

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 darba kopsavilkums

Zinātniskie vadītāji
Dr. sc. ing., asoc. prof.
Ruta ŠVINKA
Dr. habil. sc. ing., asoc. prof.
Visvaldis ŠVINKA

Rīga – 2015

UDK 666.762.14.016+666.3](043.2)
Za 316 m

Zaķe-Tiļuga I. Mullītu veidojošu piedevu ietekme uz porainas alumīnija oksīda keramikas īpašībām. Promocijas darba kopsavilkums. Rīga: RTU, 2015, 33 lpp.

Darbs iespiests saskaņā ar RTU promocijas padomes "RTU P-02" 2015. gada 17. septembra sēdes lēmumu.

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



IEGULDĪJUMS TAVĀ NĀKOTNĒ

ISBN 978-9934-542-17-6

PROMOCIJAS DARBS

IZVIRZĪTS INŽENIERZINĀTŅU DOKTORA GRĀDA IEGŪŠANAI RĪGAS TEHNISKAJĀ UNIVERSITĀTĒ

Promocijas darbs inženierzinātņu doktora grāda iegūšanai tiek publiski aizstāvēts 2015. gada 2. decembrī plkst. 15:00 Rīgā, Rīgas Tehniskās universitātes Materiālzinātnes un Lietišķās ķīmijas fakultātē, Paula Valdena ielā 3/7, 272. auditorijā.

OFICIĀLIE RECENZENTI

Profesors *Dr. chem.* Andris Actiņš,
Latvijas Universitāte, Latvija

Profesore *Dr. sc. ing.* Līga Bērziņa-Cimdiņa,
Rīgas Tehniskā universitāte, Latvija

Dr.-Ing. habil. Nahum Travitzky,
Erlangenas-Nirnbergas Frīdriha-Aleksandra universitāte, Vācija

APSTIPRINĀJUMS

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

Ieva Zaķe-Tiļuga (Paraksts)

Datums:

Promocijas darbs ir uzrakstīts latviešu valodā un satur ievadu, 3 nodaļas (literatūras apskatu, metodisko daļu, eksperimentālo daļu), secinājumus un aizstāvamās tēzes, kā arī darba ietvaros izdoto publikāciju sarakstu. Darba apjoms ir 149 lappuses, tajā ietverti 59 attēli, 9 tabulas, 27 vienādojumus, 5 pielikumus un izmantotās literatūras saraksts ar 245 atsaucēm.

PATEICĪBA

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

Vēlos izteikt pateicību arī maniem Silikātu materiālu institūta kolēģiem par patīkamu darba atmosfēru un atbalstu darba tapšanas laikā. Īpaši liels paldies Santai 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-Nīrnbergas universitātes Materiālzinātnes un inženierzinātņu katedras kolēģiem par iespēju izmantot iekārtas materiālu pētījumiem.

Liels paldies arī manām lieliskajām draudzenēm Ilzei Grantei un Anetei Meijai-Feldmanei, kuras neskopojās ar 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.

SATURS

VISPĀRĪGS DARBA RAKSTUROJUMS.....	6
Tēmas aktualitāte	6
Promocijas darba mērķis.....	6
Promocijas darba uzdevumi.....	6
Zinātniskā novitāte.....	7
Darba praktiskā nozīme	7
Darba aprobācija.....	7
AIZSTĀVAMĀS TĒZES	7
DARBA SATURS.....	8
Literatūras apskats	8
Metodika	9
Rezultāti un to izvērtējums	13
Fāžu sastāvs un termokīmiskie procesi apdedzināšanas laikā	13
Mullītu veidojošo piedevu ietekme sarukumu, tilpuma masu, šķietamo porainību.....	14
Mullītu veidojošo piedevu ietekme uz mehāniskajām īpašībām	16
Pētīto materiālu struktūra.....	19
Siltumvadītspēja	24
Termiskā trieciena izturība	25
SECINĀJUMI	29
IZMANTOTĀ LITERATŪRA	30
AUTORES PUBLIKĀCIJAS UN DALĪBA KONFERENCĒS	31

VISPĀRĪGS DARBA RAKSTUROJUMS

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 strukturām raksturīgām īpašībām (maza tilpuma masa, liels īpatnējais virsmas laukums, augsta gāzu un šķidrumu caurlaidība, zema siltumvadītspēja u.c.) dod iespēju 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 triecienu 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 (MVP) ietekmi uz porainu Al_2O_3 -mullīta kompozītmateriālu keramiskajām, mehāniskajām un termiskajām īpašībām. MVP izmantošana varētu būt perspektīvs paņēmieni, kā uzlabot mehāniskās un termiskās 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 MVP 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 triecienu 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 triecienu izturības u.c.) regulēšanas iespējām;
- Izvērtēt MVP (SiC , Si_3N_4 un $Si_3N_4-Al_2O_3-Y_2O_3$ 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 MVP 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 MVP 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 palīg līdzekļiem (piemēram, paliktņiem apdedzināmo keramikas izstrādājumu novietošanai), karstu šķidrumu filtrēšanai vai kā siltumizolējošu keramiku ar pietiekami augstiem stiprības rādītājiem. Darba gaitā ir izstrādāti materiāli ar uzlabotu mehānisko stiprību, uzlabotu termiskā trieciena izturību un uzlabotām siltumizolējošām īpašībām salīdzinājumā ar nemodificētu Al_2O_3 keramiku, saglabājot šķietamo porainību virs 56%.

Darba aprobācija

Promocijas darba rezultāti aprobēti 7 pilna teksta rakstos (no tiem 5 indeksēti SCOPUS vai Web of Science datu bāzēs), un 11 starptautiskās zinātniskajās konferencēs.

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 $\sim 3\text{-}30$ μm diapazonā.

DARBA SATURS

Literatūras apskats

Promocijas darba literatūras apskats satur informāciju par porainas keramikas izmantošanas iespējām, poru veidošanas metodēm keramikas materiālos, alumīnija oksīdu (Al_2O_3) un tā svarīgākajiem kompozītmateriāliem, Al_2O_3 - SiO_2 sistēmu un tās fāžu diagrammām, kā arī porainas Al_2O_3 keramikas mehānisko un termisko īpašību regulēšanas iespējām.

Literatūrā atrodama plaša informācija par dažādām porainas keramikas iegūšanas metodēm. Poru veidošanas metode 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 kompozītceramikai, jo tā izceļas ar labu termisko un ķīmisko izturību. Izmantojot dažādas porainas keramikas iegūšanas metodes, fāžu sastāvu, granulometrisko sastāvu u.c. materiālu ietekmējošos faktoros, 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 dažādu porainas keramikas veidošanas tehnoloģiju ietekmi uz gala materiāla īpašībām – termiskajām, mehāniskajām un termomehāniskajām.

Al_2O_3 - SiO_2 sistēma ir pētīta jau kopš pagājušā gadsimta divdesmitajiem gadiem [1], un tā ir ļoti svarīga ugunsizturīgo materiālu tehnoloģijā. Tā kā korunda (α - Al_2O_3) un mullīta lineārās izplešanās termiskie 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 [2]. Kaolīna mālus veidojošā minerāla kaolīnīta sadalīšanās procesā veidojošos mullītu dēvē par primāro mullītu, bet mullītu, kas veidojies tiešā reakcijā starp Al_2O_3 un SiO_2 , sauc par sekundāro mullītu.

Visvairāk publikāciju veltītas Al_2O_3 -mullīta keramikas termiskā trieciena izturībai, jo šiem kompozītiem piemīt labāka termiskā trieciena izturība nekā tīrai Al_2O_3 keramikai. Maz ir pētīta mullīta un to veidojošo izejvielu ietekme uz porainas Al_2O_3 bāzes veidotas keramikas mehāniskajām īpašībām.

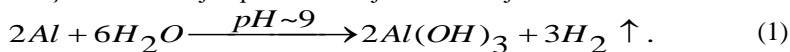
Liels publikāciju skaits veltīts porainas keramikas mehānisko īpašību (stiprības un lūzuma stigrības) uzlabošanai, izmantojot gan dažādas veidošanas un

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.

