ZA/hcp/hip/our-science/ceramic-on-ceramic.jsp> (lapa skatīta 24.10.2011).

- [158] T. Lube, J. Pascual, F. Chalvet, G. de Portu. Effective fracture toughness in Al_2O_3 – $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ laminates. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2007**, 27, 1449–1453.
- [159] J.F. Bartolomé, J.S. Moya, J. Requena, J. LLorca, M. Anglada. Fatigue crack growth behavior in mullite/alumina functionally graded ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **1998**, 81(6), 1502–1508.
- [160] D. Kovar, S.J. Bennison, M.J. Readey. Crack stability and strength variability in alumina ceramics with rising toughness-curve behavior. *Acta Mater.* **2000**, 48, 565–578.
- [161] L. Xu, Z. Xie, L. Gao, X. Wang, F. Lian, T. Liu, et al. Synthesis, evaluation and characterization of alumina ceramics with elongated grains. *Ceram. Int.* **2005**, 31, 953–958.
- [162] Z.-Y. Deng, J. She, Y. Inagaki, J.-F. Yang, T. Ohji, Y. Tanaka. Reinforcement by crack-tip blunting in porous ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2004**, 24, 2055–2059.
- [163] B.D. Flinn, R.K. Bordia, A. Zimmermann, J. Rödel. Evolution of defect size and strength of porous alumina during sintering. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2000**, 20(14-15), 2561–2568.
- [164] M. Aldridge, J.A. Yeomans. The thermal shock behaviour of ductile particle toughened alumina composites. *J. Eur. Ceram. Soc.* **1998**, 19, 1769–1775.
- [165] H.-T. Lin, P.F. Becher. High-temperature creep deformation of alumina-SiC-whisker composites. *J. Am. Ceram. Soc.* **1991**, 74(8), 1886–1893.
- [166] X. Teng, H. Liu, C. Huang. Effect of Al_2O_3 particle size on the mechanical properties of alumina-based ceramics. *Mater. Sci. Eng. A.* **2007**, 452-453, 545–551.
- [167] S.D. Brown, R.B. Biddulph, P.D. Wilcox. A strength-porosity relation involving different pore geometry and orientation. *J. Am. Ceram. Soc.* **1964**, 47(7), 320–322.
- [168] K. Yoshida, H. Tsukidate, A. Murakami, H. Miyata. Influence of pore size on fracture strength of porous ceramics. *J. Solid Mech. Mater. Eng.* **2008**, 2(8), 1060–1069.
- [169] P. Greil, E. Vogli, T. Fey, A. Bezold, N. Popovska, H. Gerhard, H. Sieber. Effect of microstructure on the fracture behavior of biomorphous silicon carbide ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2002**, 22, 2697–2707.
- [170] R.W. Rice. Comparison of stress concentration versus minimum solid area based mechanical property-porosity relations. *J. Mater. Sci.* **1993**, 28, 2187-2190.
- [171] Z.-Y. Deng, Y. Zhou, Y. Inagaki, M. Ando, T. Ohji. Role of $\text{Zr}(\text{OH})_4$ hard agglomerates in fabricating porous ZrO_2 ceramics and the reinforcing mechanisms. *Acta Mater.* **2003**, 51, 731–739.
- [172] P. Colombo. Conventional and novel processing methods for cellular ceramics. *Phil. Trans. Soc. A.* **2006**, 364, 109–124.

- [173] J. Li, Y. Pan, F. Qiu, L. Huang, J. Guo. Alumina ceramics fabricated from bimodal alumina with additives. *Mater. Sci. Eng. A*. **2006**, 435-436, 611–619.
- [174] J.C. Goldsby. High temperature mechanical behavior of polycrystalline alumina from mixed nanometer and micrometer powders. *Ceram. Int.* **2001**, 27, 701–703.
- [175] J.G. Li, X. Sun. Synthesis and sintering behavior of a nanocrystalline α -alumina powder. *Acta Mater.* **2000**, 48, 3103–3112.
- [176] L.A. Xue, X. Wu, I.-W. Chen. Superplastic Alumina Ceramics with Grain Growth Inhibitors. *J. Am. Ceram. Soc.* **1991**, 74(4), 842–845.
- [177] S.I. Bae, S. Baik. Critical concentration of MgO for the prevention of abnormal grain growth in alumina. *J. Am. Ceram. Soc.* **1994**, 77(10), 2499–2504.
- [178] E. Manor. Grain growth inhibition in nanocrystalline alumina doped with chromia. *NanoStructured Mater.* **1997**, 8(3), 359–366.
- [179] E. Volceanov, A. Volceanov, Ş. Stoleriu. Assessment on mechanical properties controlling of alumina ceramics for harsh service conditions. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2007**, 27, 759–762.
- [180] S. Noda, H. Doi, T. Hioki, J. Kawamoto, O. Kamigaito. Strengthening of alumina by reactions with silicon film on the surface and effects of ion irradiation. *J. Am. Ceram. Soc.* **1986**, 69(9), C-210–C-212.
- [181] S. Honda, S. Hashimoto, Y. Ito, R. Hanai, H. Hirano, Y. Iwamoto. Improvement on characteristics of porous alumina from platelets using a TEOS treatment. *Ceram. Int.* **2013**, 39, 1265–1270.
- [182] S. Oh, K. Tajima, M. Ando, T. Ohji. Strengthening of porous alumina by pulse electric current sintering and nanocomposite processing. *J. Am. Ceram. Soc.* **2000**, 83(5), 1314–1316.
- [183] F.C. Zhang, H.H. Luo, T.S. Wang, M. Zhang, Y.N. Sun. Stress state and fracture behavior of alumina–mullite intragranular particulate composites. *Compos. Sci. Technol.* **2008**, 68, 3245–3250.
- [184] K. Kamitani, T. Hyodo, Y. Shimizu, M. Egashira. Fabrication of highly porous alumina-based ceramics with connected spaces by employing PMMA microspheres as a template. *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2009**, 2009, 1–9.
- [185] R. Cabrillac, B. Fiorio, A. Beaucour, H. Dumontet, S. Ortola. Experimental study of the mechanical anisotropy of aerated concretes and of the adjustment parameters of the introduced porosity. *Constr. Build. Mater.* **2006**, 20, 286–295.

