

AUGSTI PORAINA OKSĪDU KERAMIKA

VISVALDIS ŠVINKA^{1*}, RUTA ŠVINKA²

^{1,2} *Silikātu materiālu institūts, Materiālzinātņu un lietišķās ķīmijas fakultāte, Rīgas Tehniskā universitāte, Latvija*

Kopsavilkums. Silikātu materiālu institūtā kopš 2004. g. tiek veikti pētījumi par augsttemperatūras augsti porainu oksīdu keramiku, kas iegūta ar koncentrētas oksīdu pulveru suspensijas liešanas paņēmieni. Poru veidošanās notiek ķīmiskas reakcijas ceļā starp metāliska alumīnija pulveri un ūdeni bāziskā vidē, kur suspensijas pH ir 9,5–10,8. Tādā veidā netiek emitēts CO₂, kas parasti notiek, iegūstot keramikas materiālus ar paaugstinātu porainību.

Laikā kopš 2007. g. sintezēti materiāli un veikti pētījumi vairākās augsttemperatūras oksīdu sistēmās: cirkonija oksīdu saturošā (promocijas darbs, G. Buļa, Cirkonija oksīdu saturoša augsttemperatūras putu keramika, 2008. g.), korundamullīta sistēmā (promocijas darbs, L. Maņicka-Goremikina, Sintēzes apstākļu un legējošu piedevu ietekme uz porainas augsttemperatūras oksīdu keramikas īpašībām un struktūru, 2015. g.), alumīnija oksīda sistēmā ar dažādām piedevām (promocijas darbs, I. Zaķe-Tiļuga. Mullītu veidojošu piedevu ietekme uz porainas alumīnija oksīda keramikas īpašībām, 2015. g.; nepabeigts promocijas darbs A. Butlers, Karstumizturīga filtrējoša keramika; maģistra darbs, J. Bobrovika, Augsti poraina siltumizolējoša kordierīta keramika). Pētītie materiāli parādzēti, lai izmantotu tos kā siltumizolējošus materiālus dažādām augsttemperatūras siltuma ierīcēm un arī karstumizturīgiem filtriem.

Atslēgas vārdi – alumīnija oksīds, cirkonija oksīds, titāna oksīds, kaolīns, talks, kordierīts, nanopulveri, siltuma izolācija, termiskā triecienu izturība.

I. Cirkonija oksīdu saturoša augsttemperatūras putu keramika

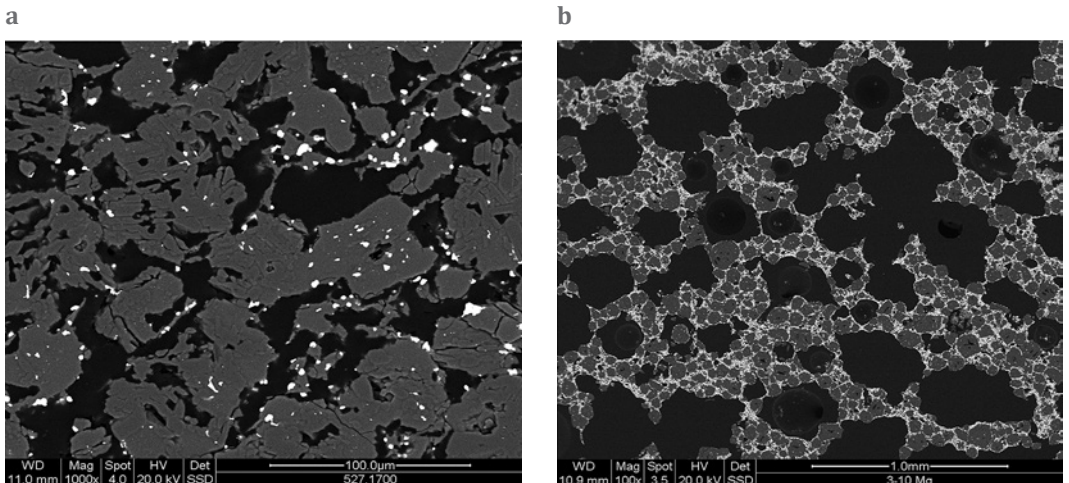
Cirkonija oksīdu saturoši augsttemperatūras putu keramikas materiālus ieguva no alumīnija oksīda un kaolīna ar 5–33 % ZrO₂ piedevu. Materiālus ieguva ar koncentrētas suspensijas liešanas metodi. Par poras veidojošu vielu izmantoja metālisku alumīnija pulveri, notika

* Korespondējošais autors.
E-pasts: visvaldis.svinka@rtu.lv

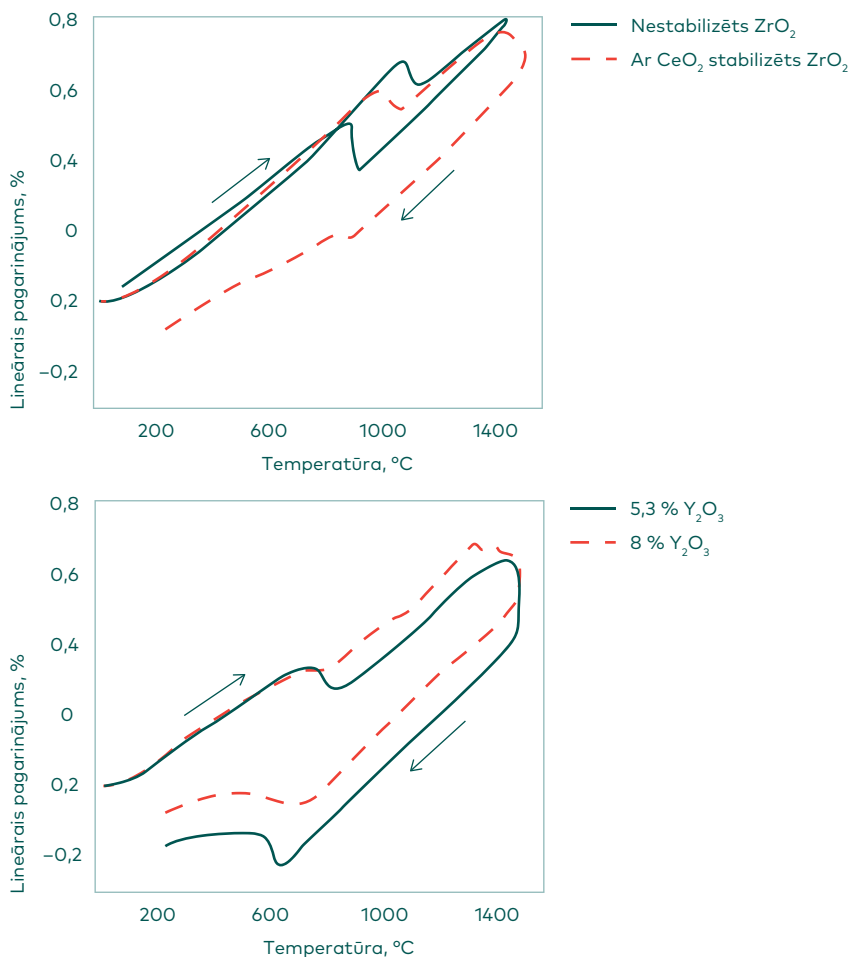
tā reakcija ar ūdeni bāziskā vidē, izdalot ūdeņradi. Ņemot vērā ZrO_2 modifikāciju maiņu (monoklīns \leftrightarrow tetragonāls \leftrightarrow kubisks) atkarībā no sintēzes apstākļiem un tā rezultātā iespējamo īpašību izmaiņu, darbā izmantoja dažādas ZrO_2 saturošas izejvielas: nestabilizēts ZrO_2 , ar 5,3 % Y_2O_3 daļēji stabilizēts ZrO_2 , ar 8 % Y_2O_3 pilnīgi stabilizēts ZrO_2 , ar 10 % CeO_2 stabilizēts ZrO_2 un ar 10 % MgO stabilizēts ZrO_2 . ZrO_2 satura palielināšana izraisa suspensijas viskozitātes palielināšanos un pH vērtības samazināšanos. Palielinoties suspensijas viskozitātei, materiāla vaļējā porainība samazinās un veidojas mazāka izmēra poras ($\varnothing < 1 \mu m$). Pēc izžāvēšanas visus paraugus apdedzināja 1600 °C temperatūrā. Skenējošā elektronu mikroskopija (SEM) parādīja, ka materiālā veidojas ar caurejošiem kanāliem savienotas poras. ZrO_2 pulvera graudi izvietojas uz mullīta un korunda graudu virsmas (1. att.).

ZrO_2 saturošas keramikas apdedzināšanas laikā notiek fāžu pāreja monoklīnais ZrO_2 (badeleīts) \leftrightarrow tetragonālais ZrO_2 , ko pavada materiāla lineāro izmēru maiņa (sarukums uzkaršējot un izplešanās atdzesējot). Tetragonālā ZrO_2 stabilizējošas piedevas ievadīšanas mērķis ir panākt cieto šķidrumu veidošanos apdedzināšanas laikā un saglabāt tetragonālo fāzi materiāla atdzesēšanas laikā. Fāžu pāreju stabilizējošās piedevas samazina lineāro izmēru izmaiņas, pazemina fāžu pārejas sākuma temperatūru un paplašina fāžu pārejas temperatūras intervālu. Dažādu stabilizējošo piedevu ietekme uz keramikas lineāro izplešanos parādīta 2. att.

Svarīga augsttemperatūras materiālu īpašība ir termiskā trieciena izturība, t. i., materiāla spēja izturēt straujas temperatūras svārstības



1. att. ZrO_2 saturošas augsti porainas korunda-mullīta keramikas SEM attēli:
a – nestabilizēts ZrO_2 ; b – ar MgO stabilizētais ZrO_2 33 %.