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 maz pētīta. Analizējot pieejamos literatūras avotus, var secināt, ka līdz šim nav veikts vienots pētījums par atšķirīga ķīmiskā sastāva un dispersitātes MVP ietekmi uz porainas Al_2O_3 -mullīta keramikas stiprību, siltumvadītspēju un termiskā trieciena izturību. Līdz šim nav pētīta siltumvadītspēja porainai Al_2O_3 un Al_2O_3 -mullīta keramikai, kas iegūta, izmantojot poru veidošanu ķīmiskas reakcijas ceļā izejvielu suspendētā stāvoklī. Publikācijās ir maz informācijas par relatīvi vienkārši un ātri sintezējamu poru keramiku, jo visbiežāk piedāvātās sintēzes metodes ir laikietilpīgas, ļauj iegūt neliela izmēra paraugus un/vai nereti arī ir ļoti dārgas.

Metodika

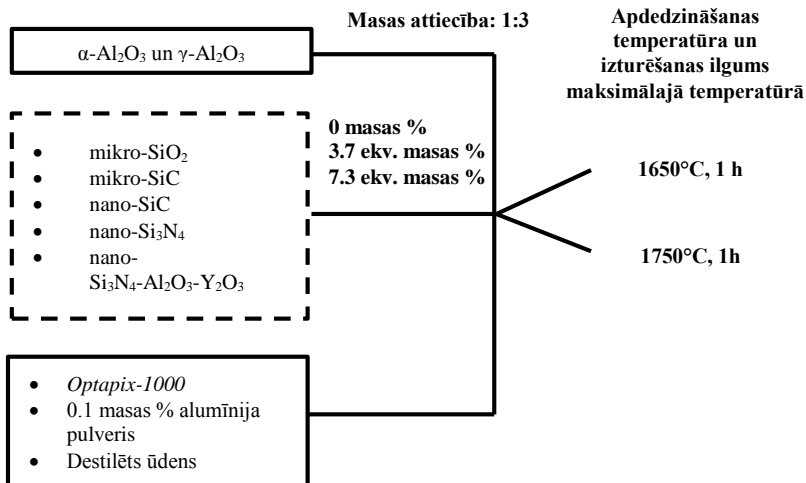
Darbā pētītie materiāli izgatavoti ar koncentrētas suspensijas liešanas paņēmieni, poru veidošanai izmantojot alumīnija reakciju ar ūdeni, kuras rezultātā izdalās ūdeņradis. Reakciju apraksta sekojošs vienādojums:



Galvenie komponenti ir γ - Al_2O_3 ($d_{50} = 80 \mu m$, *Nabalox NO 201*, *Nabaltec*, Vācija) un α - Al_2O_3 ($d_{50} = 3 \mu m$, *Nabalox NO 325*, *Nabaltec*, Vācija). γ - Al_2O_3 jāizmanto tādēļ, ka šī Al_2O_3 kristāliskā modifikācija katalizē alumīnija reakciju ar ūdeni, kā rezultātā notiek ūdeņraža gāzes izdalīšanās. Kā MVP tika izmantotas ķīmiski tīrs amorfs SiO_2 (SiO_2 saturs $\geq 98\%$, $d_{50} = 3.7 \mu m$, *Reachim*, Krievija), mikroizmēra α -SiC (heksagonāla struktūra) pulveris ($d_{50} = 37 \mu m$, *Sigma-Aldrich*), plazmā sintezēts kristālisks β -SiC (kubiska struktūra) nanopulveris ($d_{50} = 80 nm$), plazmā sintezēts Si_3N_4 nanopulveris ($d_{50} = 21 nm$) un plazmā sintezēts Si_3N_4 - Al_2O_3 - Y_2O_3 (91%-6%-3%) nanopulveris ($d_{50} = 74 nm$). Nanopulveri sintezēti RTU Neorganiskās ķīmijas institūtā. Par saistvielu izmantots karboksimetilcelulozes nātrija sāls (*Optapix C 1000 G*, *Zschimmer & Schwarz GmbH & Co*, Vācija) 1% ūdens šķīdums. Poru veidošanai izmantota alumīnija pasta („*Aquapor-9008*”, *Schlenk Metallpulver GmbH & Co*, Vācija). Alumīnija pastu pievienoja pēc šlikera homogenizācijas (0.1% no kopējā sausā iesvara). Ūdens saturs suspensijā atkarībā no sastāva bija robežās no 32.6 līdz 38.5 masas %, lai sākotnējā viskozitāte būtu ~800 mPa·s. Minimālā optimālā Al_2O_3 keramikas apdedzināšanas temperatūra ir noteikta agrākos pētījumos [3]. Temperatūras celšanas ātrums ir 2.3°C/min (140

°C/h), izturēšanas ilgums pie maksimālās temperatūras – viena un trīs¹ stundas. Maksimālā apdedzināšanas temperatūra ir 1750°C.

Eksperimentu sērijās izmantoto sastāvu un apdedzināšanas temperatūru shēma dota 1. attēlā². Pētītie sastāvi un to apzīmējumi ir apkopoti 1. tabulā. Skaitļi 1650 un 1750 pie sastāva apzīmējuma turpmāk tekstā norāda parauga apdedzināšanas temperatūru.



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

Visu darbā izmantoto MVP daudzums uzrādīts ekvivalentajos masas procentos (turpmāk tekstā ekv. masas %), kas atbilst teorētiski aprēķinātajam SiO₂ daudzumam masas %, kas veidojas, pēc pasīvā mehānisma pilnībā oksidējoties SiC vai Si₃N₄ [4, 5].

¹ Paraugiem, kuri tika izmantoti eksperimentiem izturēšanas laika ietekmes uz materiāla īpašībām novērtēšanai.

² Paraugi, kuri sagatavoti, lai novērtētu izturēšanas laika ietekmi, maksimālajā temperatūrā izturēti gan 1h, gan 3 h, kas 2.1. att. shēmā nav norādīts.

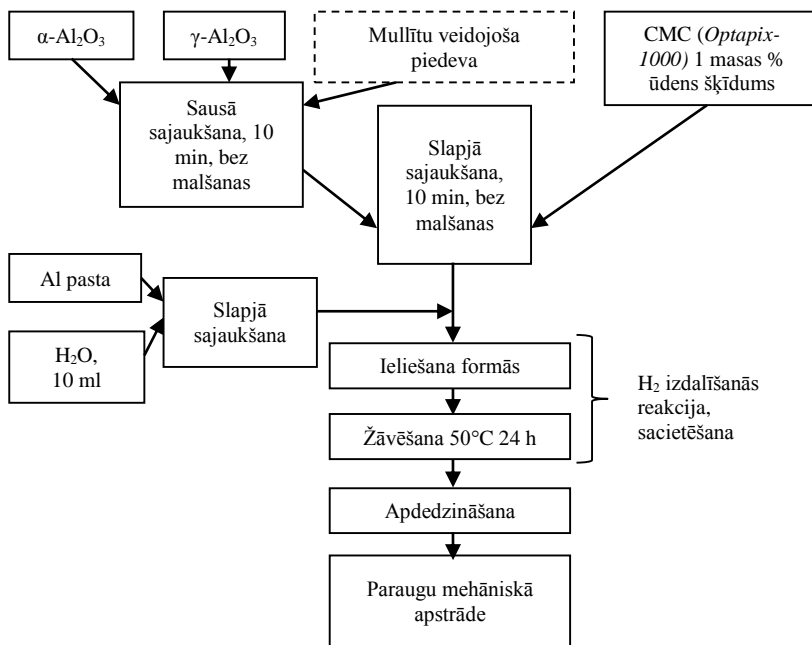
Pētītie sastāvi un to apzīmējumi

Apzīmējumi	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 pievienota	-	0	0
C3.7		SiC	37 μ m	2.5	3.7
C7.3				5.0	7.3
S3.7		Amorfis 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	

Teorētiski aprēķinātais 3:2 mullīta (3Al₂O₃·2SiO₂) daudzums ar 3.7 un 7.3 masas % SiO₂ modificētos materiālos pēc apdedzināšanas ir attiecīgi 13.0 masas % un 24.2 masas %. Pēc apdedzināšanas paraugus sazāģēja taisnstūra paralēlskalda forma stienīšos (biezums 1.5±0.1 cm; platums 2.0±0.1 cm, garums 9.0±0.1 cm), ar kuriem veica tālākos mērījumus. Spiedes testam paraugus sazāģēja kuba formā ar šķautnes izmēru 20.0±1.5 mm. Paraugu sagatavošanas shēma dota 2. attēlā.