- [186] G.W. Meetham. High-temperature materials - a general review. *J. Mater. Sci.* **1991**, 26, 853–860.
- [187] G. Partridge. Ceramic materials possessing high thermal conductivity. *Adv. Mater.* **1992**, 4(1), 51–54.
- [188] J. Bourret, N. Tessier-Doyen, B. Naït-Ali, F. Pennec, A. Alzina, C.S. Peyratout, D.S. Smith. Effect of the pore volume fraction on the thermal conductivity and mechanical properties of kaolin-based foams. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2013**, 33, 1487–1495.
- [189] C.T. Ewing, B. E.Walker, J.R. Spann, E.W. Steinkuller, R.R. Miller. Thermal conductivity of refractory materials. *J. Chem. Eng. Data.* **1962**, 7(2), 251–256.
- [190] Netzsch. Definition of thermal conductivity. <http://www.netzsch-thermal-analysis.com/en/landing-pages/thermal-conductivity-diffusivity/definition-thermal-conductivity.html> (lapa skafita 01.03.2014).
- [191] H.W. Russell. Principles of heat flow in porous insulators. *J. Am. Ceram. Soc.* **1935**, 18(1-12), 1-5.
- [192] W.D. Kingery. Thermal conductivity: XII, Temperature dependence of conductivity for single-phase ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **1955**, 38(7)251–255.
- [193] F.R. Charvat, W.D. Kingery. Thermal conductivity: XIII, Effect of microstructure on conductivity of single-phase ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **1957**, 40(9), 306–315.
- [194] W.D. Kingery. Thermal conductivity: XIV, Conductivity of multicomponent systems. *J. Am. Ceram. Soc.* **1959**, 42(12), 617–627.
- [195] W.D. Kingery, M. C. McQuarrie. Thermal conductivity I, Concepts of measurement and factors affecting thermal conductivity of ceramic materials. *J. Am. Ceram. Soc.* **1954**, 37(2), 67-72.
- [196] D.S. Smith, S. Fayette, S. Grandjean, C. Martin, R. Telle, T. Tonnessen. Thermal resistance of grain boundaries in alumina ceramics and refractories. *J. Am. Ceram. Soc.* **2003**, 86(1), 105–111.
- [197] A.S. Wagh. Porosity dependence of thermal conductivity of ceramics and sedimentary rocks. *J. Mater. Sci.* **1993**, 28, 3715–3721.
- [198] S.K. Rhee. Porosity—thermal conductivity correlations for ceramic materials. *Mater. Sci. Eng.* **1975**, 20, 89–93.
- [199] X. Fu, R. Viskanta, J.P. Gore. Prediction of effective thermal conductivity of cellular ceramics. *Int. Commun. Heat Mass Transf.* **1998**, 25(2), 151–160.

- [200] B. Dietrich, M. Kind, H. Martin. Axial two-phase thermal conductivity of ceramic sponges – Experimental results and correlation. *Int. J. Heat Mass Transf.* **2011**, 54, 2276–2282.
- [201] J.E. Li, B. Wang. Conductive and radiative heat transfer in foam materials at high temperatures. *Appl. Mech. Mater.* **2013**, 431, 192–197.
- [202] H. Schneider, J. Schreuer, B. Hildmann. Structure and properties of mullite—A review. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2008**, 28, 329–344.
- [203] B.S. Skidan, S.A. Borisov. A study of effective thermal conduction in lightweight foam corundum refractories. *Refract. Ind. Ceram.* **2003**, 44(6), 355–356.
- [204] I.G. Duderov, D.N. Poluboyarinov, Influence of porosity and structure of corundum refractories on their thermal conductivity. *Refractories.* **1963**, 4(1-12), 558–565.
- [205] B. Nait-Ali, K. Haberko, H. Vesteghem, J. Absi, D.S. Smith. Preparation and thermal conductivity characterisation of highly porous ceramics. Comparison between experimental results, analytical calculations and numerical simulations. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2007**, 27, 1345–1350.
- [206] T. Shimizu, K. Matsuura, H. Furue, K. Matsuzak. Thermal conductivity of high porosity alumina refractory bricks made by a slurry gelation and foaming method. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2013**, 33, 3429–3435.
- [207] V. Sciamanna, B. Nait-Ali, M. Gonon. Mechanical properties and thermal conductivity of porous alumina ceramics obtained from particle stabilized foams. *Ceram. Int.* **2015**, 41, 2599–2606.
- [208] T.K. Gupta. Strength degradation and crack propagation in thermally shocked Al_2O_3 . *J. Am. Ceram. Soc.* **1972**, 55(5), 249–253.
- [209] C.-K. Lin, T.-C. Kuo. Size effect on thermal shock behavior of an alumina. *J. Ceram. Soc. Japan.* **1997**, 105(12), 1062–1066.
- [210] L. Wang, J.-L. Shi, H.-R. Chen, Z.-L. Hua, T.-S. Yen. Effect of size of the starting powders on the thermal shock resistance of alumina ceramics. *J. Mater. Sci. Lett.* **2001**, 20, 341–342.
- [211] D.P.H. Hasselman. Thermal stress resistance of engineering ceramics. *Mater. Sci. Eng.* **1985**, 71, 251–264.
- [212] D.P.H. Hasselman. Unified Theory of Thermal Shock Fracture Initiation and Crack Propagation in Brittle Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **1969**, 52(11), 600–604.
- [213] D.P.H. Hasselman. Thermal stress resistance parameters for brittle refractory ceramics: a compendium. *Ceram. Bull.* **1970**, 49(12), 1033–1037.