2. att. Lineārā izplešanās korunda–mullīta keramikas paraugiem atkarībā no ZrO₂ stabilizējošās piedevas.

nesabrūkot un kritiski nesamazinoties tā mehāniskajai izturībai. Cirko-nija oksīdu saturošas augsti porainas keramikas termiskā trieciena izturības noteikšanai izmantota materiālu nesagraujoša akustiska metode. Termiskais cikls ietver materiāla ievietošanu līdz 1200 °C uzkaršētā krāsnī un tā atdzesēšanu gaisā pēc 1 h izturēšanas krāsnī. Ar akustisko metodi tiek mērīts materiāla elastības modulis.

Iegūto keramikas materiālu termiskā trieciena izturība, t. i., elastības moduļa samazināšanās atkārtotu termisko ciklu rezultātā, ir atkarīga galvenokārt no sastāvā esošā ZrO₂ satura. Vislielākā termiskā trieciena izturība ir sastāviem ar vidēju (22 %) ZrO₂ saturu, t. i., elastības moduļa

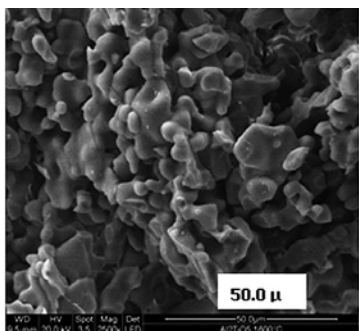
samazināšanās 10 termiskās apstrādes ciklu rezultātā nepārsniedz 10 % no sākotnējās elastības moduļa vērtības.

ZrO₂ satūra palielināšana samazina keramikas materiāla porainību, un atbilstoši tam materiāla sagrūšanas stiprība un elastības modulis palielinās. Salīdzinot lieces izturību paraugiem ar dažādām ZrO₂ struktūru stabilizējošām piedevām, vislielāko lieces stiprības un elastības moduļa palielinājumu dod ar 10 % MgO un ar 8 % Y₂O₃ cirkonija oksīda tetragonālo modifikāciju stabilizējošās piedevas keramikas sastāvos, neatkarīgi no ZrO₂ daudzuma. Vislielākā lieces izturība – 23 MPa – un elastības modulis – 3500 GPa – ir materiāliem ar ZrO₂ saturu 33,3 masas% [1].

II. TiO₂ saturoša augsti poraina oksīdu keramika

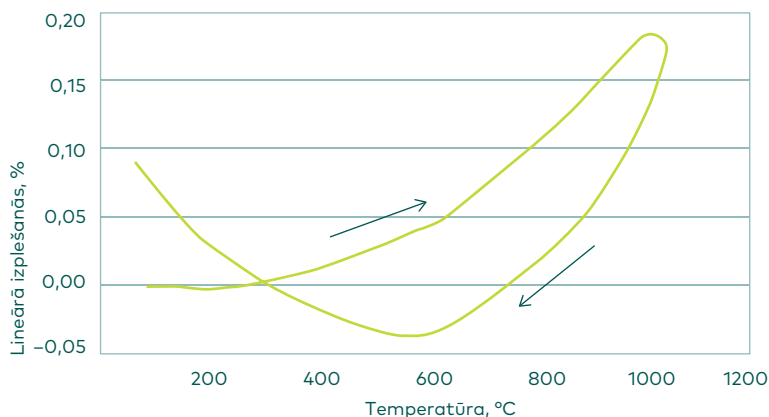
Viens no ugunsizturīgajiem materiāliem ar augstu kušanas temperatūru (1860 °C) un mazu termiskās izplešanās koeficientu ($\alpha \approx 1,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) ir tialīts jeb alumīnija-titāna oksīds (Al₂TiO₅). Tialīta lineārās izplešanās koeficients ir 2,5 reizes mazāks kā mullītam. Tas ir būtiski, lai, materiālu izmantojot strauju temperatūras svārstību apstākļos, nerastos lieli iekšējie spriegumi, kas savukārt var izraisīt plaisu veidošanos un ar laiku sagraut materiālu.

Ir pētīti titāna oksīdu saturoši korunda–mullīta poraini ugunsizturīgi materiāli. Augsti porainas keramikas sintēzei ar šlikera (koncentrētas suspensijas) metodi par izejvielām izmantoja γ -alumīnija oksīdu un Sedlecas (Čehija) kaolīnu attiecībā 2:1, kā arī TiO₂ rutila modifikācijas formā. TiO₂ daudzums bija 1,0–13,2 %. Sintezēta arī otra titāna oksīdu saturoša korunda–mullīta keramikas materiālu sērija ar TiO₂ saturu 25–37,5 % un konstantu kaolīna daudzumu 25 %. Ūdens saturs suspensijā 28–32 %. Poru veidošanai nepieciešamais Al pulvera (*Schlenk Metallpulver GmbH & Co*, Vācija) daudzums ir 0,1 % no izejvielu maisījuma svara. 1600 °C temperatūrā apdedzināto paraugu porainība ir 38–52 %. Šķietamais blīvums lielāks ir paraugiem ar lielāku titāna oksīda saturu un mazāku kaolīna un alumīnija oksīda saturu, un tas mainās robežās no 0,84 % līdz 1,34 %. Augstās temperatūrās izmantojamiem materiāliem ļoti svarīga īpašība ir termiskā trieciena izturība. Viens termiskā triecienā cikls ir 20 °C \leftrightarrow 1200 °C (1h) \leftrightarrow 20 °C. Lielākais elastības modulis ir sastāviem ar lielāku TiO₂ saturu. Ja TiO₂ saturs ir 13,5 %, elastības modulis pēc 9 cikliem nedaudz palielinās no 6 līdz 6,7 GPa, bet, ja TiO₂ saturs ir 5 %, elastības modulis praktiski nemainās, un tas ir 5 GPa. Elastības moduļa palielināšanas termiskā trieciena iedarbības rezultātā liecina par paraugā esošo mikroplaisu aizvēršanos, tā rezultātā arī uzlabojas elastības modulis. Par materiālā notiekošām pārmaiņām strauju



3. att. 1600 °C temperatūrā apdedzināta tialīta sastāva keramikas mikrofotogrāfija.

temperatūras izmaiņu rezultātā liecina arī paraugu rentgena staru fāžu analīze pirms un pēc termiskā trieciena. Paraugos pēc termiskā trieciena testiem vairs nav tialīta, bet tā vietā parādās rutils un paraugu krāsa no baltas mainās uz dzeltenīgu, t. i., krāsu, kas raksturīga rutilam, un skenējošā elektronu mikroskopijā redzami noapaļoti tialīta kristāli (3. att.). Termiskās izplešanās līkne (4. att.) norāda uz orientētu tialīta kristalizāciju paralēli poru tilpuma palielināšanās virzienam. Līdz 200 °C temperatūrai parauga izplešanās ir negatīva (sarukums). Lineārās izplešanās temperatūras koeficients 30–600 °C temperatūru intervālā ir ļoti mazs – $0,71 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Izvērtējot rentgena staru fāžu analīzes rezultātus (*Brucker* rentgena staru difraktometrs, Vācija), sastāviem ar lielāko TiO_2 saturu (37,5 %), redzama mullīta difrakcijas līniju nobīde, kas saistīta ar mullīta režģa parametru izmaiņu sakarā ar titāna jona saistīšanos mullīta kristāliskajā režģī (I. tabula).



4. att. 1600 °C temperatūrā apdedzinātas tialīta sastāva keramikas termiskās izplešanās līkne.

I. tabula

Mullīta kristāliskā režģa parametru izmaiņa

Režģa parametrs, nm	Mullīts	Mullīts ar titānu
a	75,46	75,45
b	76,90	77,09
c	28,84	28,85

Termiski visstabilākais tialīts ir ķīmiskajam sastāvam atbilstošā keramikas materiālā. Citu kristālisku fāžu klātbūtnē tialīta termiskā stabilitāte samazinās. Termiskā triecienu izturība sintezētajos materiālos ir apmierinoša un ir atkarīga no titāna oksīda daudzuma keramikas materiālā un no materiāla porainības.

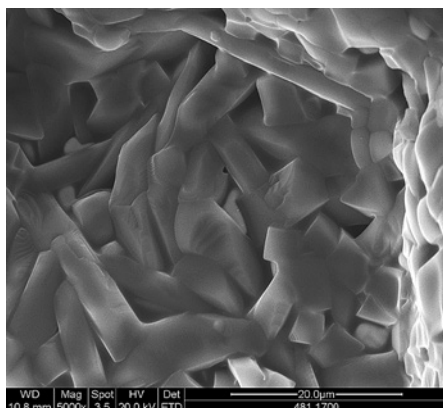
III. Mullīta–korunda augsttemperatūras augsti poraina keramika

Mullīts ir vienīgā termodinamiski stabilā binārā kristāliskā fāze $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ sistēmā. Izmantojot alumīnija oksīdu un kaolīnu mullīta sintēzei, kā papildus fāze veidojas arī korunds. Mullīts ir svarīgs dažādu augsttemperatūras tehnoloģisko procesu nodrošināšanai kā konstrukciju materiāls vai siltumu izolējošs materiāls, ja tas ir ar lielu porainību. Augsti porainu keramikas materiālu iespējams iegūt ar koncentrētas suspensijas liešanas paņēmieni, par poras veidojošu materiālu izmantojot alumīnija pulveri, kas, reaģējot ar ūdeni, izdala ūdeņradi. Šādā veidā iegūtu materiālu porainība un poru forma mainās atkarībā no izmantotā alumīnija daudzuma. Kā rāda divdimensionālā attēla analīze (*Image C, Imtronic GmbH, Vācija*) un trīsdimensionāla rentgena staru tomogrāfija ($\mu\text{CT 40, Scanco Medical GmbH, Šveice}$) poras pārsvarā ir eliptiskas, un poru eliptiskums palielinās, palielinoties materiāla porainībai (mērījumi veikti Erlangenas-Nirnbegas universitātē) [3].