Materiālu siltumvadītspēju noteica, izmantojot lāzera impulsa analīzes metodi (*laser flash analysis*). Siltumvadītspējas noteikšanai izmantoja plakanparalēlus paraugus ar izmēriem 10×10×2 mm. Paraugi izzāģēti tā, lai to augstums būtu perpendikulārs parauga pamatnei. Siltumvadītspēju noteica inertā atmosfērā (argons) kā funkciju no temperatūras intervālā no 30°C līdz 1100°C.

Materiālu termiskā trieciena izturība tika novērtēta, salīdzinot elastības moduļa izmaiņu pēc termiskā trieciena cikliem ($\Delta T = 980^\circ\text{C}$). Elastības moduli noteica ar nesagraujošu akustisku metodi, kas mēra skaņas izplatīšanās frekvenci materiālā (*impulse excitation technique*).



2. att. Paraugu sagatavošanas shēma

Pētītajiem materiāliem tika noteikts kopējais lineārais sarukums, tilpuma masa un šķietamā porainība, izmantojot hidrostatisko svēršanu ūdenī. Fāžu sastāvu noteica ar rentgenfāžu analīzi (RFA). 1750°C temperatūrā apdedzinātiem paraugiem ar sastāvu S3.7, S7.3, NC3.7 un NC7.3 veica puskvantitatīvo RFA, lai aptuveni novērtētu kristālisko fāžu kvantitatīvās attiecības materiālos pēc apdedzināšanas. Neapdedzinātiem sastāviem tika veikta diferenciāļtermiskā (DTA) un termogravimetriskā (TG) analīze. Perspektīvāko sastāvu sērijām (sk. 2. tabulu) novērtēja termisko izplešanos ar horizontālā dilatometra palīdzību. Pētīto materiālu poru tilpuma un virsmas laukuma sadalījumu noteica ar dzīvsudraba porozimetriju. Paraugu mehānisko izturību novērtēja, izmantojot trīspunktu lieces un spiedes testus. Materiālu mikrostruktūru pētīja ar skenējošās elektronmikroskopijas (SEM) palīdzību. Attēli uzņemti zāģētai parauga virsmai vairākos palielinājumos gan neuzputinātiem, gan ar hroma kārtiņu uzputinātiem paraugiem. Ar izkliedēto rentgenstaru enerģijas spektroskopiju (IRES) tika novērtēta silīcija atomus saturošās mullīta fāzes izkliede Al₂O₃ matricā. Paraugi, kuriem noteica siltumvadītspēju, tika analizēti arī ar rentgenstaru mikrodatorotomogrāfijas (μDT) palīdzību, lai novērtētu tādus parametrus kā poru izmērs (*cell size*) un poru sienīņu biezumu (*strut size*).

Pētītie paraugi un tiem veiktās analīzes un testēšanas metodes shematiski parādītas 2. tabulā. NC sērijas paraugu īpašības tika padziļināti pētītas, jo šiem

materiāliem bija optimāla mehāniskās izturības un šķietamās porainības kombinācija, bet S sērijas paraugi izcēlās ar augstu šķietamo porainību, kā arī bija interesanti no salīdzināšanas viedokļa, jo šīs abas sastāvu sērijas atšķīrās gan ar MVP ķīmisko, gan granulometrisku sastāvu.

2. tabula

Materiālu pētīšanā izmantotās metodes

Sastāvs	Analīzes metodes				
S0	RFA	Spiedes tests Dilatometrija	Lāzēripulsa metode Termiskā trieciena izturības noteikšana (1750°C temperatūrā apdedzinātiem paraugiem)	μDT	IRES
S3.7	DTA, TGA				
S7.3	Kopējā sarukuma noteikšana				
NC3.7	Tilpuma masas un šķietamās				
NC7.3	porainības notikšana ar				
C3.7	ģeometriskajiem				
C7.3	mērījumiem un				
N3.7	Arhimēda metodi				
N7.3	Dzīvsudraba porozimetrija				
NY3.7	Trīspunktu lieces tests				
NY7.3	SEM				

Rezultāti un to izvērtējums

Fāžu sastāvs un termokīmiskie procesi apdedzināšanas laikā

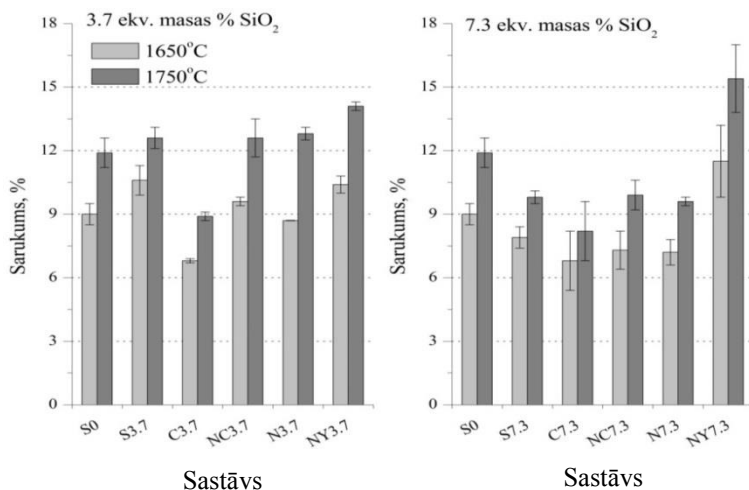
Pievienojot α un γ -Al₂O₃ pulveru maisījumam 3.7 un 7.3 ekv. masas % ķīmiskā sastāva un dispersitātes ziņā atšķirīgas MVP, tika sintezēta poraina Al₂O₃-mullīta kompozītceramika. Apdedzinot paraugus 1650°C un 1750°C temperatūrā, SiO₂, kas pievienots amorfa mikroizmēra SiO₂ veidā, vai veidojies, oksidējoties SiC vai Si₃N₄, reaģēja ar alumīnija oksīdu, veidojot porainu Al₂O₃-mullīta kompozītmateriālu. γ -Al₂O₃ apdedzināšanas laikā pāriet termodinamiski stabilākajā α modifikācijā (korunds). Pēc puskvantitatīvās rentgenstaru difraktoģijas datiem, materiālā veidojas arī neliels kvarca daudzums (<2%), un ar 3.7 ekv. masas % MVP modificētajos paraugos mullīts bija aptuvenās robežās no 11 līdz 13 masas %, bet ar 7.3 ekv. masas % SiO₂ modificētajos paraugos – 31 līdz 36 masas %.

DTA un TGA analīzes rezultāti liecināja, ka masas pieaugums, kas liecina par oksidēšanos, paraugos gan ar mikroizmēra SiC, gan SiC un Si₃N₄ nanopulveru piedevu, sākās ap 520°C, bet eksotermisks efekts parādījās jau 300°C temperatūrā

gan mikroizmēra gan nanodispersu MVP gadījumā. Pirms tam bija novērojams masas zudums, kas saistīts ar izmantotās karboksimetilcelulozes oksidēšanos.

Mullītu veidojošo piedevu ietekme sarukumu, tilpuma masu, šķīstamo porainību

Ar dažādām MVP modificētu materiālu kopējais sarukums atspoguļots 3. attēlā.