- [214] M.I. Nieto, R. Martínez, L. Mazerolles, C. Baudín. Improvement in the thermal shock resistance of alumina through the addition of submicron-sized aluminium nitride particles. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2004**, 24, 2293–2301.
- [215] G.W. Meetham. *High-Temperature Materials, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH: Weinheim, 2001, pp. 1–60.
- [216] B.S. Hahn, H.L. Lee. The effect of the environmental factors on thermal shock behaviour of polycrystalline alumina ceramics. *J. Mater. Sci.* **1999**, 34, 3623–3630.
- [217] D. Sherman, D. Schlumm. Thickness effect in thermal shock of alumina ceramics. *Scr. Mater.* **2000**, 42, 819–825.
- [218] H. Belghalem, M. Hamidouche, L. Gremillard, G. Bonnefont, G. Fantozzi. Thermal shock resistance of two micro-structured alumina obtained by natural sintering and SPS. *Ceram. Int.* **2014**, 40, 619–627.
- [219] X. Xu, G. Jiao, J. Wu, G. Leng, B. Fang, F. Zhao. Effect of nano-ZrO₂ on microstructure and thermal shock behaviour of Al₂O₃/SiC composite ceramics used in solar thermal power. *J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.* **2011**, 26(2), 284–288.
- [220] L. Wang, J.-L. Shi, M.-T. Lin, H.-R. Chen, D.-S. Yan. The thermal shock behavior of alumina-copper composite. *Mater. Res. Bull.* **2001**, 36, 925–932.
- [221] O. Sbaizero, G. Pezzotti. Influence of molybdenum particles on thermal shock resistance of alumina matrix ceramics. *Mater. Sci. Eng. A.* **2003**, 343, 273–281.
- [222] L. Wang, J.-L. Shi, J.-H. Gao, D.-S. Yan. Influence of tungsten carbide particles on resistance of alumina matrix ceramics to thermal shock. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2001**, 21, 1213–1217.
- [223] X.Q. You, T.Z. Si, N. Liu, P.P. Ren, Y.D. Xu, J.P. Feng. Effect of grain size on thermal shock resistance of Al₂O₃-TiC ceramics. *Ceram. Int.* **2005**, 31, 33–38.
- [224] A. Andrews, T.S. Mothle, P.A. Olubambi. Strength behaviour of alumina based refractories after thermal cycling. *J. Aust. Ceram. Soc.* **2013**, 49(2), 47–51.
- [225] I.I. Nemets, V.S. Gvozdz', N.S. Bel'maz, F.Y. Kharitonov. Thermal-shock resistance of corundum-mullite masses. *Refractories*. 1982, 23(1) 38-41.
- [226] S. Honda, Y. Ogihara, T. Kishi, S. Hashimoto, Y. Iwamoto. Estimation of thermal shock resistance of fine porous alumina by infrared radiation heating method. *J. Ceram. Soc. Japan.* **2009**, 117(11), 1208–1215.
- [227] I. Zaķe. Ar silīcija dioksīdu modificēta poraina alumīnija oksīda keramika. *Bakalaura darbs (Bc.sc.ing.)*, Rīga, 2009.

- [228] V. Svinka, H. Moertel, S. Krebs. Novel light weight refractory bricks. In *Proceedings of 10th International Ceramics Congress*; Faenza, Italy, 2002, pp. 149–160.
- [229] R.W. Cheary, A. Coelho. A fundamental parameters approach to X-ray line-profile fitting. *J. Appl. Crystallogr.* **1992**, 25, 109–121.
- [230] A. Čate. *Mūsdienu materiāli konstrukciju projektēšanā. Lekciju konspekts*; RTU: Rīga, 2008, 89 lpp.
- [231] G. Buļa. Cirkonija oksīdu saturoša augsttemperatūras putu keramika. *Doktora disertācija (Dr.sc.ing.)* Rīga, 2008.
- [232] *Molecular Imaging I. Handbook of Experimental Pharmacology 185/I*: W. Semmler, M. Schwaiger, Eds.; Springer-Verlag: Berlin and Heidelberg, 2008, pp. 23–52.
- [233] Shimadzu Corporation, InspeXio SMX-100CT Micro Focus X-Ray CT System. <http://www.shimadzu.com/an/ndi/ct/smx100ct.html> (lapa skatīta 10.01.2014).
- [234] Netzsch. Principle of the LFA method. <http://www.netzsch-thermal-analysis.com/en/landing-pages/thermal-conductivity-diffusivity/lfa-method.html> (lapa skatīta 01.03.2014).
- [235] Netzsch. LFA 457 MicroFlash® - Laser Flash Apparatus. State-of-the-art technology for thermophysical properties. <http://www.netzsch-thermal-analysis.com/en/products-solutions/thermal-diffusivity-conductivity/lfa-457-microflash.html#!tabs/technique> (lapa skatīta 01.03.2014).
- [236] W.J.Parker, R.J.Jenkins, C.P.Butler, G.L.Abbott. Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity. *J. Appl. Phys.* **1961**, 32(9), 1679–1684.
- [237] R.C. Campbell, Flash Diffusivity Method: A Survey of Capabilities. <http://www.electronics-cooling.com/2002/05/flash-diffusivity-method-a-survey-of-capabilities/> (lapa skatīta 11.02.2015).
- [238] D. Holz, S. Pagel, C. Bowen, S. Wu, N. Claussen. Fabrication of low-to-zero shrinkage reaction-bonded mullite composites. *J. Eur. Ceram. Soc.* **1996**, 16, 255–260.
- [239] S. Wu, N. Claussen. Fabrication and properties of low-shrinkage reaction-bonded mullite. *J. Am. Ceram. Soc.* **1991**, 74(10), 2460–2463.
- [240] F. Zhou, J. Pan, K. Chen. Liquid-phase bonding of silicon nitride ceramics using Y₂O₃–Al₂O₃–SiO₂–TiO₂ mixtures. *Mater. Lett.* **2004**, 58, 1383–1386.
- [241] J.H. She, T. Ohji, P. Mechnich, M. Schmücker, H. Schneider. Mullitization and densification of Y₂O₃-doped reaction-bonded mullite ceramics with different compositions. *Mater. Chem. Phys.* **2002**, 76, 88–91.

- [242] S. Carniglia, G.L. Barna. *Handbook of industrial refractories technology: principles, types, properties and applications*; Noyes Publications: New Jersey, 1992, pp. 349–404.
- [243] D. V. Lee, W.D. Kingery. Radiation energy transfer and thermal conductivity of ceramic oxides. *J. Am. Ceram. Soc.* **1960**, 43(11), 594–607.
- [244] I. Zake, R. Svinka, V. Svinka. Effect of various mullite precursors on properties of porous alumina-mullite ceramics. In *Proceedings of the International Scientific Conference „Refractories, Furnaces and Thermal Insulations“*; Nový Smokovec, Slovakia, 2012, 124–129.
- [245] J. Christian, G. Olson, M. Cohen. Classification of displacive transformations: what is a martensitic transformation?. *Journal de Physique IV*. **1995**, 5, C8–3–C8–10.

DARBA APROBĀCIJA

Promocijas darba rezultāti aprobēti 7 pilna teksta rakstos (no tiem 5 indeksēti SCOPUS vai Web of Science datu bāzēs), vienā vietējas nozīmes un 10 starptautiskās zinātniskajās konferencēs.

Raksti žurnālos

1. **I.Zake-Tiluga**, V.Svinka, R.Svinka, L.Grāse. Thermal shock resistance of porous Al₂O₃-mullite ceramics. *Ceramics International*, 2015, vol. 41, pp. 11504–11509. ISSN 0272-8842. Pieejams: doi:10.1016/j.ceramint.2015.05.116*
2. **I.Zake-Tiluga**, R.Svinka, V.Svinka. Highly Porous Corundum–Mullite Ceramics: Structure and Properties. *Ceramics International*, 2014, vol. 40, iss. 2, pp. 3071–3077. ISSN 0272-8842. Pieejams: doi:10.1016/j.ceramint.2013.09.139*
3. R.Svinka, V.Svinka, **I.Zake**, A.Butlers. Influence of some additives on the properties of porous alumina ceramics. *Cheminē tehnoloģija/Chemical Technology*, 2009, vol. 50, iss. 1, pp. 51–55. ISSN 1392-1231.