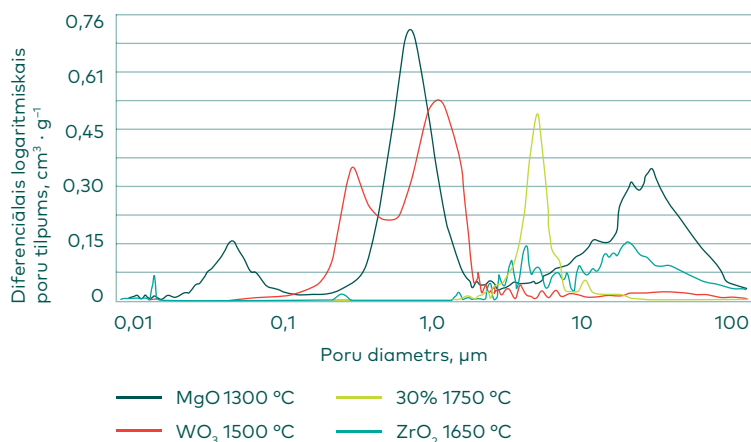
Korunda–mullīta keramikas ugunsizturība ir līdz $1650\text{ }^\circ\text{C}$, bet tās trūkums ir zema termiskā triecienu izturība, t. i., materiāla sabrukšana strauju temperatūras svārstību rezultātā. Straujas temperatūras svārstības rada kritiska lieluma termiskos spriegumus, kas noved pie materiāla mehāniskās izturības samazināšanās un rezultātā pie materiāla destrukcijas. Abu keramiku sastāvā esošās kristāliskās fāzes korunds Al_2O_3 un mullīts $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ ir ar atšķirīgiem lineārās izplešanās temperatūras koeficientiem. Korundam tas ir $8,8\cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$, bet mullītam tas ir $5,3\cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$. Viens no paņēmieniem kā palielināt termiskā triecienu

izturību ir ievadīt materiālā tādas izejvielu komponentes, kuras materiāla apdedzināšanas laikā veido kristāliskas fāzes ar lineārās izplešanās koeficientiem, kuru lielumi ir starp pamatfāžu lineārās izplešanās temperatūras koeficientiem. Tomēr, ja iegūstamā materiāla pamatfunkcija ir siltuma izolācija, tad šis faktors ir jāņem vērā. Labas siltuma izolācijas īpašības iespējams saglabāt arī, regulējot porainību un poru izmēru sadalījumu. Tāpat zināma nozīme var būt arī kristālisko fāžu savstarpējam sakārtojuma un kristālu izmēriem.

L. Mahņickas-Goremikinas promocijas darbā par pamatizejvielām korunda-mullīta keramikas iegūšanai izmantoti α - un γ - Al_2O_3 , kaolīns un amorfs SiO_2 . Par piedevām keramikas īpašību regulēšanai izmantoti 5 masas% mikrometra izmēru volframa un magnija oksīdi un ar magniju stabilizēts cirkonija oksīds. Atkarībā no sastāva materiāli apdedzināti 1200–1750 °C temperatūrās. Darba pamatuzdevums bija iegūt augsti porainu korunda-mullīta keramiku ar iespējami lielāku mullīta saturu tajā (5. att.), panākot iespējami lielāku termiskā trieciena izturību un iespējami zemāku siltuma vadāmības koeficientu. Sastāvos bez piedevām, palielinot kaolīna daudzumu no 10 līdz 30 masas%, mullīta daudzums paraugos palielinās. 1750 °C temperatūrā apdedzinātos paraugos, kuru sākotnējā sastāvā bija ievadīti 30 masas% kaolīna, vienīgā kristāliskā fāze bija mullīts [4]. Šis sastāvs arī tika izmantots kā bāzes sastāvs piedevu ietekmes noskaidrošanai. MgO piedeva bāzes sastāvam stipri ietekmē kristālisko fāžu sastāvu [5]. Zemākās temperatūrās līdz 1300 °C veidojas arī kordierīts. Tikai 1500 °C apdedzinātos paraugos ar MgO piedevu mullīts kļūst par galveno kristālisko fāzi. Sastāvos ar ZrO_2 piedevu mullīta veidošanās notiek divējādi: 1) reakcijā starp Al_2O_3 un SiO_2 ; 2) caur pārejas savienojumu cirkonu (ZrSiO_4), tam reaģējot ar Al_2O_3 temperatūrās ap 1600 °C. WO_3 piedeva bāzes sastāvam ievērojami pazemina mullīta veidošanās temperatūru, un tas kā galvenā kristāliskā



5. att. Mullīta veidošanās starp alumīnija oksīda graudiem.



6. att. Dažādās temperatūrās apdedzinātu paraugu bez un ar modificējošām piedevām diferenciālais logaritmiskais poru tilpums.

fāze pastāv jau 1300 °C apdedzinātos paraugos. Šajos paraugos papildus parādās arī alumīnija volframāts $\text{Al}_2(\text{WO})_3$. Alumīnija volframāta iespējamā veidošanās notiek uzkaršanās procesā, un alumīnija volframāta veidošanās varētu notikt vienlaicīgi ar $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pāreju par $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, kad alumīnija oksīda reakcijas spēja ir vislielākā.

Piedevas, tāpat kā apdedzināšanas temperatūra, būtiski izmaina materiālu poru struktūru (6. att.). Attēlā apkopoti dzīvsudraba porozimetrijas (*PoreMaster 33, Quantachrome Instruments*) rezultāti paraugiem bez modificējošām piedevām (30 % 1750 °C) un ar attiecīgām modificējošām piedevām optimālajās apdedzināšanas temperatūrās. Bāzes sastāvam dominējošais poru tilpums ir ap 20 μm , bet MgO piedevas gadījumā ir divi dominējošie poru izmēru diapazoni: 1–8 μm un 100–300 μm . ZrO_2 piedevas gadījumā pārsvarā ir poras ar izmēriem 10–500 μm , un to tilpums ir ievērojami mazāks nekā pārējos sastāvos. Savukārt sastāvā ar WO_3 piedevu pārsvarā ir poras 0,5–8 μm diapazonā.

No materiālu īpašību (lieces izturība, lineārā termiskā izplešanās, siltuma vadāmība, termiskā trieciena izturība) viedokļa modificējošo piedevu loma ir atšķirīga. II. tabulā parādīta sakarība starp materiāla porainību pēc porozimetrijas rezultātiem un lieces izturību. Īpašību atkarība no paraugu apdedzināšanas temperatūras atbilst vispārīgām klasiskām sakarībām – paaugstinot apdedzināšanas temperatūru vienas sērijas (piedevas) robežās, materiāla porainība samazinās un mehāniskās īpašības (lieces izturība) palielinās.

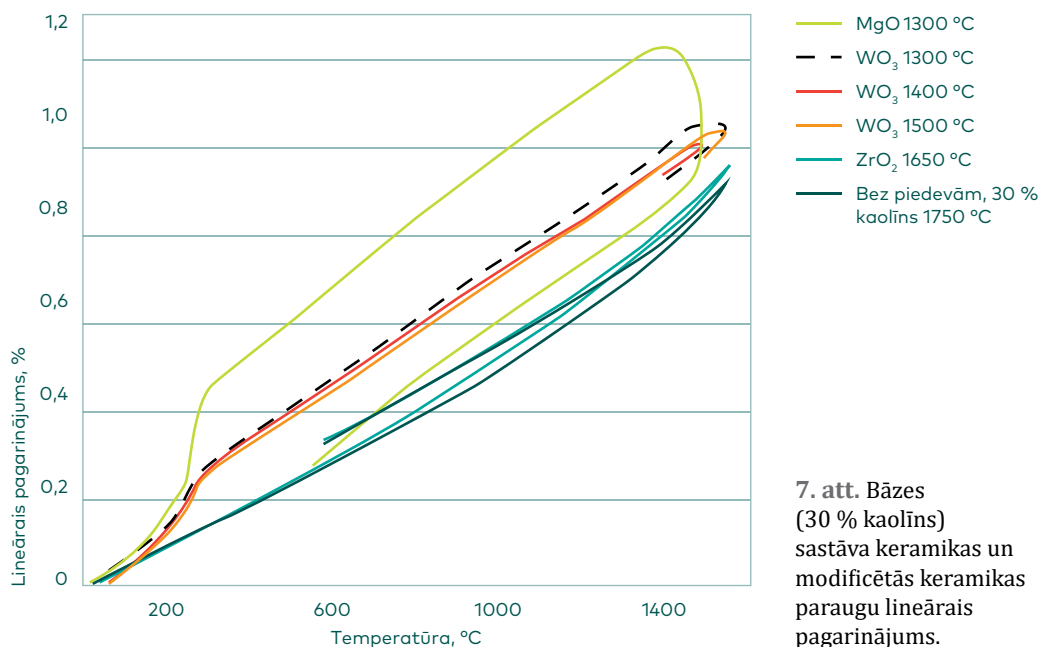
Tā kā materiālu ķīmiskais sastāvs ietekmē poru struktūru, tad tā savukārt ietekmē arī visas materiālu īpašības. Viena no svarīgākajām

legūto paraugu porainība un lieces izturība

Piedeva	Bez piedevām, 30 % kaolīna			WO ₃				MgO		ZrO ₂
	1650	1700	1750	1200	1300	1400	1500	1200	1300	1650
Apdedzināšanas temperatūra, °C	1650	1700	1750	1200	1300	1400	1500	1200	1300	1650
Porainība, %	25	20	14	47	46	43	42	67	62	16
Lieces izturība, MPa	13	31	33	1	8	5	11	0,7	1	38