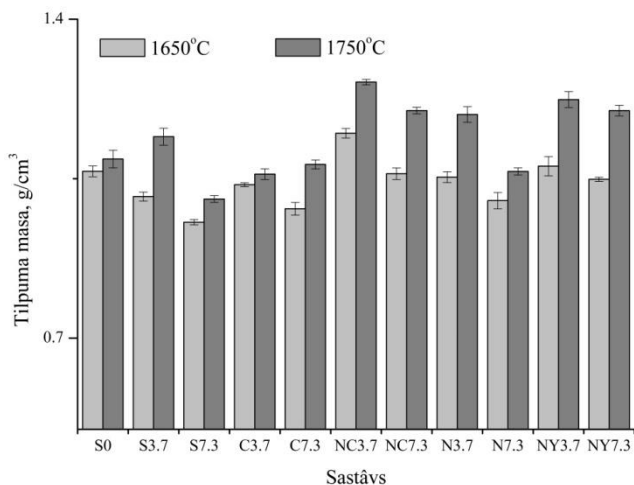
3. att. Pētītās Al₂O₃ un Al₂O₃-mullīta keramikas kopējais sarukums

Izgatavojot keramikas izstrādājumus, ir vēlams, lai to kopējais sarukums būtu pēc iespējas mazāks. Nemodificētas korunda keramikas kopējais sarukums bija 8.3±0.7% un 11.6±0.4% attiecīgi 1650°C un 1750°C apdedzinātiem paraugiem. Analizējot MVP ietekmi uz porainas Al₂O₃-mullīta kompozītceramikas kopējo sarukumu, tika konstatēts, ka vismazākais sarukums bija paraugiem, kuru sastāvā izmantoti mikroizmēra SiO₂ un mikroizmēra SiC pulveri. Salīdzinot ar nemodificētas Al₂O₃ 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 Si₃N₄ vai Si₃N₄-Al₂O₃-Y₂O₃ izmantošana korunda keramikas kopējo sarukumu palielināja. Vislielākais sarukums (par 25-38% lielāks nekā Al₂O₃ keramikai bez piedevām) bija paraugiem ar Si₃N₄-Al₂O₃-Y₂O₃ nanopulvera piedevu, jo Y₂O₃ klātbūtne veicināja šķidrās fāzes veidošanos apdedzināšanas laikā, kas intensificēja saķepšanu. Palielinot MVP (izņemot Si₃N₄-Al₂O₃-Y₂O₃) daudzumu no 3.7 līdz 7.3 ekv. masas%,

materiālu sarukums samazinājās. Vismazākais sarukums bija paraugam S7.3-1650 ($6.6\pm 0.9\%$), bet vislielākais paraugam NY7.3-1750 ($15.4\pm 1.6\%$).

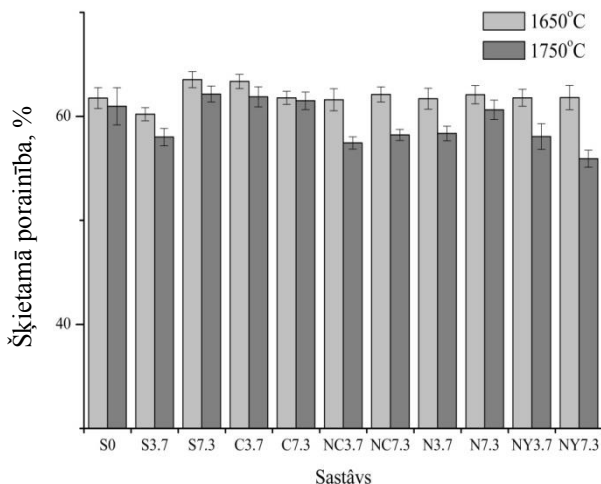
Darbā novērtēta arī izturēšanas laika ietekme uz materiāla kopējo sarukumu. Šajā pētījuma etapā tika pētīti sastāvi S0, S3.7, S7.3, NC3.7 un NC7.3. Palielinot izturēšanas laiku maksimālajā apdedzināšanas temperatūrā, sarukums palielinājās minimāli.

Darbā sintezēto materiālu tilpuma masa (TM) bija robežās no 0.95 ± 0.01 g/cm³ (paraugam S7.3-1650) līdz 1.26 ± 0.01 g/cm³ (paraugam NC3.7-1750). (4. att.). 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) (5. att.). TM un porainību ietekmēja gan apdedzināšanas temperatūra, gan MVP un tās daudzums.



4. att. Porainas Al₂O₃ un Al₂O₃-mullīta keramikas tilpuma masa atkarībā no sastāva un apdedzināšanas temperatūras

Modificējot korunda keramiku ar 3.7 ekv. masas% MVP, TM nedaudz palielinājās, bet, pievienojot 7.3 ekv. masas% piedevu, TM samazinājās, salīdzinot ar bāzes sastāvu. TM samazinājās, palielinot MVP daudzumu no 3.7 ekv. masas % līdz 7.3 ekv. masas %, kas saistīts ar tilpuma pieaugumu mullīta veidošanās procesā [6]. Apdedzināšanas temperatūras paaugstināšana TM visos gadījumos palielināja. Paaugstinot apdedzināšanas temperatūru, TM vairāk palielinājās ar nanopulveriem modificētai keramikai, jo mazais daļiņu izmērs un lielais virsmas laukums intensificē sablīvēšanās procesu.



5. att. Pētīto materiālu šķietamā porainība

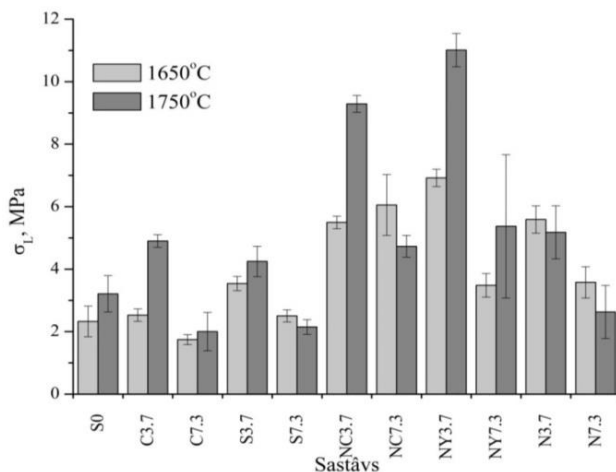
Apdedzināšanas temperatūras paaugstināšana šķietamo porainību samazināja. Visvairāk apdedzināšanas temperatūras paaugstināšana ietekmēja ar nanodispersām MVP modificētos paraugus. Šajā gadījumā porainība samazinājās vairāk nekā ar mikrozmēra MVP modificētos paraugus, kas saistīts ar to, ka nanodispersās mullītu veidojošās piedevas šādā apdedzināšanas temperatūrā ievērojami intensificē saķepšanu. Porainību nedaudz (par 1.5-2.9%) palielināja mikrozmēra SiC un SiO₂ piedeva.

Mullītu veidojošo piedevu ietekme uz mehāniskajām īpašībām

Viens no svarīgiem keramiku raksturojošiem parametriem ir tās mehāniskā izturība, tādēļ darbā tika novērtēta dažādu MVP ietekme uz porainas Al₂O₃ keramikas lieces un spiedes stiprību. Darba gaitā izdevās uzlabot porainas uz Al₂O₃ bāzes veidotas keramikas lieces un spiedes stiprību, saglabājot šķietamo porainību ne mazāku par 56% (paraugm NY7.3-1750). Pētīto materiālu lieces stiprība (σ_L) atspoguļota 6. attēlā. 1650°C un 1750°C temperatūrā apdedzinātās Al₂O₃ keramikas lieces stiprība bija attiecīgi 2.3±0.5 MPa un 3.2±0.6 MPa. Tika konstatēts, ka pētīto materiālu stiprību ievērojami ietekmē izmantotā MVP un tās daudzums, turpretī apdedzināšanas temperatūras paaugstināšanai no 1650°C līdz 1750°C ietekme ir mazāka.

Ievērojamāko lieces stiprības uzlabojumu, salīdzinot ar nemodificētu Al₂O₃ keramiku, novēroja paraugos, kas modificēti ar plazmā sintezētajiem SiC un Si₃N₄-Al₂O₃-Y₂O₃ nanopulveriem. Lielākais lieces stiprības pieaugums bija paraugiem NY3.7-1750 (σ_L pieaugums par 243%, saglabājot šķietamo porainību 58±1%), NY3.7-1650 (σ_L pieaugums par 197%, saglabājot šķietamo porainību

62%±1), un NC3.7-1750 (σ_L pieaugums par 190%, saglabājot šķietamo porainību 58±1%).