Raksti zinātnisko rakstu krājumos

1. **I.Zake-Tiluga**, R.Svinka, V.Svinka. Anisotropy of compressive strength in porous alumina ceramics. *Key Engineering Materials*, 2014, vol. 604, pp. 153–156. ISSN 1662-9795. Pieejams: doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.604.153**
2. **I.Zake**, R.Svinka, V.Svinka. Effect of various mullite precursors on properties of porous alumina-mullite ceramics. *Proceedings of the International Scientific Conference „Refractories, Furnaces and Thermal Insulations”*, Slovakia, Novy Smokovec, 17–19 April, 2012, pp. 124–129. ISBN 978-80-553-0889-9
3. **I.Zake**, R.Svinka, V.Svinka, E.Palcevskis, Alumina lightweight ceramics modified with plasma synthesized nanopowders, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 2011, vol. 25, 012021. Pieejams: <http://iopscience.iop.org/1757-899X/25/1/012021>**
4. R.Svinka, V.Svinka, **I.Zake**. Silica Containing highly porous alumina ceramic, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 2011, vol. 18, 182008. Pieejams: <http://iopscience.iop.org/1757-899X/18/18/182008>**

*Zinātniski raksti, kas indeksēti *Web of Science* un/vai *SCOPUS* datu bāzēs

**Raksti rakstu krājumos, kas indeksēti *Web of Science* un/vai *SCOPUS* datu bāzēs

Konferenču tēzes

1. **I. Zake-Tiluga**, R. Svinka, V. Svinka, T. Fey. Thermal conductivity of Porous Al₂O₃-Mullite Ceramics. In: *Abstracts of the Riga Technical University 55th International Scientific Conference*, Riga, Latvia, 14–17 October, 2014, pp. 44–44. ISBN 978-9934-10-592-0.
2. **I. Zake-Tiluga**, R. Svinka, V. Svinka. Effect of composition and thermal treatment on the shrinkage of porous alumina-mullite ceramics. In: *Abstracts of the Riga Technical University 54th International Scientific Conference*, Riga, Latvia, 14–16 October, 2013, pp. 56–56. ISBN 978-9934-10-464-0.
3. **I. Zake-Tiluga**, R. Svinka, V. Svinka. Anisotropy of compressive strength in porous alumina ceramics. In: *Book of Abstracts of BALTMATTRIB 2013, 22nd International Baltic Conference of Engineering Materials & Tribology*, Riga, Latvia, 14–15 November, 2013, pp. 28–28. ISBN 978-9984-49-987-1
4. **I. Zake-Tiluga**, R. Svinka, V. Svinka. Chemically foamed corundum ceramics modified with mullite - structure and properties. In: *13th Conference of the European Ceramic Society: Book of Abstracts*, Limoges, France, 23–27 June, 2013, pp. 78–78. ISBN 9781634391696.
5. **I. Zake-Tiluga**, V. Svinka, R. Svinka. Porous corundum and mullite ceramics. In: *Riga Technical University 53rd International Scientific Conference: Dedicated to the 150th Anniversary and the 1st Congress of World Engineers and Riga Polytechnical Institute / RTU Alumni: Digest*, Riga, Latvia, 11–12 October, 2012, pp. 22–22. ISBN 9789934103605.
6. **I. Zake**, R. Svinka, V. Svinka. Porous alumina ceramics modified with SiC nanopowder. In: *9th Students' Meeting and 2nd ESR COST MP0904 Workshop: Programme and Book of Abstracts*, Novi Sad, Serbia, 16–17 November, 2011, pp. 45–45. ISBN 9788680995977.
7. **I. Zake**, R. Svinka, V. Svinka, E. Palcevskis. Alumina lightweight ceramics modified with plasma synthesized nanopowders. In: *BaltSilica 2011: Book of Abstracts of the 5th Baltic Conference on Silicate Materials*, Riga, Latvia, 23–25 May, 2011, pp. 51–52. ISSN 2243-6057
8. V. Svinka, R. Svinka, **I. Zake**, A. Butlers, L. Mahnicka, G. Mozolevskis. Porous alumina–mullite ceramics, structure and properties. In: *The 9th International Conference on Global Research and Education: Digest*, Riga, Latvia, 9–12 August, 2010, pp. 106–107. ISBN 978-9934-10-046-8.