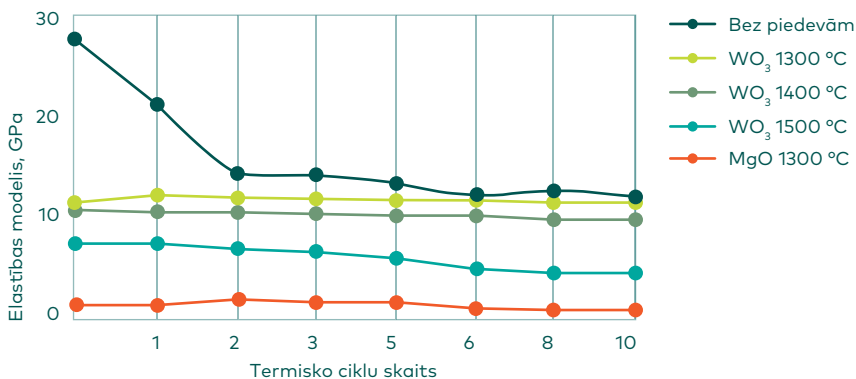
tehnoloģiskajām īpašībām ir paraugu sarukums apdedzināšanas laikā. Šajā ziņā vislabvēlīgākā ietekme ir WO₃, kur 1500 °C temperatūrā apdedzinātas keramikas sarukums ir 5,6 %, kamēr ZrO₂ vai MgO saturošas keramikas sarukums šajā temperatūrā sasniedz ap 19 %.

Viena un tā paša sastāva paraugu lineārā izplešanās ir atkarīga no sākotnējās apdedzināšanas temperatūras – paaugstinot parauga apdedzināšanas temperatūru, tā relatīvais lineārais pagarinājums samazinās un attiecīgi samazinās arī lineārās izplešanās temperatūras koeficients. Modificējošo piedevu ietekme uz lineāro pagarinājumu (horizontālais dilatometrs L76/1600D) parādīta 7. att. Ar MgO un WO₃ modificētiem



keramikas paraugiem temperatūrās ap 200 °C parādās lēcienveida novirze no linearitātes. Līdzīgi lēcienveidā šajā temperatūrā mainās arī lineārās izplešanās temperatūras koeficients. Šāda novirze saistāma ar paraugos esošā zemitemperatūras α -kristobalīta pāreju par augsttemperatūras β -kristobalītu. Pāreja saistīta ne vien ar struktūras izmaiņu, bet arī ar tilpuma palielināšanos par 3–5 %. Mullīta un alumīnija volframāta klātbūtnē, kuriem ir relatīvi neliels lineārās izplešanās temperatūras koeficients, attiecīgi $5,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ un $-1,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, samazina $\alpha \rightarrow \beta$ kristobalīta modifikāciju maiņas efekta lielumu. Savukārt ar MgO modificētiem keramikas paraugiem šāda parādība nav novērojama. Visas piedevas bāzes sastāvam ar 30 % kaolīna palielina šo paraugu lineārās izplešanās temperatūras koeficientu.

Salīdzinot savā starpā piedevu ietekmi uz koeficientu, redzams, ka visvairāk to palielina MgO piedeva, bet vismazāk WO_3 piedeva. ZrO_2 šajā salīdzinājumā ieņem starpstāvokli [6]. Materiāla termiskā trieciena izturība ir atkarīga galvenokārt no tā porainības, poru izmēriem un poru izmēru sadalījuma materiālā. Ķīmiskais sastāvs, t. i., piedevas bāzes sastāvam, netieši ietekmē arī termiskā trieciena izturību, jo tās ietekmē poru izmēru sadalījumu. Termiskā trieciena izturība noteikta ar nesagraujošo akustisko sistēmu *Buzz-O-Sonic 5,0*, mērot elastības un bīdes moduļu izmaiņu pēc termiskās apstrādes cikliem. Elastības moduļa izmaiņa atkarībā no termiskās apstrādes ciklu skaita parādīta 8. att. Labāko termiskā trieciena izturību uzrāda 1500 °C temperatūrā apdedzināti paraugi ar WO_3 piedevu bāzes sastāvam. Šiem paraugiem 10 termiskās apstrādes ciklu laikā elastības modulis samazinās nedaudz, salīdzinot ar elastības moduli 11 GPa pirms termiskās apstrādes. Šī sastāva materiālam ir salīdzinoši liela porainība un poras šaurā izmēru diapazonā. Tāpat svarīga



8. att. Elastības moduļa izmaiņa atkarībā no termisko ciklu skaita (20 °C → 1000 °C → 20 °C) skaita.

Siltuma vadāmības koeficienta vērtības 25–1000 °C
temperatūru intervālā, ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)

Sastāvi	Temperatūras, °C										
	25	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
Bez piedevām 1750 °C	2,21	2,15	2,02	1,97	1,89	1,80	1,75	1,70	1,70	1,70	1,75
ZrO ₂ 1650 °C	1,85	1,80	1,72	1,69	1,61	1,55	1,51	1,49	1,50	1,58	1,77
MgO 1500 °C	1,79	1,75	1,70	1,65	1,60	1,55	1,51	1,51	1,55	1,59	1,60
WO ₃ 1500 °C	0,93	0,91	0,90	0,86	0,83	0,80	0,79	0,78	0,80	0,86	1,02

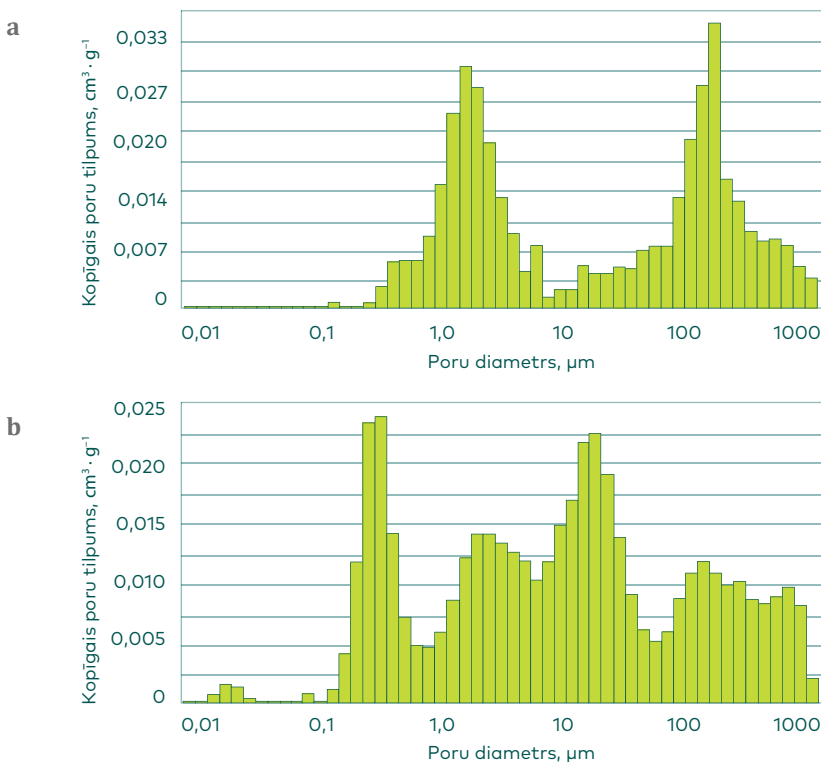
nozīme termiskā triecienu izturības stabilitātei ir kristālisko fāžu klātbūtne ar atšķirīgiem lineārās izplešanās temperatūras koeficientiem.

Materiālos ar WO₃ piedevu papildus veidojas alumīnija volframāts ar negatīvu lineārās izplešanās temperatūras koeficientu $-1,5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$. Volframa oksīdu saturošā mullīta-korunda keramika veido raksturīgu klastera tipa struktūru, kur klastera vidusdaļu veido korunds, bet apkārtējo daļu veido mullīts un alumīnija volframāts. Strauju temperatūras izmaiņu rezultātā radušies termiskie spriegumi savstarpēji kompensējas, un plaisas neattīstās. Sastāvos bez piedevām un sastāvos ar MgO un ZrO₂ piedevām ir raksturīgas lielākas poras, un to izmēri ir plašā diapazonā, kā arī raksturīgas divas kristāliskās fāzes – korunds un mullīts ar stipri atšķirīgiem izplešanās koeficientiem, kas veicina plaisu veidošanos. Iegūtajiem materiāliem noteikta siltuma vadāmība 25–1000 °C temperatūras intervālā (*Netzch FLA 457 MicroFlash*, Erlangen-Nirnbargas universitāte, Vācija). Siltuma vadāmības noteikšanai izmantota bāzes sastāva keramika, kas apdedzināta 1750 °C temperatūrā, un modificētie sastāvi ar lielāko mullīta saturu pēc apdedzināšanas. Aprēķinātās siltuma vadāmības koeficienta λ ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$) vērtības apkopotas III. tabulā.