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

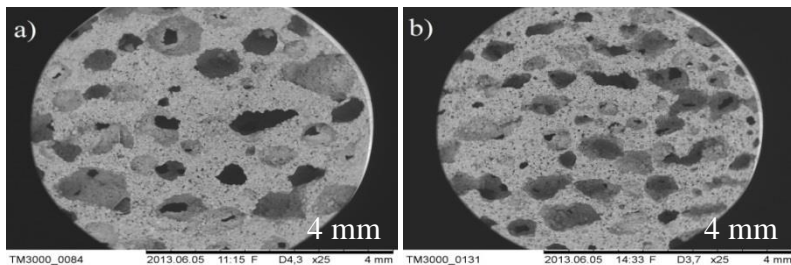
Paraugu lieces un spiedes stiprība samazinājās, palielinot MVP daudzumu no 3.7 līdz 7.3 ekv. masas %. Pievienojot 7.3 ekv. masas% mikroizmēra SiC vai 7.3 masas% mikroizmēra SiO₂, Al₂O₃-mullīta kompozītceramikas stiprība bija pat mazāka nekā Al₂O₃ keramikai. Kā pozitīvs jāatzīmē fakts, ka šķietamā porainība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

Lutra (*Luthra*) un Pārks (*Park*) savā pētījumā ir konstatējuši, ka Al₂O₃-mullīta matricā, kas sintezēta no Al₂O₃ un SiC termodinamiska nelīdzsvara apstākļos veidojas aluminosilikātu stikls [7]. Stiklveida fāzes veidošanās uz Al₂O₃ un mullīta robežvirsmām varētu būt iemesls, kādēļ materiāla mehāniskās īpašības pasliktinās, palielinot pievienotās MVP daudzumu no 3.7 līdz 7.3 ekv. masas %. Pētītajā Al₂O₃-mullīta kompozītceramikā stiklveida fāzes klātbūtni apstiprināja SEM analīze (sk. nodaļu „Pētīto materiālu struktūra, 21.-22. lpp.). Cits iespējams mehānisko īpašību pasliktināšanās cēlonis varētu būt struktūras mikroheterogenitāšu (piemēram, aglomerātu, kuru klātbūtni uzrādīja SEM analīze) daudzuma palielināšanās keramikā, palielinot pievienotā SiO₂ vai SiO₂ veidojošās piedevu daudzumu.

Tā kā ar plazmā sintezētajiem Si₃N₄ un Si₃N₄-Al₂O₃-Y₂O₃ 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.

Darbā tika novērtēta arī izturēšanas laika ietekme uz materiālu spiedes stiprību, testējot 1 h un 3 h maksimālajā apdedzināšanas temperatūrā izturētus S0,

S3.7, S7.3, NC3.7 un N7.3 sērijas sastāvus. Pētāmos paraugus pārbaudīja ar spiedes testu divos virzienos – paralēlā un perpendikulārā parauga pamatnei. Tas tika darīts tādēļ, ka visos paraugos ūdenraža gāzes izdalīšanās laikā veidojušos poru (izmērs no ~200 μm līdz 1.3 mm) forma bija neregulāra un izstiepta virzienā, kas paralēls parauga pamatnei (7. att.).

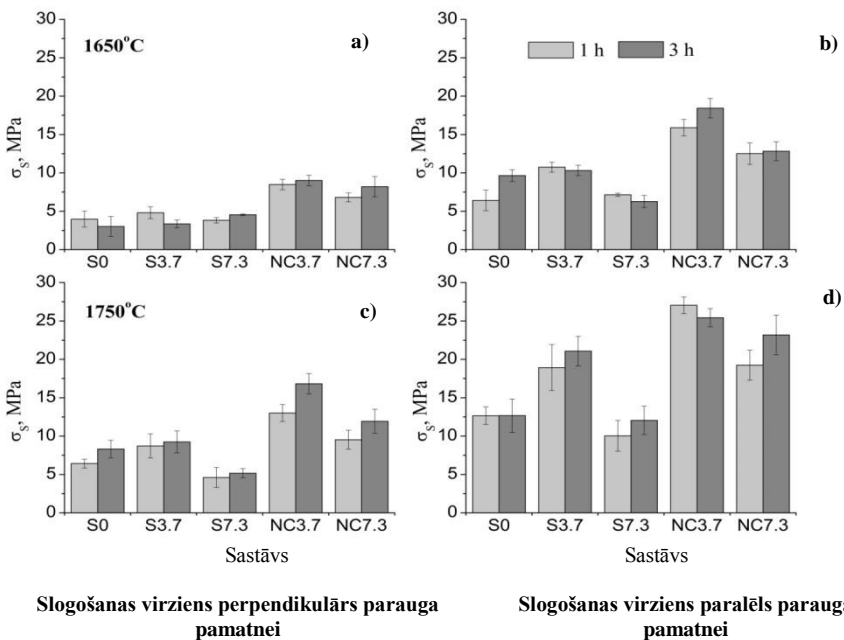


7. att. Pētīto materiālu makroporu formas piemēri: a) S0-1650; b) NC3.7-1650 (palielinājums: 25x)

Sastāva, apdedzināšanas temperatūras, izturēšanas laika un sloģošanas virziena ietekme uz porainas Al_2O_3 un Al_2O_3 -mullīta keramikas spiedes stiprību (σ_s) atspoguļota grafikā 8. attēlā. Sastāva ietekme uz spiedes stiprību ir līdzīga kā lieces stiprības gadījumā, kas apstiprina faktu, ka, palielinot MVP no 3.7 ekv. masas % līdz 7.3 ekv. masas %, Al_2O_3 -mullīta keramikas mehāniskā izturība samazinās neatkarīgi no izmantotās izejvielas (spiedes testa paraugu gadījumā SiO_2 vai SiC) veida.

Materiālu spiedes stiprība virzienā, kas paralēla parauga pamatnei, bija 1.6 līdz 2.2 reizes lielāka nekā spiedes stiprība perpendikulārajā virzienā (attiecīgi 6.4 ± 1.3 līdz 27.0 ± 1.1 MPa un 3.8 ± 0.3 līdz 13.0 ± 1.1 MPa). Tas saistīts ar atšķirīgiem poru šķērsriezuma laukumiem abos virzienos. Spiedes stiprība perpendikulāri parauga pamatnei ir mazāka, jo parauga pamatnei paralēlajā plaknē poru veidotais laukums ir lielāks un attiecīgi poru sienu veidotais laukums, uz kuru tiek pielikta slodze, ir mazāks.

Izturēšanas laika ietekme uz materiāla mehānisko stiprību izvēlētajā izturēšanas laika diapazonā nebija viennozīmīga. Bija sagaidāms, ka izturēšanas laika palielināšana no 1 h līdz 3 h mehānisko izturību kaut nedaudz palielinās, taču eksperimentālie rezultāti šo pieņēmumu pilnībā neapstiprināja. Tas netieši ļauj secināt, ka izturēšanas laika palielināšana no 1 h līdz 3 h atsevišķos gadījumos nekompensē mehāniskās izturības samazināšanos dažādu mikroheterogenitāšu, piemēram, iekšēju plaisu dēļ. Efektīvāks paņēmieni šāda tipa materiālu mehāniskās stiprības palielināšanā ir piemērotas MVP izvēle un apdedzināšanas temperatūras palielināšana.

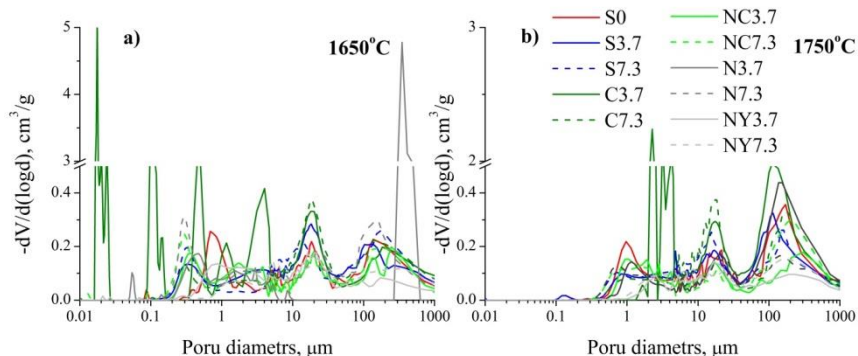


8. att. Spiedes stiprības atkarība no sastāva, apdedzināšanas temperatūras, izturēšanas laika un sloģošanas virziena

Pētīto materiālu struktūra

Pētīto materiālu struktūras pamatā bija Al_2O_3 matrica, kuru veidoja, saķepinot smalku $\alpha-Al_2O_3$ pulveri ($d_{50} - 3 \mu m$) un rupjgraudainu $\gamma-Al_2O_3$ pulveri ($d_{50} - 80 \mu m$) masas attiecībā 1 pret 3.