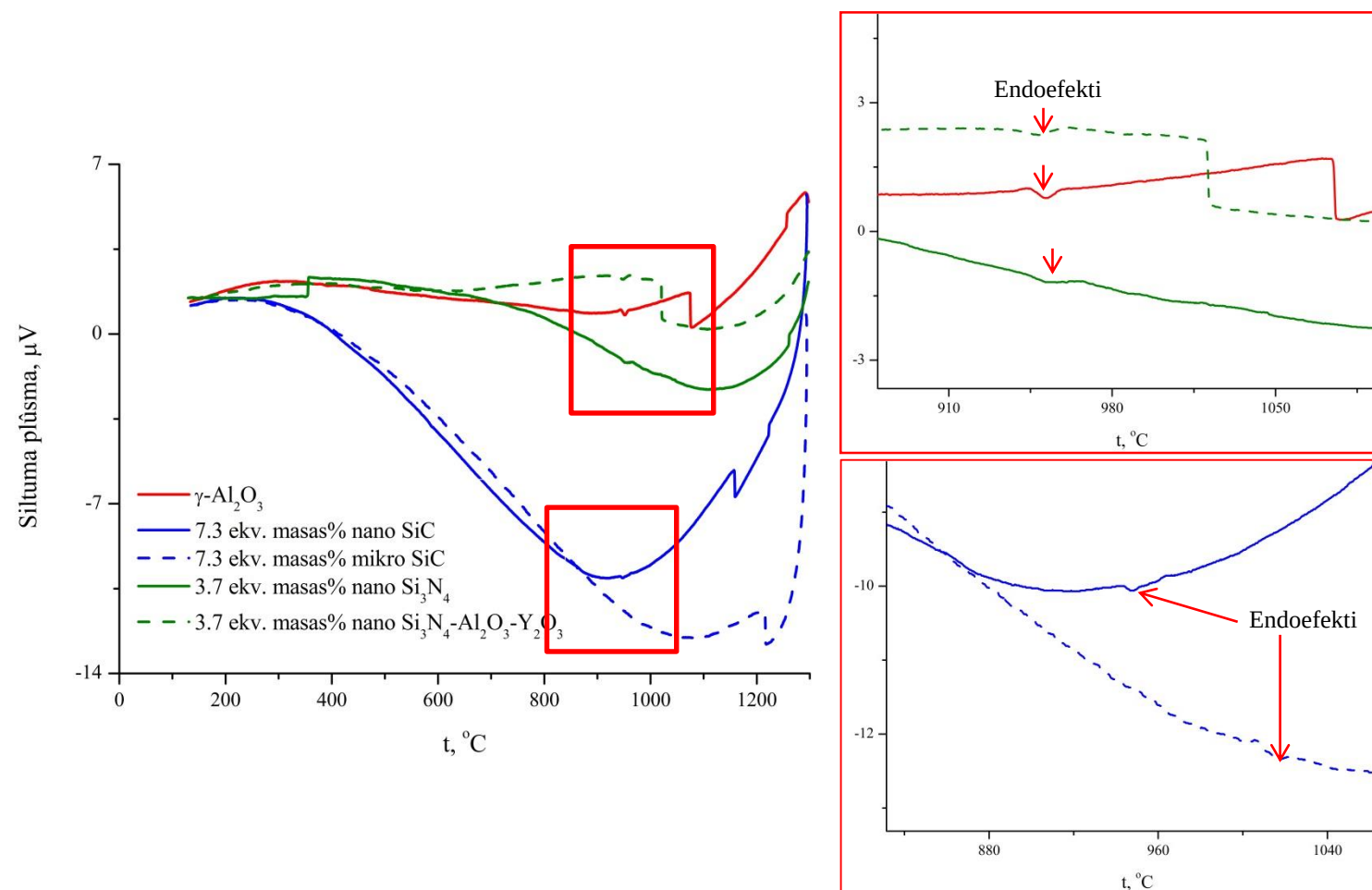
Zinātniskās konferences

1. **I. Zake-Tiluga**, R. Svinka, V. Svinka, T. Fey. Thermal conductivity of porous Al_2O_3 -mullite ceramics. *Riga Technical University 55th International Scientific Conference*, Rīga, Latvija, 2014. gada 14.-17. oktobris (mutisks referāts).
2. **I.Zake-Tiluga**, R.Svinka, V.Svinka. Anisotropy of compressive strength in porous alumina ceramics. *The 22nd International Baltic Conference of Engineering Materials & Tribology BALTMATTRIB 2013*, Rīga, Latvija, 2013. gada 14.-15. novembris (mutisks referāts).
3. **I. Zake-Tiluga**, R. Svinka, V. Svinka. Effect of composition and thermal treatment on the shrinkage of porous alumina-mullite ceramics. *Riga Technical University 54th International Scientific Conference*, Rīga, Latvija, 2013. gada 14.-16. oktobris (mutisks referāts).
4. **I. Zake-Tiluga**, R. Svinka, V. Svinka. Chemically foamed corundum ceramics modified with mullite - structure and properties. *13th Conference of the European Ceramic Society*, Limoža, Francija, 2013. gada 23.-27. jūnijs (stenda referāts).
5. **I. Zake-Tiluga**, V. Svinka, R. Svinka. Porous corundum and mullite ceramics. *Riga Technical University 53rd International Scientific Conference*, Rīga, Latvija, 2012. gada 11.-12. oktobris (mutisks referāts).
6. **I.Zake**, R.Svinka, V.Svinka. Effect of Various Mullite Precursors on Properties of Porous Alumina-Mullite Ceramics. *International Scientific Conference „Refractories, Furnaces and Thermal Insulations”*, Slovākija, Novi Smokoveca (Novy Smokovec), 2012. gada 17.-19. aprīlis (mutisks referāts).
7. **I. Zake**, R. Svinka, V. Svinka. Porous alumina ceramics modified with SiC nanopowder. *9th Students' Meeting and 2nd ESR COST MP0904 Workshop*, Novi Sada, Serbija, 2011. gada 16.-17. novembris (mutisks referāts).
8. **I.Zake**, R.Svinka, V.Svinka, E.Palcevskis. Alumina lightweight ceramics modified with plasma synthesized nanopowders. *5th Baltic Conference on Silicate Materials BaltSilica 2011*, Rīga, Latvija, 2011. gada 23.-25. maijs (mutisks referāts).
9. R.Svinka, V.Svinka, **I.Zake**. Silica Containing highly porous alumina ceramic. *3rd International Congress on Ceramics, Symposium 12: Porous ceramics for environmental protection and advanced industries*, Osaka, Japāna, 2010. gada 14.-18. novembris (mutisks referāts).