Materiāliem ar visām izmantotajām piedevām siltuma vadāmības koeficients ir mazāks nekā bāzes sastāva keramikai, kas apdedzināta 1750 °C temperatūrā. Vismazākā siltuma vadāmība no visiem mērījumos izmantotiem paraugiem ir 1500 °C temperatūrā apdedzinātam keramikas sastāvam ar WO₃ piedevu. Visā temperatūru intervālā tā siltuma vadāmības koeficients šai keramikai ir par apmēram 50 % mazāks nekā keramikai bez modificējošām piedevām. Minētā sastāva keramikai ar WO₃ piedevu ir vislielākā porainība (42 %) un mazs dominējošo poru diametrs (līdz 5 μm). Samazinātās siltuma vadāmības cēlonis varētu būt arī šī materiāla īpatnējā klasteru tipa struktūra, kur korunda klasteram un mullīta-alumīnija volframāta apkārtējai struktūrai ir atšķirīgas termiskās īpašības.

IV. Mullītu veidojošu piedevu ietekme uz porainas alumīnija oksīda keramikas īpašībām

Augsti poraina alumīnija oksīda keramika arī iegūta ar koncentrētas suspensijas liešanas metodi, par izejvielām izmantojot $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($d_{50} = 5,34 \mu\text{m}$) un $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($d_{50} = 81,03 \mu\text{m}$) attiecībā 1:3 un 3:1. Suspensijas viskozitātes stabilizēšanai un izžāvēta materiāla mehāniskās izturības palielināšanai pievienots 0,1 % polielektrolīta karboksi-metilcelulozes nātrija sāls [7]. Poru izmēru sadalījumu 1600 °C temperatūrā apdedzinātos paraugos galvenokārt ietekmē abu oksīdu daudzumu attiecība. Materiālos, kuru iegūšanai izmantots lielāks daudzums smalkgraudaina $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ir divi atsevišķi poru izmēru apgabali (9. a att.). Turpretim materiālos, kuru iegūšanai pārsvarā izmantoja $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ar ievērojami lielāku graudu izmēru, poru izmēru sadalījums ir pilnīgi atšķirīgs. To izmēri ir plašā diapazonā no 0,1 μm līdz 1000 μm (9. b att.). Iegūto materiālu mikrostruktūra un līdz ar to arī īpašības lielā mērā ir atkarīgas no

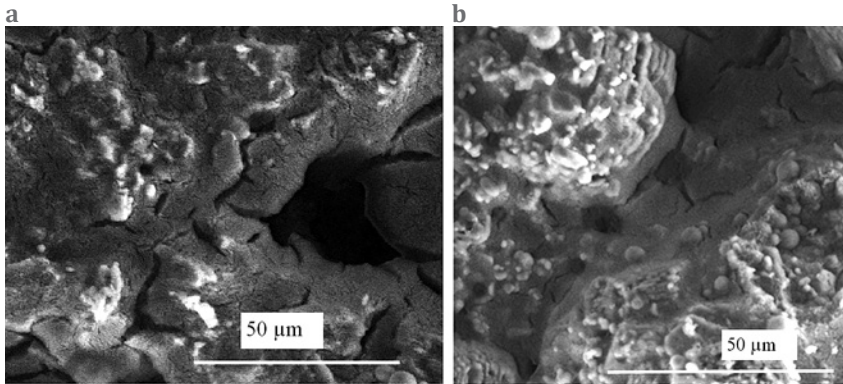


9. att. Poru izmēru sadalījums augsti porainā alumīnija oksīda keramikā atkarībā no $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ un $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ attiecības: a – 3:1; b – 1:3.

izejvielu graudu izmēriem. Sevišķi ievērojamas ir abu veidu alumīnija oksīda keramikas mehānisko un termisko īpašību atšķirības. Lieces izturība paraugiem ar sastāvā pārsvarā esošiem smalkgraudainiem α - Al_2O_3 graudiem ir aptuveni 3 reizes lielāka. Pēc termiskā triecienu izturības pārbaudes šo materiālu lieces pretestība palielinās, salīdzinot ar lieces pretestību pirms termiskā triecienu izturības noteikšanas. Alumīnija oksīda graudu virsmas aktivēšanai un graudu saistības palielināšanai pievienoja 5 % kaolīna.

Noteikta arī malta amorfa SiO_2 ietekme uz saisti starp alumīnija oksīda graudiem. Pievienojot sastāvam ar α - Al_2O_3 un γ - Al_2O_3 attiecību 1:2 no 5 % līdz 10 % maltā SiO_2 ar graudu izmēru $d_{50} = 7,0 \mu\text{m}$, izdodas palielināt iegūtās keramikas lieces izturību līdz 12 MPa. Saisti starp alumīnija oksīda graudiem rada sekundārais mullīts, kas veidojas uz Al_2O_3 graudu virsmas porās. Rezultātā samazinās poru tilpums un apdedzināšanas sarukums, bet tilpuma masa (šķietamais blīvums) praktiski nemainās. Uz alumīnija oksīda virsmas izveidojušos mullīta kristālu vidējais lielums ir 82 nm. Mullīta kristālu molekulārais tilpums $100,79 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ir ievērojami lielāks par mullītu veidojošo oksīdu SiO_2 un Al_2O_3 molekulāro tilpumu summu, tāpēc arī mullītu saturošas keramikas sarukums samazinās. Optimālais pievienojamā maltā SiO_2 daudzums ir 5 %, jo tas nodrošina materiāla relatīvi augsto lieces izturību (8 MPa) un pietiekoši augstu vaļējo porainību (75 %). Vienlaicīgi SiO_2 piedeva samazina sintezētās keramikas lineārās izplešanās temperatūras koeficientu [8].

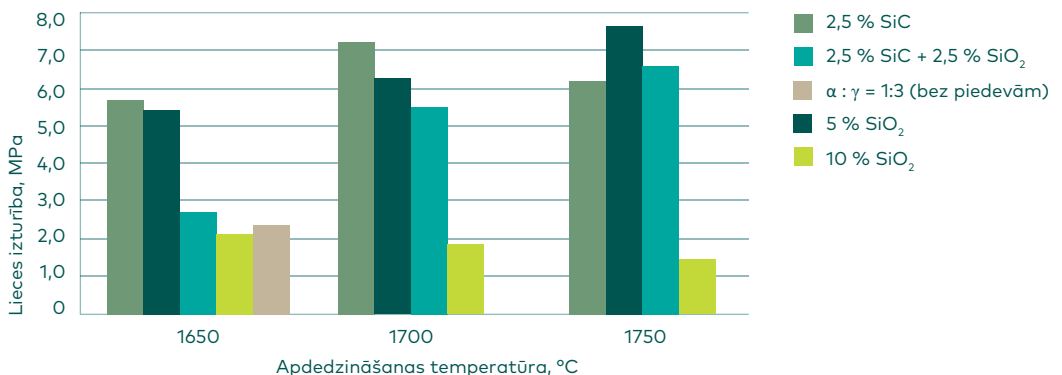
Nemot vērā minētos rezultātus, tika pārbaudīta plazmā sintezētu alumīnija oksīda (īpatnējās virsmas laukums $55 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) un silīcija karbīda (īpatnējās virsmas laukums $40 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) ietekme uz augsti porainas alumīnija oksīda keramikas fizikālajām un mehāniskajām īpašībām. Abu minēto nanopulveru pievienošana materiāla sastāvam notika atšķirīgi. $1650 \text{ }^\circ\text{C}$ un $1750 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrās apdedzināta alumīnija oksīda keramiku, kur izejvielām pievienoja 10 % malta amorfa SiO_2 , piesūcināja ar 1 % un 4 % Al_2O_3 nanopulvera suspensiju 48 h. Pēc piesūcināšanas un izžāvēšanas paraugi tika apdedzināti otrreiz $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrā. SiC (2,5 %, 5 % un 2 % SiC + 2,5 % SiO_2) tika pievienots izejvielu maisījumam, un ar suspensijas liešanu izgatavotos un izžāvētos paraugus tad apdedzināja $1650 \text{ }^\circ\text{C}$, $1700 \text{ }^\circ\text{C}$ un $1750 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrās. Iegūto paraugu tilpuma masa un ūdens uzsūkšanas spēja mainās ļoti maz, un tā ir attiecīgi no $0,85 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ līdz $0,90 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ un 66–70 %. Nanopulveru piedevu ietekme uz mehāniskām īpašībām ir atkarīga no pirmās apdedzināšanas temperatūras. Lieces izturība pēc impregnēšanas palielinās tiem paraugiem, kuri sākotnēji bija apdedzināti $1750 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrā. Turpretim elastības modulis, kas noteikts ar nesagraujošo akustisko metodi, palielinās, palielinoties paraugā ievadītajam alumīnija oksīda nanopulvera daudzumam un paaugstinot apdedzināšanas temperatūru [9], [10].



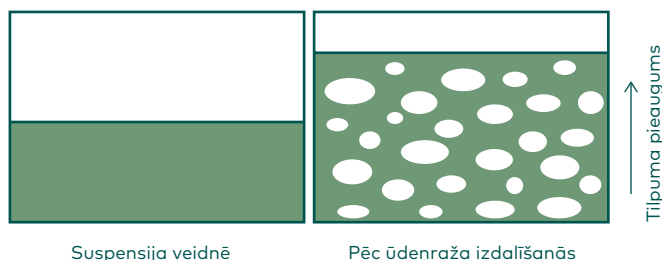
10. att. Ar 1 % Al_2O_3 suspensiju piesūcinātu 1650 °C (a) un 1750 °C (b) temperatūrās apdedzinātu un otrreiz 1600 °C temperatūrā apdedzinātu paraugu SEM mikrofotoģrāfijas (palielinājums 2500 ×).