Saskaņā ar SEM analīzi un dzīvsudraba porozimetrijas (DzP) rezultātiem ūdeņraža gāzes izdalīšanās rezultātā veidojas poras ar diametru intervālā no ~ 20 līdz $1300 \mu m$, turpretī sākotnējais sastāvs noteica poru tilpuma sadalījumu poru diametru intervālā no ~ 0.1 līdz $20.0 \mu m$. Apdedzināšanas temperatūras paaugstināšana intensificēja saķepšanu, un DzP rezultāti uzskatāmi parādīja, ka apdedzināšanas temperatūras paaugstināšana visvairāk ietekmēja ar SiO_2 , SiC vai Si_3N_4 piedevu modificēto paraugu saķepšanas pakāpi, jo šajos paraugs mazo poru tilpums samazinājās vairāk, nekā korunda keramikā bez piedevām (9. att.).



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

Poru izmēru diapazons pētītajos materiālos ir ļoti plašs. Ūdeņraža gāzes izdalīšanās laikā veidojušās gan milimetru izmēra poras (10. a att.), gan mikrometru izmēra poras (10. a un c att.). Daļu mikronu izmēra poru veido tukšumi starp daļiņām (10. d, e, f att.). Saskaņā ar mikrofokusa datortomogrāfijas rezultātiem poru un poru sienīņu izmērus vairāk ietekmē izmantotā MVP, bet temperatūras ietekme ir mazāka. Poru sienīņas paraugos ar mikroizmēra SiO₂ piedevu bija nedaudz biežākas par poru sienīņām paraugos ar sastāvu S0 un NC3.7 (attiecīgi 45-47 μm un 35-40 μm).

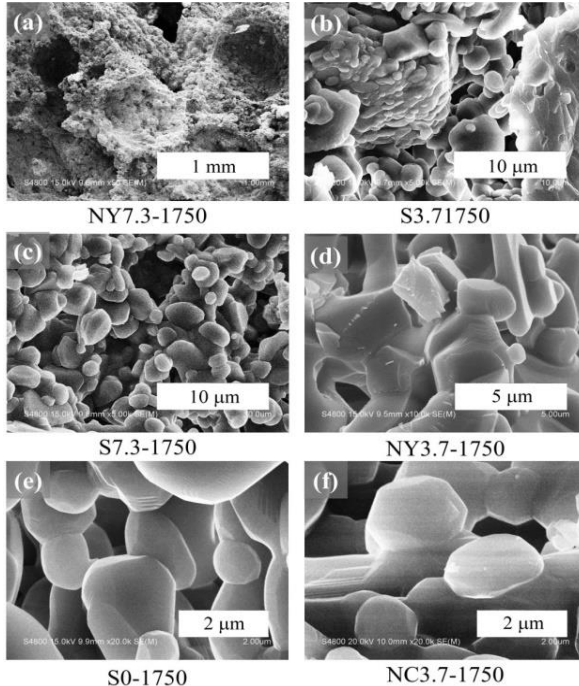
Pētītajiem materiāliem bija raksturīgs trimodāls poru tilpuma sadalījums (9. att.). Palielinot apdedzināšanas temperatūru no 1650°C līdz 1750°C, sadalījuma raksturs saglabājās līdzīgs, bet samazinājās tilpums porām, kuru diametrs <0.3 μm. Izņēmums bija paraugi C3.7-1650, YN3.7-1650 un C3.7-1750, kuros bija novērojamas ievērojamas novirzes no trimodālā poru tilpuma sadalījuma, kas liecina par plaisu un/vai pārējiem paraugiem netipisku poru klātbūtni. To cēlonis varētu būt plaisu/tukšumu veidošanās suspensijas sabiezēšanas laikā vai oksidējoties SiC un Si₃N₄ daļiņām.

Poru tilpuma sadalījums paraugiem, kuros izmantots Si₃N₄-Al₂O₃-Y₂O₃ nanopulveris, liecina par blīvāku struktūru, kā tas ir pārējo sastāvu gadījumā. Tas ir saistīts ar stiklveida fāzes klātbūtni, ko apstiprināja arī SEM rezultāti (10. att. d). Šķidrās fāzes veidošanos veicina plazmā sintezētajā Si₃N₄-Al₂O₃-Y₂O₃ (91%-6%-3%) nanopulverī esošais Y₂O₃, un šādu Y₂O₃ klātbūtnes efektu jau aprakstījuši citi autori [8, 9].

Īpatnējais virsmas laukums (ĪVL) 1650°C temperatūrā apdedzinātiem paraugiem tas nepārsniedza ~1.3 m²/g. Paaugstinot apdedzināšanas temperatūru līdz 1750°C, ĪVL ievērojami samazinājās un bija robežās no ~0.3 līdz 0.6 m²/g. Izņēmums bija paraugs C3.7-1650, kura ĪVL bija ievērojami lielāks (~55 m²/g). Iespējams, ka tas ir saistīts ar ĪVL palielināšanos, oksidējoties mikroizmēra SiC graudiem, vai arī ar mikroplaisām, kas radušās apdedzināšanas laikā.

1650°C apdedzinātos paraugos mullīta kristalizācija uz korunda graudu virsmas nedaudz palielināja materiāla ĪVL, ja izejvielas nesatur Y_2O_3 . 1750°C temperatūrā šāds efekts nav novērojams, kas skaidrojams ar lielāku materiāla saķepšanas pakāpi, paaugstinot apdedzināšanas temperatūru.

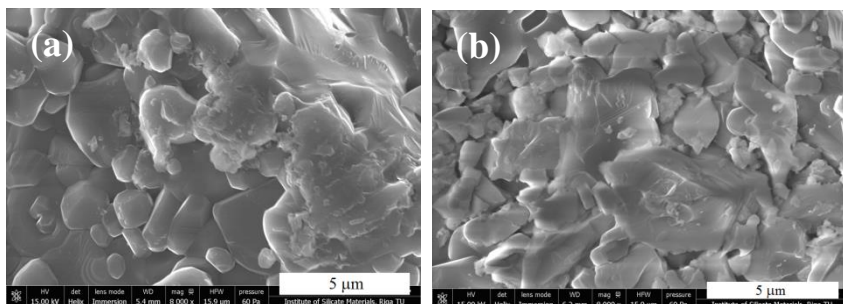
Salīdzinot lieces un spiedes stiprības datus un DzP rezultātus, bija novērojama saistība starp lieces un spiedes stiprību un poru tilpumu diametru intervālā ~3-30 μm . Paraugiem ar lielāku stiprību, poru tilpums šajā diapazonā bija mazāks.



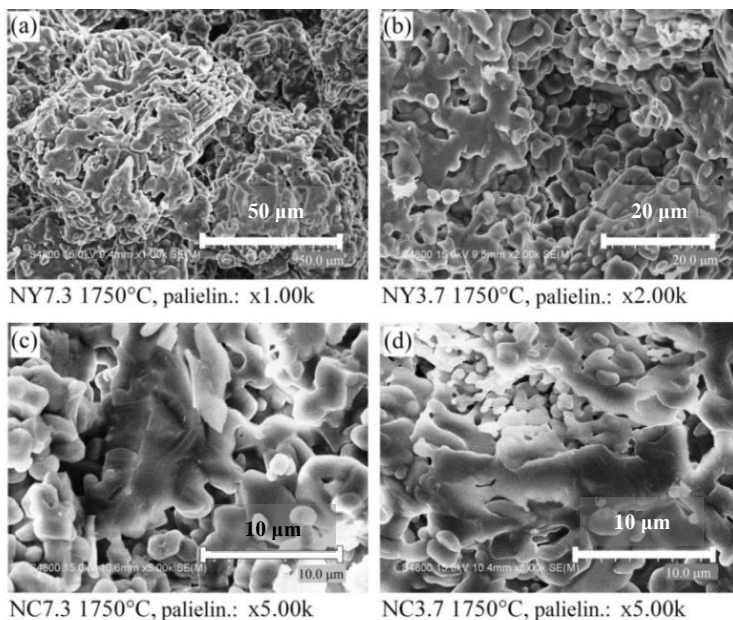
10. att. 1750°C temperatūrā apdedzinātu paraugu mikrostrukturās piemēri

Viena no hipotēzēm bija tāda, ka materiālu mehāniskā stiprība, palielinot MVP 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 (11. att.). Par stiklveida fāzes daudzumu kompozītceramikā ar pieejamajām analīzes metodēm tomēr nevarēja spriest. Otrs iespējamais mehānisko īpašību pasliktināšanās cēlonis ir tāds, ka, palielinot MVP 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 $Si_3N_4-Al_2O_3-Y_2O_3$ nanopulveriem

modificētos paraugos (12. att.). Domājams, ka to veidošanās saistīta ar daļiņu aglomerēšanos un to intensīvu saķepšanu apdedzināšanas laikā, jo materiālu formēšanas procesā nekādas speciālas disperģēšanas metodes (piemēram, ultraskaņu) neizmantoja. Neskatoties uz aglomerātu klātbūtni, ar nanopulveriem modificēto materiālu mehāniskās īpašības bija labākas. Tas saistīts ar to, ka nanopulveri vienmērīgāk izkļiedējas starp Al_2O_3 graudiem nekā mikroizmēra SiO_2 avoti un to saskares virsmas laukums ar Al_2O_3 graudiem ir ievērojami lielāks.