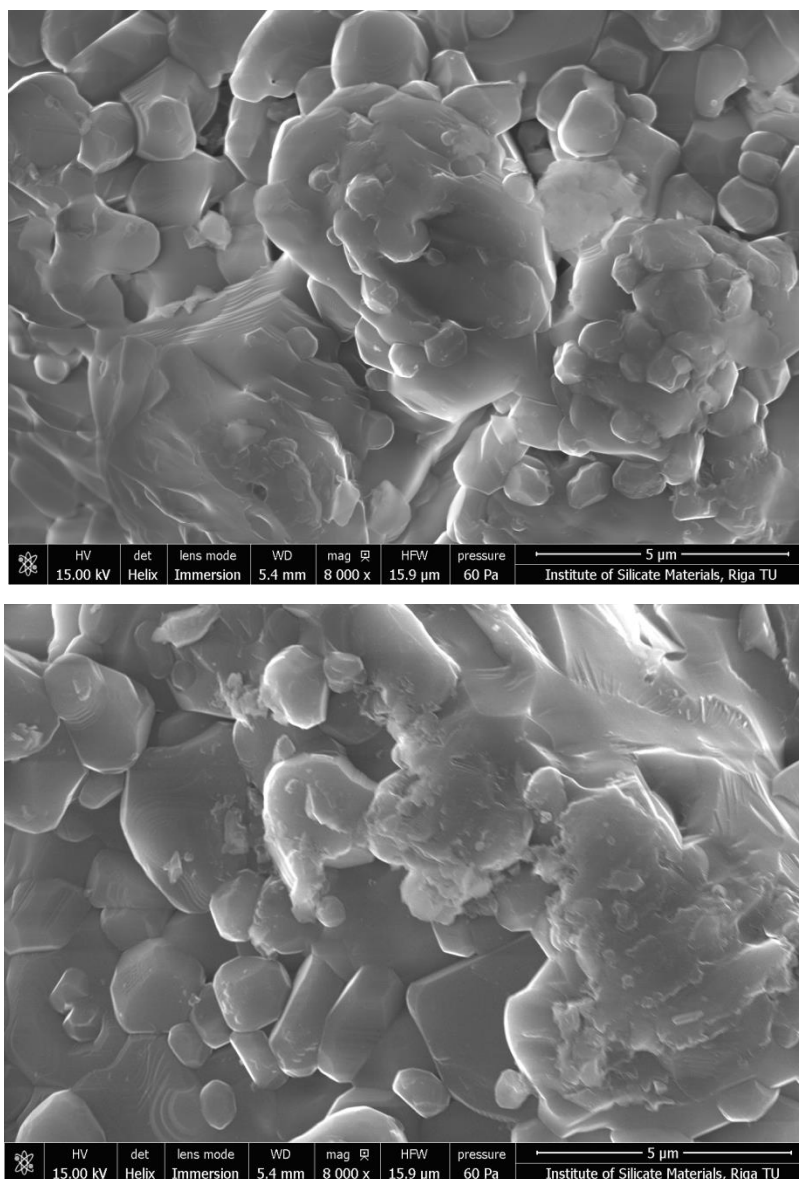
10. **I.Zake**, R.Svinka, V.Svinka A.Butlers. Refractoriness promotion facilities of porous corundum-mullite ceramics. *Riga Technical University 51st International Scientific Conference*, Rīga, Latvija, 2010. gada 15. oktobris, (mutisks referāts).
11. V. Svinka, R. Svinka, **I. Zake**, A. Butlers, L. Mahnicka, G. Mozolevskis. Porous alumina–mullite ceramics, structure and properties. *The 9th International Conference on Global Research and Education*, Rīga, Latvija, 2010. gada 9.-12. augusts (mutisks referāts).

PIELIKUMI

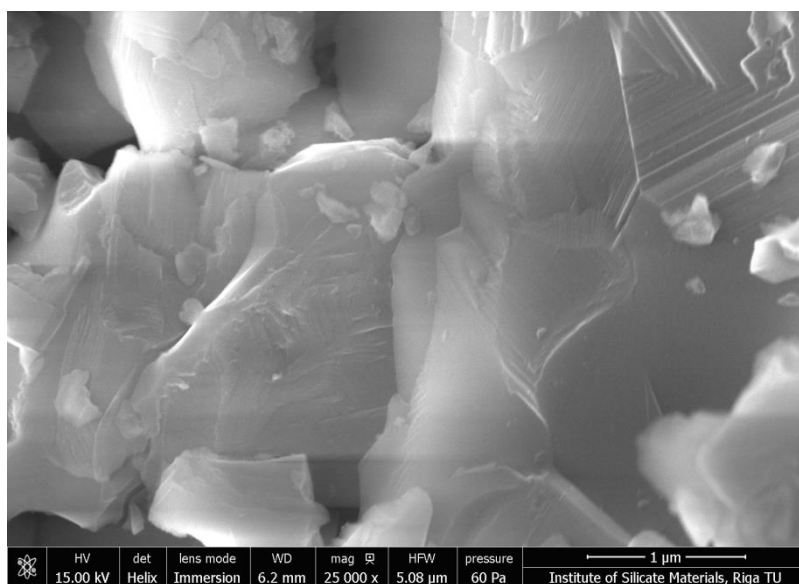
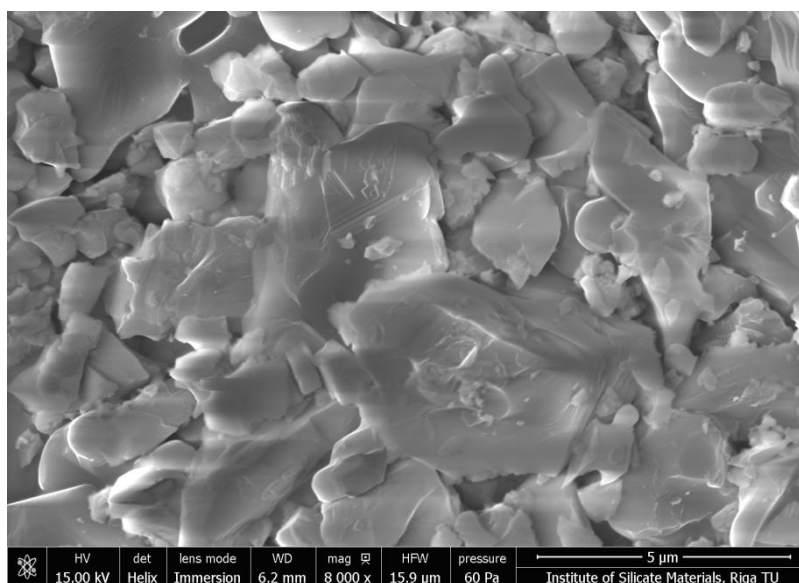
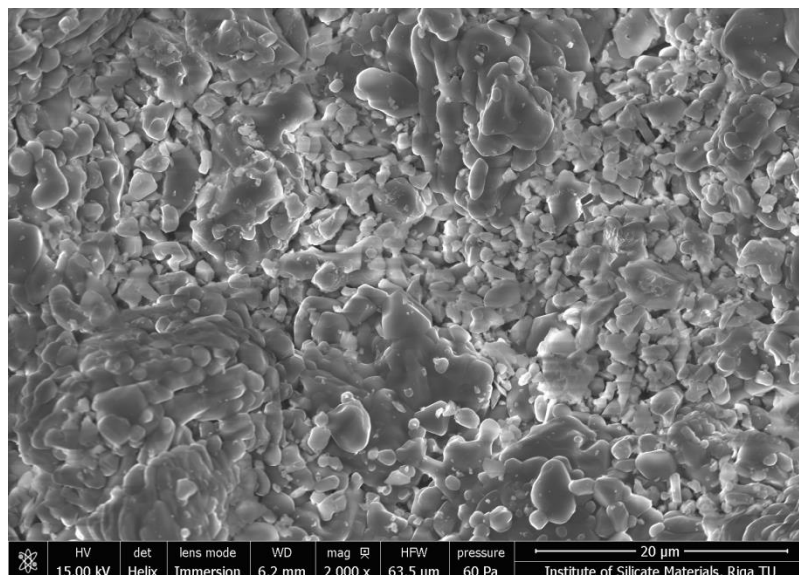
Dzesēšanas DTA līknes