Plazmā sintezētais alumīnija oksīda nanopulveris nogulsņējas mikrostruktūras tukšumos, un pēc otrās apdedzināšanas tajā veidojas mikroplaisas (10. a att.). Sākotnēji 1750 °C temperatūrā apdedzināta parauga struktūra pēc piesūcināšanas un otrreizējas termiskās apstrādes ir atšķirīga (10. b att.). Tas arī izskaidro šo paraugu palielināto lieces izturību.

Pievienojot SiC un SiO_2 izejvielu maisījumam, mullīts un korunds veidojas saķepšanas procesā pēc pasīva SiC oksidācijas mehānisma un sekojošas SiO_2 reakcijas ar Al_2O_3 . Tilpuma masa apdedzinātajiem paraugiem relatīvi nedaudz palielinās, paaugstinot apdedzināšanas temperatūru, bet palielinās sarukums, salīdzinot ar amorfa SiO_2 piedevu. SiC nanopulvera piedeva ievērojami palielina augsti porainas alumīnija oksīda keramikas



11. att. SiC un SiO_2 piedevu izejvielu maisījumā ietekme uz iegūto paraugu lieces izturību.



12. att. Augsti porainas keramikas struktūras veidošanās, izmantojot koncentrētas izejvielu suspensijas liešanas metodi.

lieces izturību (11. att.). To var izskaidrot ar ievērojami intensīvāku saķepšanas procesu, ko nosaka SiC oksidācija materiāla saķepināšanas procesa laikā. Vienlaicīgi SiC piedeva palielina arī paraugu termiskā trieciena izturību. Pievienojot izejvielu maisījumam 5 % SiC, elastības modulis 10 termiskās apstrādes ciklu laikā praktiski nemainās.

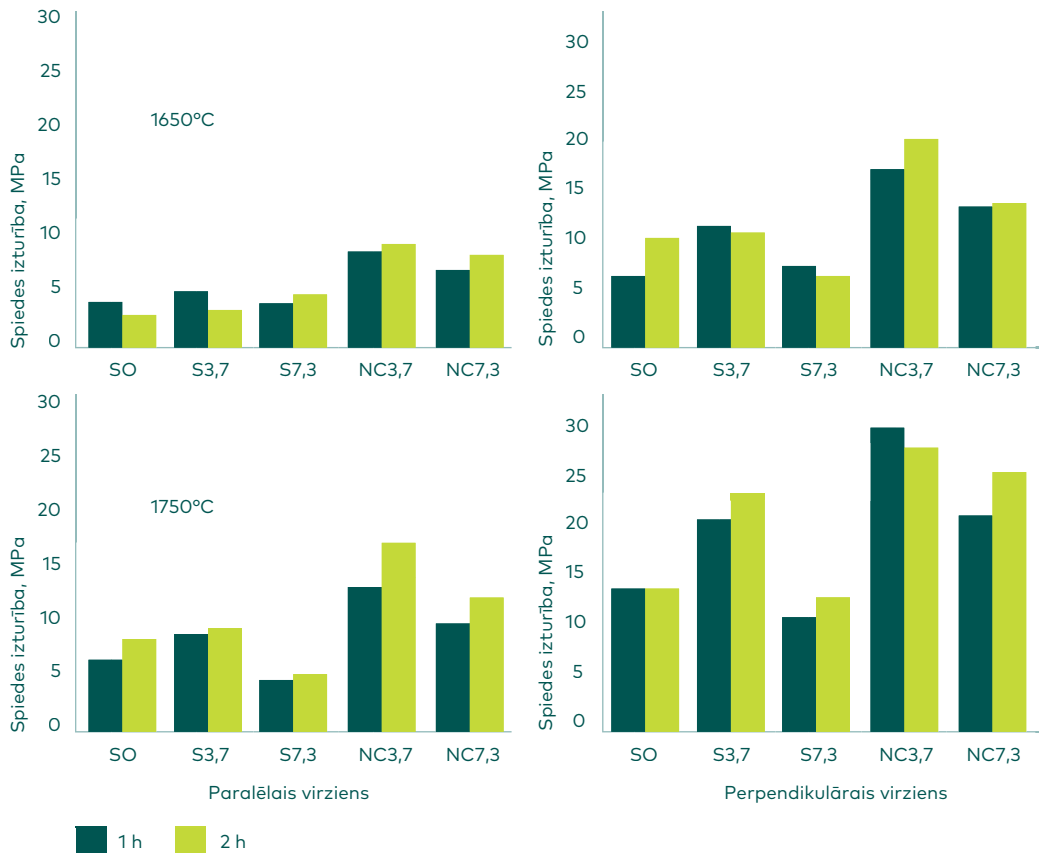
Iegūstot augsti porainu oksīdu keramiku ar suspensijas liešanas metodi, bieži poru forma ir elipsveidīga (12. att.). Tas nozīmē, ka materiāla īpašības, sevišķi spiedes izturība, ir atkarīgas no virziena materiālā, kādā to nosaka. 0,2 % alumīnija pastas pievienošana reakcijas rezultātā palielina sākotnējo suspensijas tilpumu 2 reizes.

Izmantojot iepriekšējos pētījumos iegūtos rezultātus, par piedevām izmantoti dažādi SiO₂ avoti, kur aprēķinātais SiO₂ saturs būtu 3,7 masas% un 7,3 masas%. Dažāda veida SiO₂ piedevas ievērojami palielina poru radīto struktūras anizotropiju, salīdzinot ar tīru alumīnija oksīda keramiku. Anizotropija arī palielinās, paaugstinot paraugu apdedzināšanas temperatūru (13. att.). Vēl viens struktūras anizotropijas cēlonis ir atšķirīgais α - un γ -Al₂O₃ graudu izmērs (attiecīgi $d_{50} = 3 \mu\text{m}$ un $d_{50} = 80 \mu\text{m}$) [11].

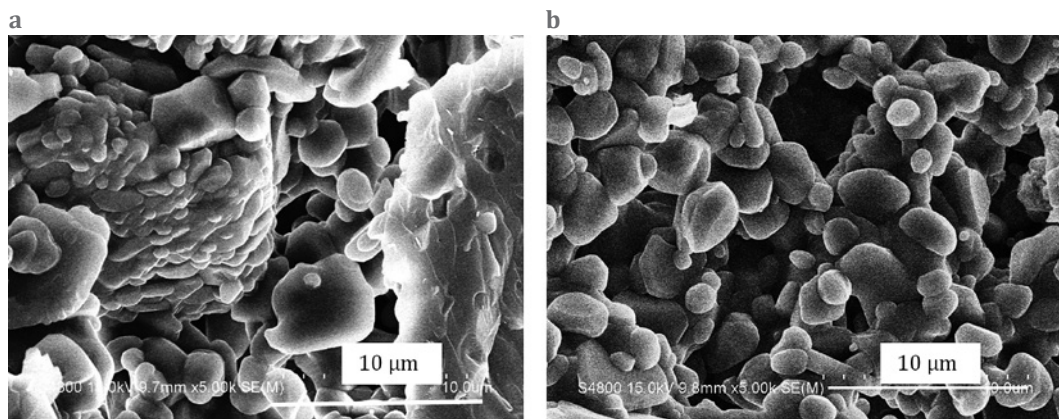
Augsti porainas alumīnija oksīda keramikas mehānisko īpašību uzlabošanai ir izmantotas arī citas piedevas, kuras satur vai termiskas apstrādes rezultātā veido SiO₂. Par piedevām tika izmantoti: ķīmiski tīrs amorfs SiO₂ ($d_{50} = 3,7 \mu\text{m}$), mikronu izmēru SiC ($d_{50} = 37 \mu\text{m}$), plazmā sintezēts SiC ($d_{50} = 80 \text{nm}$), plazmā sintezēts Si₃N₄ ($d_{50} = 21 \text{nm}$), plazmā sintezēts Si₃N₄-Al₂O₃-Y₂O₃ ($d_{50} = 74 \text{nm}$). Apdedzināšanas rezultātā visos paraugos veidojas mullīts un korunds. Visos paraugos veidojas izstieptas milimetru izmēru poras, kuru garenvirziens ir paralēls veidnes pamatnei. Vislielākā anizotropija ir porām sastāvos ar nanoizmēru pulveru piedevām. Visos gadījumos izmantoti divi piedevu daudzumi: 3,7 ekvivalentie masas% un 7,3 ekvivalentie masas% SiO₂ [12].

Pievienojot dažādas nanopulveru piedevas, ir iespējams paaugstināt alumīnija oksīda keramikas mehāniskās īpašības. Vienlaicīgi ir

iespējams saglabāt augstu materiāla šķietamo porainību no 56 % līdz 62 %. Pievienojot mikronu izmēru piedevas, šķietamā porainība saglabājas nedaudz augstāka no 58 % līdz 64 %, bet mehāniskā izturība nepalielinās vai pat nedaudz samazinās. Šādus rezultātus var pamatot ar to, ka suspensijas ar nanopulveru piedevu ir homogēnākas un palielinās kontaktvirsmas laukums starp komponentēm saķepšanas procesā. Vislielākā lieces izturība ir paraugiem ar 3,7 % $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ piedevu, kas apdedzināti 1750 °C temperatūrā. Lieces izturība šiem paraugiem palielinājiesies no 3,2 MPa (nemodificētiem paraugiem) līdz 11,0 MPa, bet šķietamā porainība attiecīgi samazinājiesies no 61 % līdz 58 %. Gan lieces izturība, gan tilpuma masa paraugiem, kas apdedzināti gan 1650 °C, gan 1750 °C temperatūrās samazinās, palielinoties SiO_2 saturam no 3,7 ekvivalentajiem masas% līdz 7,3 ekvivalentajiem masas%.