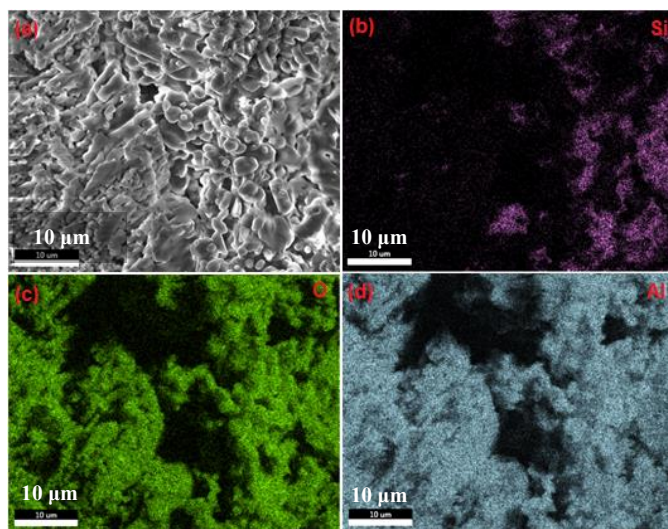
11. att. Stiklveida fāze paraugos S7.3-1750 (a) un NC7.3-1750 (b)



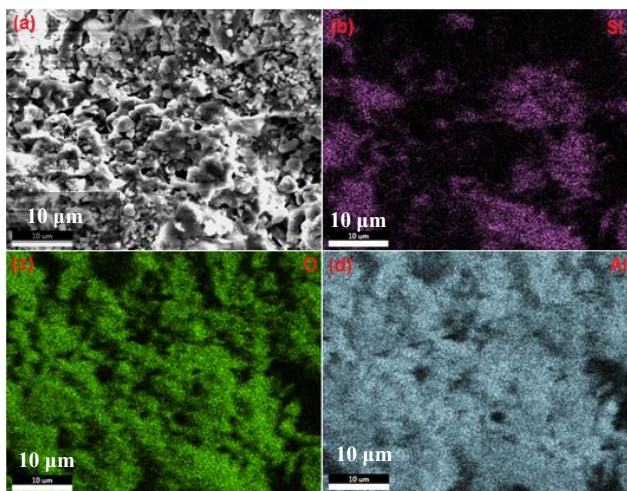
12. att. Ar SiC un $Si_3N_4-Al_2O_3-Y_2O_3$ nanopulveriem modificētas Al_2O_3 keramikas SEM mikrofotogrāfijas

Lai aptuveni novērtētu mullīta fāzes izvietojumu Al_2O_3 matricā, izmantojām izkliedētās rentgenstaru enerģijas spektroskopiju (IRES). Lai salīdzinātu, kā silīcija (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 Si atomiem atbilstošos signālus. Spriežot pēc IRES kartēšanas rezultātiem un tajos redzamā Si atomus saturošo zonu izvietojuma, mullīta fāze ar mikroizmēra SiO_2 modificētajos paraugos ir izkliedēta nevienmērīgāk (13. att.), salīdzinot ar paraugiem, kuros mullīts veidojies SiC nanopulvera reakcijā ar Al_2O_3 (14. 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 mikrostrukturālos elementos (piemēram, atšķirīgas formas un izmēru graudos, aglomerātos u.c.), bet netika konstatēta viennozīmīga saistība starp graudu formu, izmēru un Si signālu blīvumu.



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



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

DzP, SEM, kopējā sarukuma un tilpuma masas datu analīze ļauj secināt, ka dažādas MVP atšķirīgi ietekmē materiālu sablīvēšanās pakāpi un mikrostruktūru – gan daļiņu izmērus un kontaktus starp tām, gan matricas porainību un poru izmēru sadalījumu. Tas savukārt izskaidro šo piedevu ietekmi uz pēfītās keramikas mehāniskajām īpašībām.

Siltumvadītspēja

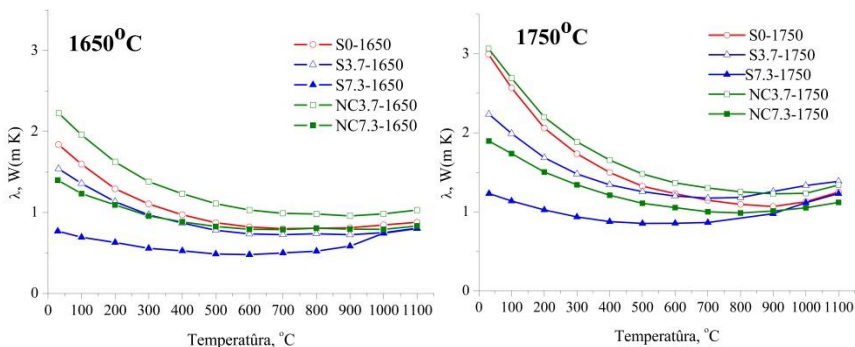
Svarīgs parametrs siltumizolējošiem materiāliem ir to siltumvadītspēja. Pateicoties pēfītās keramikas porainajai struktūrai, šiem materiāliem piemīt siltumizolējošas īpašības. Darbā tika salīdzināta siltumvadītspēja un tās atkarība no temperatūras Al_2O_3 un Al_2O_3 -mullīta keramikai, kurā mullīta veidošanai izmantoti mikrozmēra SiO_2 un nanoizmēra SiC .

Pēfītie 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 0.77-2.23 W/(m·K) un 1.23-3.07 W/(m·K) attiecīgi 1650°C un 1750°C temperatūrā apdedzinātiem paraugiem (15. att.).

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 šajā gadījumā apstiprinājās tikai daļēji. Gandrīz visos gadījumos mikroizmēra SiO_2 vai nanodispersa 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 paraugiem ar sastāvu S7.3 abās apdedzināšanas temperatūrās. Izņēmums ir paraugi NC3.7-1650 un NC3.7-1750, kuru siltumvadītspēja ir lielāka nekā paraugiem S0-1650 un S0-1750. Mullīta klātbūtne korunda matricā šajos divos paraugos nekompensēja siltumvadītspējas pieaugumu, kura cēlonis bija 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 bija viszemākais poru tilpums poru diametru intervālā no 2 līdz 20 μm . Poru tilpuma sadalījums šajā diametru intervālā lielākoties ir atkarīgs no sākotnējā sastāva, bet mazāk atkarīgs no apdedzināšanas temperatūras. SEM analīze parādīja, ka paraugiem bez MVP un paraugiem ar nanodispersu SiC piedevu ir blīvāka mikrostruktūra nekā paraugiem ar mikroizmēra SiO_2 piedevu.



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

Paaugstinot materiāla apdedzināšanas temperatūru, materiālu siltumvadītspēja nedaudz pieauga uz drumstalas sablīvēšanās rēķina. Saķepināšana 1750°C galvenokārt samazināja poru tilpumu porām, kuru diametrs mazāks par 2 μm .

Sastāva ietekme uz siltumvadītspēju ir izteiktāka zemās temperatūrās. Paaugstinot siltumvadītspējas noteikšanas temperatūru, paraugiem ar dažādiem sastāviem siltumvadītspēja kļūst līdzīga (15. att.). Sākotnēji materiālu siltumvadītspēja samazinās, bet pēc tam atkal pieaug. Šis pieaugums ir saistīts ar to, ka pieaug īpatsvars siltuma pārnesei siltuma starojuma ceļā [10, 11].