SEM mikrofotogrāfijas, kuras ilustrē stiklveida fāzes klātbūtni pētītajā keramikā

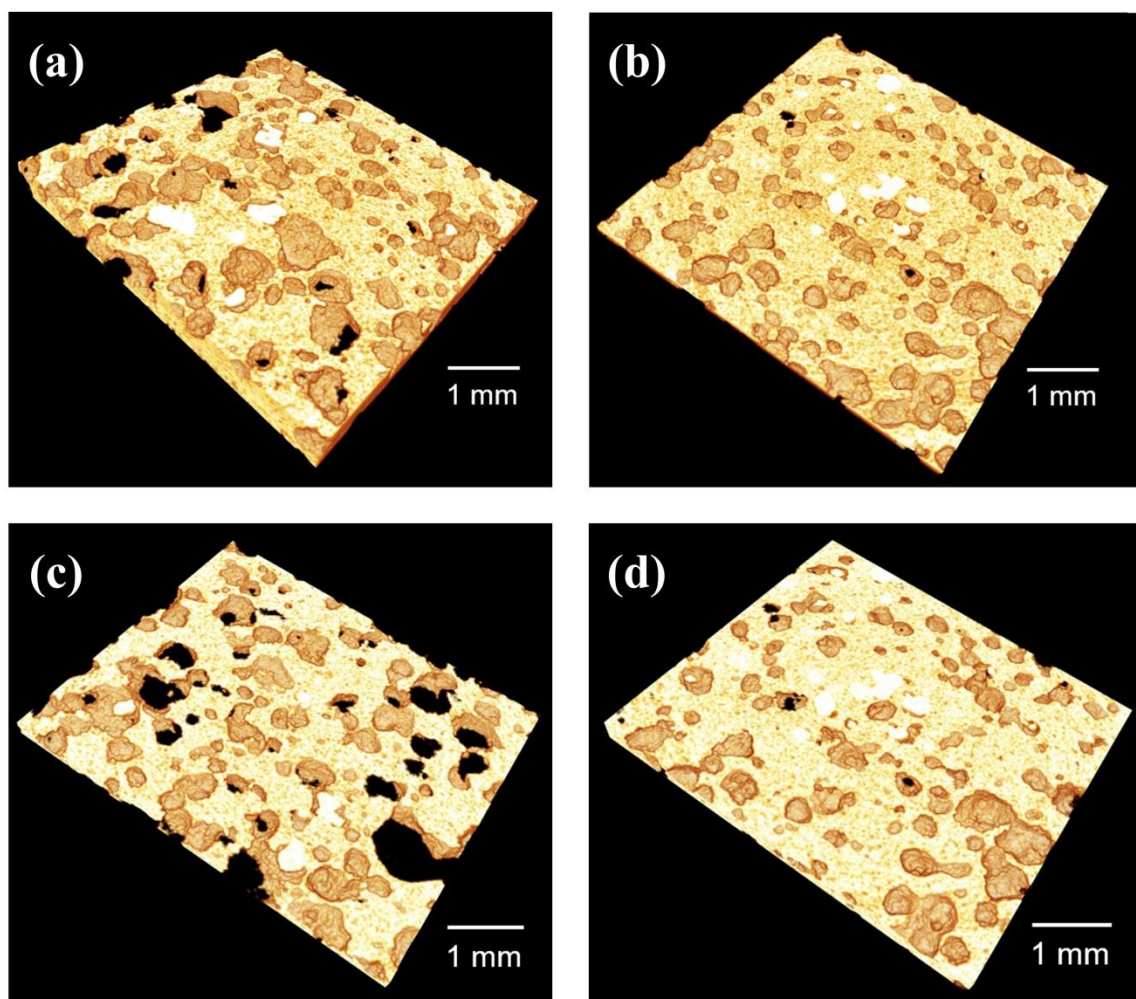


1. att. Parauga S7.3-1750 SEM mikrofotogrāfijas

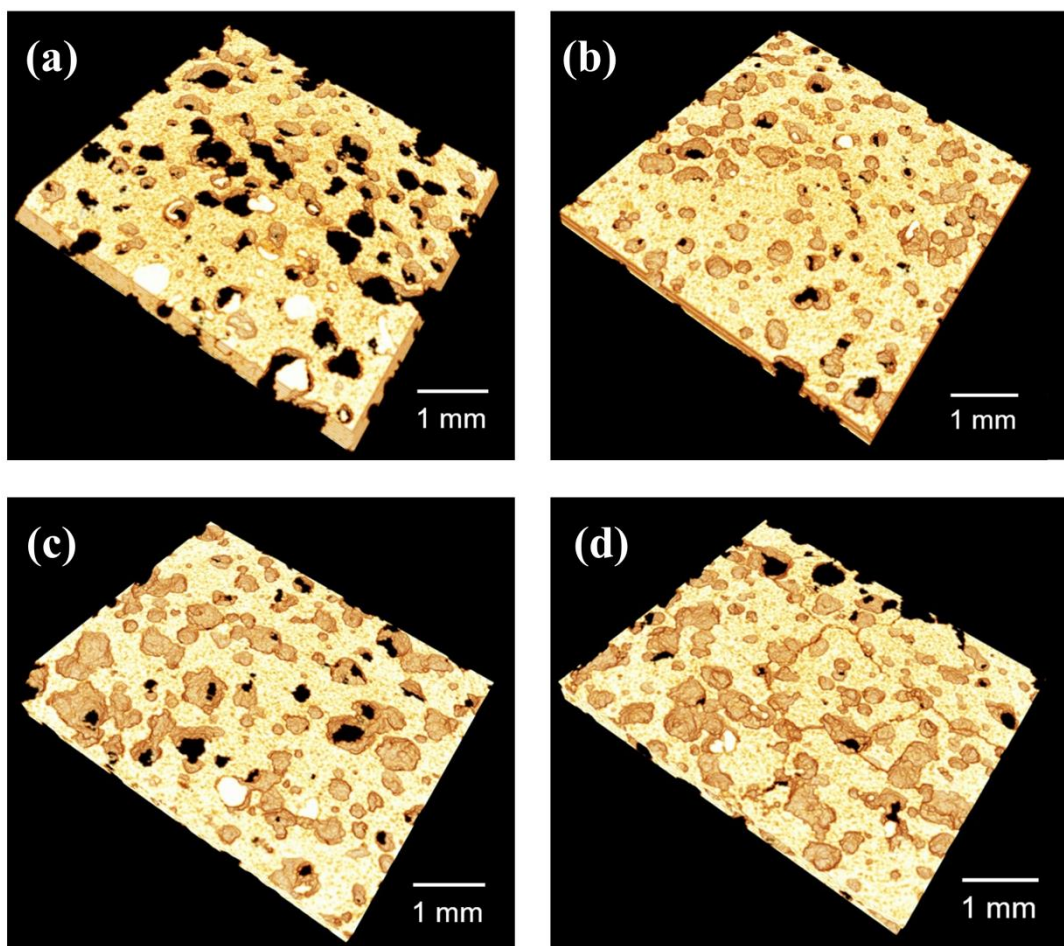


2. att. Parauga Parauga NC7.3-1750 SEM mikrofotogrāfijas

Analizēto paraugu 3D vizualizācija

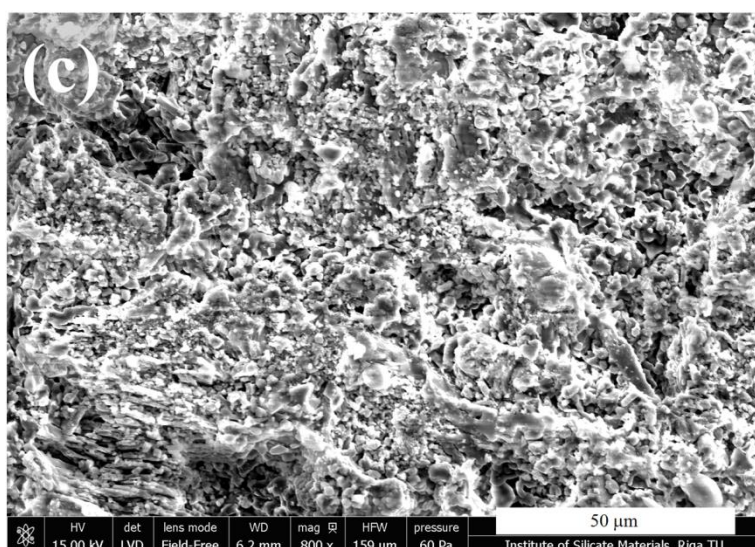
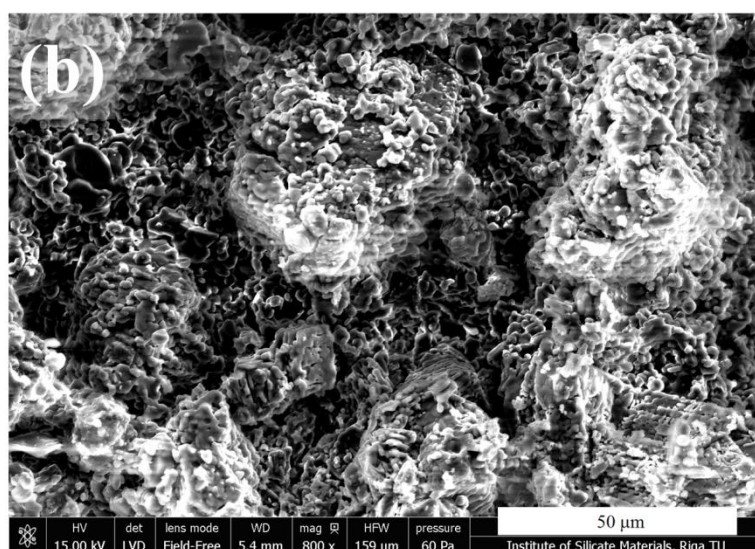
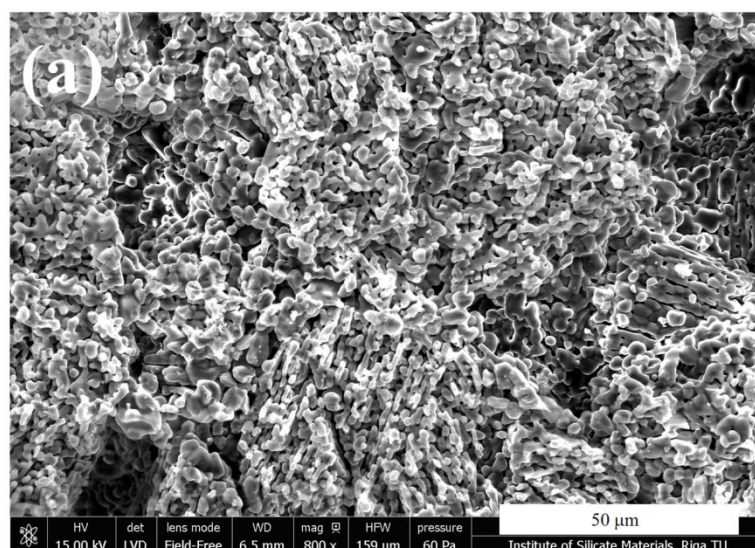


1. att. Struktūras 3D vizualizācija 1650°C temperatūrā apdedzinātiem paraugiem ar sastāvu S0 (a), NC3.7 (b), S3.7 (c) un S7.3 (d)



2. att. Struktūras 3D vizualizācija 1650°C temperatūrā apdedzinātiem paraugiem ar sastāvu S0 (a), NC3.7 (b), S3.7 (c) un S7.3 (d)