13. att. Spiedes stiprības atkarība no sastāva, apdedzināšanas temperatūras, izturēšanas laika un sloģšanas virziena (sastāvu apzīmējumi IV. tabulā).



14. att. SEM mikrofotogrāfijas porainai alumīnija oksīda keramikai ar SiO₂ piedevu, kas apdedzināta 1750 °C temperatūrā: a – 3,7 % SiO₂; b – 7,3 % SiO₂.

Tas norāda, ka materiāla īpašības vairāk ietekmē sīkgraudaina mullīta veidošanās uz alumīnija oksīda graudu virsmas nekā materiāla sablīvēšanās, palielinoties SiO₂ daudzumam. Palielinoties mikronu izmēra SiO₂ pulvera saturam, palielinās sistēmas heterogenitāte, un veidojas vājāks kontakts starp Al₂O₃ graudiem, kas arī ietekmē materiāla mehāniskās īpašības. Šķietamās porainības samazināšanos un tilpuma masas palielināšanos straujāk ietekmē apdedzināšanas temperatūras palielināšanos, kā modificējošas piedevas izmantojot dažādus nanoizmēru pulverus. SEM attēlos (14. a att.) ir redzams grauds, kurš pat pēc pārejas uz α-Al₂O₃ modifikāciju ir saglabājis savas kontūras un kuru aptver α-Al₂O₃ graudi

IV. tabula

Sintezēto materiālu raksturojumi

Sastāvi	Apzīmējums	Tilpuma masa, g·cm ⁻³	Šķietamā porainība, %	Lieces izturība, MPa	Termiskā izplešanās α, 10 ⁶ ·°C ⁻¹ (1000 °C)	λ 30 °C (un 1000 °C), W·m ⁻¹ ·K ⁻¹
Bez SiO ₂ piedevas	S0	1,09	61,0	3,2	9,4	2,99 (1,13)
3,7 % SiO ₂	S3,7	1,14	58,0	4,2	9,7	2,24 (1,33)
7,3 % SiO ₂	S7,3	1,01	62,1	2,1	9,4	1,23 (1,12)
3,7 % SiC, plazmā sintezēts	NC3,7	1,26	57,5	9,3	9,2	3,07 (1,23)
7,3 % SiC, plazmā sintezēts	NC7,3	1,20	58,2	4,7	8,4	1,90 (1,05)

ar ievērojami mazāku izmēru. Starp alumīnija oksīda graudiem pastāv relatīvi lielas mikronu izmēru poras, kas radušās alumīnija pulvera reakcijā ar ūdeni suspensijas sabiezēšanas procesā (14. b att.).

Iepriekšējie rezultāti parādīja, ka labākās īpašības uzrāda paraugi, kas apdedzināti 1750 °C temperatūrā. Tādēļ porainās alumīnija oksīda keramikas termisko īpašību analīzei izmantoti 1750 °C temperatūrā apdedzināti paraugi ar 3,7 % un 7,3 % amorfa SiO₂ un plazmā sintezēta SiC piedevām [13]. Šo paraugu īpašības apkopotas IV. tabulā.

Palielinot SiO₂ saturu no 3,7 % līdz 7,3 %, sintezēto paraugu šķietamā porainība palielinās, un rezultātā samazinās paraugu tilpuma masa, lieces izturība, lineārās izplešanās temperatūras koeficients un siltuma vadāmības koeficients. Nosakot termiskā trieciena izturību ar nesagraujošu akustisku metodi, kas mēra skaņas izplatīšanās frekvenci materiālā, elastības modulis vismazāk mainās paraugiem, kuros pievienots 7,3 % plazmā sintezētā SiC. Tas norāda uz mazāku plaisu daudzumu struktūrā, kas ir radušās termisku spriegumu rezultātā strauju temperatūras svārstību laikā. Domājams, ka poraina mikrostruktūra aizkavē plaisu izplatīšanos. SEM mikrofotogrāfijās redzamas plaisas pašos graudos. Pētītās augsti porainās alumīnija oksīda keramikas termiskā trieciena izturības rezultāti liecina, ka to vairāk ietekmē materiāla mikrostruktūra nekā mullīta klātbūtne.

Šo pašu sastāvu porainajiem keramikas materiāliem papildus noteikta siltuma vadāmība 30–1100 °C temperatūrā ar lāzera impulsa analīzes metodi Erlangenas-Nirnbergas universitātē (*LFA 457, Netzsch instruments*, Vācija). Materiālu poru struktūra, t. i., poru izmērs un poru sienīņu biezums, tika analizēta ar rentgenstaru mikrodatorotomogrāfijas (μ DT) palīdzību Erlangenas-Nirnbergas universitātē. Materiālu poru struktūras analīzei izmantota arī dzīvsudraba porozimetrija (*PoreMaster, Quantachrome Instrument, ASV*) un slāpekļa adsorbcijas (BET) metodes (*Nova1200e, Quantachrome Instrument, ASV*).

Zemākā siltuma vadāmība ir paraugiem, kuros izejvielu maisījumam pievienots 7,3 % amorfa SiO₂. Vairumā gadījumu palielinot vienas un tās

V. tabula

Siltuma vadāmība pētītajiem paraugiem

Sastāvs	1650 °C apdedzināti paraugi		1750 °C apdedzināti paraugi	
	$\lambda_{30}, \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\lambda_{1100}, \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\lambda_{30}, \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\lambda_{1100}, \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
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

pašas piedevas daudzumu no 3,7 % līdz 7,3 %, siltuma vadāmība gan istabas temperatūrā, gan 1100 °C temperatūrā samazinās. Siltuma vadāmību ietekmē arī paraugu apdedzināšanas temperatūra – paaugstinot paraugu apdedzināšanas temperatūru, siltuma vadāmības koeficients palielinās (V. tabula) [14].

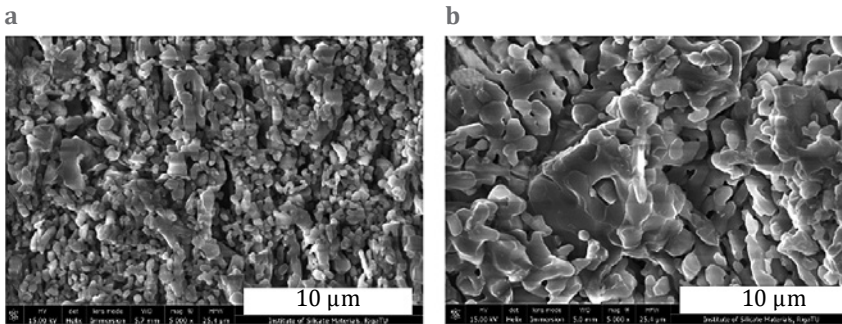
Dzīvsudraba porozimetrijas rezultāti liecina, ka visos ar koncentrētas izejvielu suspensijas liešanas paņēmieni iegūtajos materiālos ir trīs poru tilpuma sadalījuma apgabali. Poras, kuru izmērs ir lielāks par 100 μm, veidojas suspensijā, un tās sabiezēšanas laikā ūdeņraža izdalīšanās rezultātā poru izmērus un formu nosaka galvenokārt suspensijas viskozitāte un izejvielu pulveru daļiņu izmēri. Otrs raksturīgs poru izmēru apgabals ir 2–20 μm. Mikronu izmēru SiO₂ pulvera piedeva palielina šo izmēru poru tilpumu, bet nanoizmēru SiC savukārt samazina šī diapazona poru tilpumu. Ievērojamākās izmaiņas atkarībā no piedevu rakstura un apdedzināšanas temperatūras ir to poru izmēru diapazonā, kuras mazākas par 2 μm. Paaugstinot apdedzināšanas temperatūru no 1650 °C uz 1750 °C, šī izmēra poru tilpuma maksimums pārbīdās lielākā poru diametra virzienā, bet poru īpatnējās virsmas laukums samazinās. Tas liecina par poru sienīņu saķepšanas intensifikāciju mazo poru izmēru samazināšanās rezultātā. 1750 °C temperatūrā apdedzinātos paraugos saķepšanu visvairāk intensificē SiO₂ piedeva. Vislielākā vaļējā porainība pēc dzīvsudraba porozimetrijas rezultātiem ir 1650 °C temperatūrā apdedzinātiem paraugiem ar 7,3 % SiO₂ piedevu, bet vismazākā – no šajā temperatūrā apdedzinātiem paraugiem ar 7,3 % SiC piedevu. 1750 °C temperatūrā apdedzinātos paraugos vaļējā porainība ir atkarīga no pievienotā SiO₂ daudzuma – palielinot SiO₂ daudzumu, vaļējā porainība palielinās.

Mikrostruktūras raksturošanai izmantotā rentgenstaru mikrotomogrāfija ļauj aprēķināt poru un poru starpsienu izmēru izmaiņu atkarībā no piedevām un apdedzināšanas temperatūras (VI. tabula). Apdedzināšanas temperatūras maiņa un piedevas maz ietekmē vidējo poru sienīņu

VI. tabula

Vidējie poru un poru sienīņu izmēri

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



15. att. Paraugu NC7,3-1650 (a) un NC7,3-1750 (b) mikrostruktūra.

biezumu, bet diezgan ievērojami izmaina vidējo poru izmēru. Salīdzinot 1650 °C temperatūrā apdedzinātos paraugus, piedevas samazina vidējo poru izmēru, bet 1750 °C temperatūrā apdedzinātos paraugus ietekme ir pretēja. Šie rezultāti atbilst klasiskajai keramikas saķepšanas procesa teorijai, kad šķidrās fāzes klātbūtnē materiālā lielākās poras “aug” uz mazāko poru rēķina, t. i., mazākās poras apvienojas vai pievienojas lielākajām porām.