Termiskā triecienu izturība

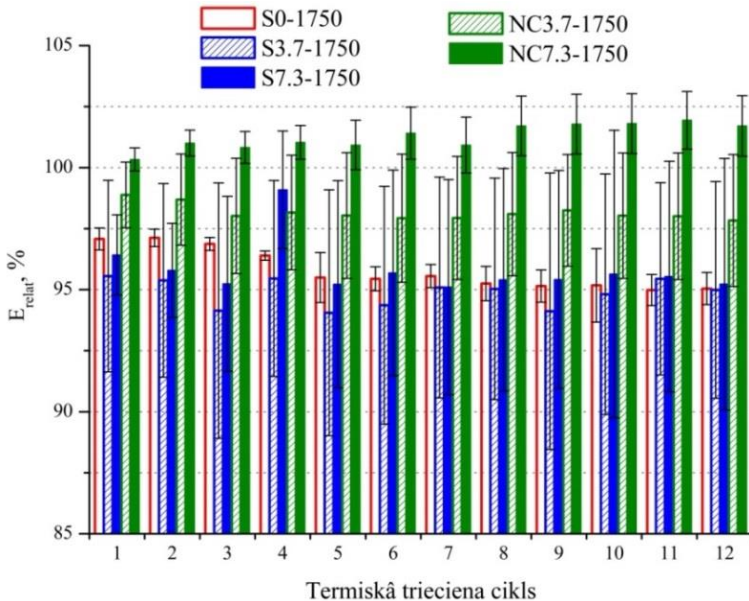
Termiskā triecienu izturība (TTI) tika novērtēta sastāviem S0, S3.7, S7.3, NC3.7 un NC7, kas apdedzināti 1750°C temperatūrā. Ar SiC nanopulveri modificētā

NC sērija tika izvēlēta, jo paraugam NC3.7-1750 bija optimāla mehāniskās izturības un šķietamās porainības kombinācija. Salīdzināšanai darba autore izvēlējās paraugus, kas modificēti ar amorfo mikroizmēra SiO₂, jo šiem paraugiem bija zemāka siltumvadītspēja nekā NC sērijas materiāliem. TTI salīdzināšanai izmantots relatīvais elastības modulis (E_{relat}), kuru aprēķināja pēc šādas formulas:

$$E_{relat} = \frac{E_i}{E_0} \cdot 100\%, \quad (2)$$

kur E_i – ar impulsa ierosināšanas metodi noteiktais elastības modulis pēc i -tā termiskā trieciena cikla; E_0 – ar impulsa ierosināšanas metodi noteiktais elastības modulis pirms termiskā trieciena.

Paraugiem, kas modificēti ar plazmā sintezēto SiC nanopulveri (NC3.7-1750 un NC7.3-1750) termiskā trieciena ietekme uz materiāla elastības moduli ir vismazākā. NC7.3-1750 gadījumā tas pat nedaudz pieaug, salīdzinot ar materiālu, kas nav pakļauts termiskajam triecienam (16. 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 (pp) (ja ņem vērā standartnovirzi, lielākais iespējamais relatīvā elastības moduļa samazinājums bija 3.4-8.4 pp) un turpināja vienmērīgi samazināties. Līdz 12. ciklam nevienā gadījumā elastības moduļa samazinājums nav lielāks par 10 PP, ja ņem vērā standartnovirzi.



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

Netiešu informāciju par materiālu TTI var iegūt, analizējot relatīvā elastības moduļa vērtību standartnovirzes. Kā redzams 16. attēlā, 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 16. 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 ceturta termiskā trieciena cikla un līdz 12. termiskā trieciena ciklam gandrīz nemainās, kas liecina par plaisu veidošanās un to izplatīšanās stabilizēšanos.

SEM mikrografijas pēc 12 termiskā trieciena cikliem uzņēma nemodificētajai un ar 7.3 ekv. masas % SiC nanopulveri un 7.3 masas % SiO₂ modificētajai Al₂O₃ keramikai. 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. Nemodificētajā korunda un ar SiC nanopulveri modificētajā Al₂O₃ keramikā bija salīdzinoši grūti pamanīt plaisu klātbūtni, jo tās bija ievērojami mazāk nekā S7.3-1750 paraugos. 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 [6, 12], bet mikrostruktūra, kuru ietekmē MVP, 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 kartēšanas rezultāti, sk. 13. un 14. att. nodaļā „Pētīto materiālu struktūra” 23. un 24. lpp.), un mullīta pozitīvo ietekmi uz TTI, salīdzinot ar korunda keramiku bez mullīta fāzes. Paraugiem, kuros izmantota nanodispersa SiC piedeva, bija augstāka lieces stiprība un zemāka siltumvadītspēja un lineārās izplešanās termiskais koeficients (α), salīdzinot ar Al₂O₃ keramiku bez mullīta fāzes (sk. 3. tabulu). Tas saskaņā ar Haselmana (*Hasselmann*) ieviesto kritēriju R' [13], kuru apraksta vienādojums (3), izskaidro, kāpēc NC sērijas paraugiem ir labāka termiskā trieciena izturība, salīdzinot ar paraugu S0-1750.

$$R' = \Delta T_c = -\frac{\sigma_f(1-\nu)}{E\alpha} \lambda, \quad (3)$$

kur ν – Puasona koeficients (aksiālās un šķērsvirziena deformācijas attiecība); λ – siltumvadītspēja; E – elastības modulis; σ_f – sagrūšanas spriegums; α – lineārais termiskās izplešanās koeficients.

Termiskajam triecienam pakļauto paraugu lieces izturība, LITK un siltumvadītspēja

Paraugs	σ_L , MPa	α , $10^6 \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$	$\lambda_{30^\circ\text{C}}$ ($\lambda_{1000^\circ\text{C}}$), 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 mikroheterogenitātes, kas radušās 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.

SECINĀJUMI

1. Iegūta augsti poraina Al_2O_3 un Al_2O_3 -mullīta keramika ar uzlabotām mehāniskām, termiskām un siltumizolejošām 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. 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 ~ 3 - $30\ \mu\text{m}$ 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 kompozītkeramikas 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 W/(m·K) paraugam S7.3-1650).
9. Pētīto materiālu termiskā triecienu izturību siltummaiņas ciklos ietekmē to mikrostruktūra, mullīta fāzes klātbūtne un tās izvietojums korunda matricā, ko savukārt ietekmē izmantotās mullītu veidojošā piedevas. 1750°C temperatūrā apdedzināts sastāvs ar 7.3 masas % nanodispersa SiC piedevu pēc 12 siltummaiņas cikliem saglabā sākotnējo mehānisko stiprību.

IZMANTOTĀ LITERATŪRA

1. N.L. Bowen, J.W. Greig. The system: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. *J. Am. Ceram. Soc.* **1924**, 7(4), 238–254.
2. W.D. Kingery. Thermal conductivity: XIV, Conductivity of multicomponent systems. *J. Am. Ceram. Soc.* **1959**, 42(12), 617–627.
3. V. Svinka, H. Moertel, S. Krebs. Novel light weight refractory bricks. In *Proceedings of 10th International Ceramics Congress*; Faenza, Italy, 2002, pp. 149–160.
4. X. Hou, K.-C. Chou, F. Li. A new treatment for kinetics of oxidation of silicon carbide. *Ceram. Int.* **2009**, 35, 603–607.
5. X. Hou, K.-C. Chou, X. Hu, H. Zhao. A new measurement and treatment for kinetics of isothermal oxidation of Si_3N_4 . *J. Alloys Compd.* **2008**, 459, 123–129.
6. S. Mezquita, R. Uribe, R. Moreno, C. Baudin. 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.
7. 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.
8. F. Zhou, J. Pan, K. Chen. Liquid-phase bonding of silicon nitride ceramics using $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ mixtures. *Mater. Lett.* **2004**, 58, 1383–1386.
9. J.H. She, T. Ohji, P. Mechnich, M. Schmücker, H. Schneider. Mullitization and densification of Y_2O_3 -doped reaction-bonded mullite ceramics with different compositions. *Mater. Chem. Phys.* **2002**, 76, 88–91.
10. 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.
11. 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.
12. 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.
13. D.P.H. Hasselman. Thermal stress resistance parameters for brittle refractory ceramics: a compendium. *Ceram. Bull.* **1970**, 49(12), 1033–1037.

AUTORES PUBLIKĀCIJAS UN DALĪBA 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. Available on: 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. Available on: 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.

Dalība starptautiskajās zinātniskajās konferencēs

1. **I. Zake-Tiluga**, R. Svinka, V. Svinka, T. Fey. Thermal conductivity of porous Al₂O₃-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 Mmodified 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).