Paraugu a) S0-1750, b) S7.3-1750 un c) NC7.3-1750 mikrostruktūra 800x palielinājumā



Pētīto paraugu relatīvā elastības moduļa un tā standartnoviržu vērtības pēc atsevišķiem termiskā trieciena cikliem (TTC)

Paraugs	<i>E_{rel}</i> pēc 1. TTC, %	<i>s</i>, %¹⁰	<i>E_{rel}</i> pēc 3. TTC, %	<i>s</i> %	<i>E_{rel}</i> pēc 6. TTC, %	<i>s</i>, %	<i>E_{rel}</i> pēc 9. TTC, %	<i>s</i>, %	<i>E_{rel}</i> pēc 12. TTC, %	<i>s</i>, %
S0-1750	97,1	0,5	96,9	0,3	95,4	0,5	95,1	0,7	95,0	0,7
S3.7-1750	95,6	3,9	94,1	5,2	94,4	4,9	94,1	5,7	95,0	4,4
S7.3-1750	96,4	1,6	95,2	3,6	95,7	4,2	95,4	4,5	95,2	5,2
NC3.7-1750	98,9	1,3	98,0	2,4	97,9	2,6	98,2	2,3	97,8	2,7
NC7.3-1750	100,3	0,5	100,8	0,7	101,4	1,1	101,8	1,2	101,7	1,2

¹⁰ Ar *s* apzīmēta standartnovirze.