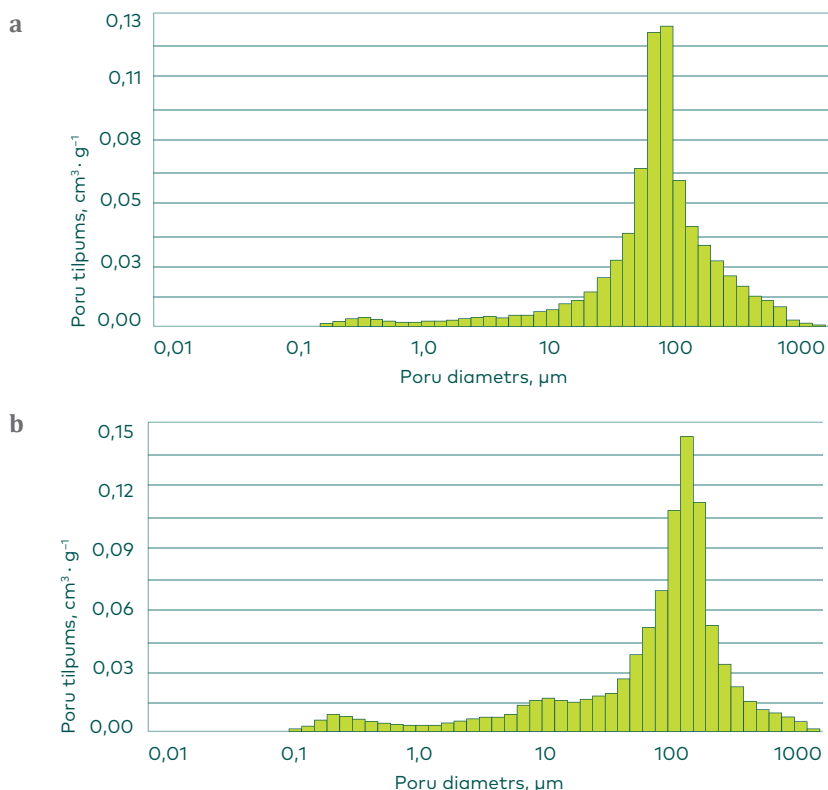
Šo secinājumu apstiprina arī skenējošās elektronu mikroskopijas (augstas izšķirtspējas lauka emisijas zema vakuuma elektronu mikroskops *FEI Nova NanoSEM 650*, *FEI Company*, Nīderlande) rezultāti. Pēc šiem rezultātiem izejvielu sākotnējais sastāvs ievērojami ietekmē materiālu struktūru. Piedevas, it sevišķi SiC nanopulveris, ļauj iegūt paraugus ar kompaktāku struktūru pēc apdedzināšanas 1750 °C temperatūrā. Paraugos ar SiC piedevu, paaugstinot apdedzināšanas temperatūru, novērota kristālu augšana (15. att.), kam par cēloni ir šķidrās fāzes klātbūtne.

V. Augsti poraina kordierīta keramika

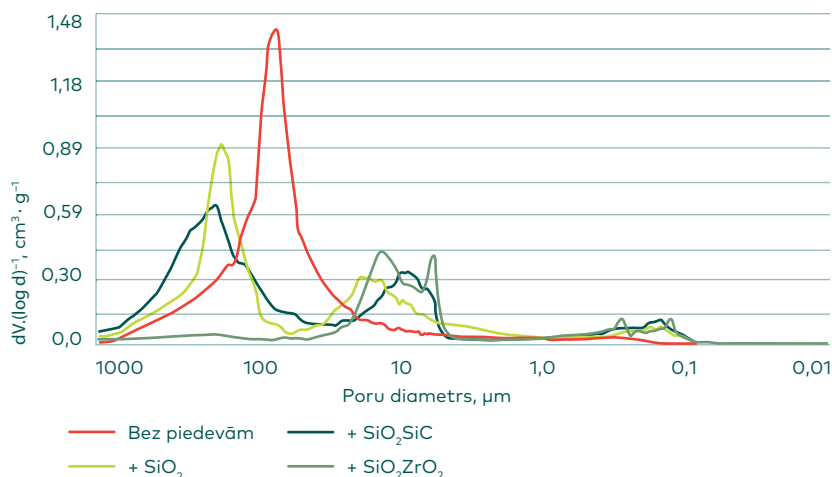
Kordierīts $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ ir viens no kristāliskiem savienojumiem ar mazu lineārās izplešanās temperatūras koeficientu $3\cdot 10^{-6}$ – $6\cdot 10^{-6}$ K⁻¹. Kordierīta keramikas sintēzei var tikt izmantotas dažādas magnija oksīdu saturošas izejvielas. Mūsu darbā izmantots talks kopā ar kaolīnu un $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Tāpat kā iepriekšējās nodaļās par alumīnija oksīda, mullīta, TiO_2 un ZrO_2 saturošu keramiku, sintēzes metode saistīta ar ūdeņraža izdalīšanos alumīnija pulvera reakcijā ar ūdeni koncentrētā izejvielu suspensijā. Īpašību modificēšanai izmantots malts amorfs SiO_2 ar daļiņu izmēru 1,5 µm, nestabilizēts ZrO_2 un plazmā sintezēts nanoizmēra SiC. Paraugi apdedzināti 1250–1450 °C temperatūrās. Rentgena staru

fāžu analīze uzrāda trīs kristāliskās pamatfāzes: kordierītu, mullītu un korundu, kuras pastāv visā apdedzināšanas temperatūru intervālā. Sastāvos bez piedevām papildus visās apdedzināšanas temperatūrās pastāv arī špinelis. Kordierīta un mullīta kristālisko fāžu līniju intensitāte palielinās, paaugstinot paraugu apdedzināšanas temperatūru. Amorfā SiO_2 piedevas gadījumā temperatūrās virs $1300\text{ }^\circ\text{C}$ parādās kristobalīts. Savukārt paraugos, kur izejvielu maisījumam pievienots ZrO_2 , temperatūrās virs $1250\text{ }^\circ\text{C}$ veidojas ZrSiO_4 [15].

Par materiāla poru struktūru un tās atšķirībām liecina dzīvsudraba porozimetrija. 16. att. salīdzinātas poru izmēru histogrammas paraugam bez piedevām un paraugam ar kopīgu SiO_2 un ZrO_2 piedevu. Atšķirības nav uzskatāmas. Labāku priekšstatu dod logaritmiskais diferenciālais poru tilpuma sadalījums atkarībā no poru diametra (17. att.). SiO_2 un SiO_2 un SiC kopīga piedeva pārbīda lielākā tilpuma poras uz lielākiem izmēriem, un vienlaicīgi šo poru tilpums samazinās. Savukārt vienlaicīga



16. att. $1350\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrā apdedzinātas kordierīta keramikas poru izmēru histogrammas: a – bez piedevām; b – ar SiO_2 un ZrO_2 piedevu.



17. att. Logaritmiskais diferenciālais poru tilpums atkarībā no poru diametra kordierīta paraugiem bez un ar piedevām. Apdedzināšanas temperatūra 1350 °C.

SiO₂ un ZrO₂ piedeva būtiski izmaina poru izmēru sadalījumu. Šajā materiālā lielākais tilpums ir porām ar diametru 4–10 μm. Šāda sarežģīta poru struktūra ietekmē arī sintezētās keramikas īpašības, piemēram, mehānisko izturību, lineāro termisko izplešanos un siltuma vadāmību. Paraugu bez piedevām spiedes izturība, paaugstinot apdedzināšanas temperatūru virs 1300 °C, samazinās. Piedevu ietekmi uz paraugu spiedes izturību lietderīgāk analizēt vienā un tajā pašā temperatūrā iegūtiem paraugiem. Vislielākā spiedes izturība ir paraugiem ar mazāko diferenciālo poru tilpumu, t. i., paraugiem, kuri iegūti no izejvielu maisījuma ar SiO₂ un ZrO₂ piedevu (VII. tabula). Pozitīvā SiO₂ ietekme saistīta ar sīku mullīta kristālu papildus veidošanos uz alumīnija oksīda graudu virsmas, kuri samazina starp graudiem esošo poru tilpumu, ko uzskatāmi apstiprina poru tilpuma sadalījuma līkne 17. att.

VII. tabula

Sintezēto paraugu spiedes izturība

Saķepināšanas temperatūra, °C	Paraugi bez piedevām, MPa	Paraugi ar SiO ₂ piedevu, MPa	Paraugi ar SiO ₂ un ZrO ₂ piedevām, MPa
1250	–	–	2,99
1300	2,96	2,40	1,47
1350	1,70	2,51	3,48
1400	< 1	1,62	< 1

Praktiskā ziņā svarīga kordierīta keramikas īpašība ir termiskā izplešanās. Ir konstatēts, ka lineārās izplešanās temperatūras koeficientu ietekmē ne tikai parauga sastāvs un izmantotās izejvielas, bet arī viena un tā paša sastāva saķepināšanas temperatūra. ZrO_2 piedeva ievērojami palielina lineārās izplešanās temperatūras koeficientu. Piemēram, 1250 °C temperatūrā saķepinātiem paraugiem bez ZrO_2 piedevas $\alpha_{200-1000} = 4,45 \cdot 10^{-6} K^{-1}$, bet ar ZrO_2 piedevu $\alpha_{200-1000} = 7,66 \cdot 10^{-6} K^{-1}$. Salīdzinot izplešanās koeficientus paraugiem ar SiO_2 piedevu, redzams, ka saķepināšanas temperatūras paaugstināšana samazina parauga lineārās izplešanās temperatūras koeficientu no $6,22 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ līdz $4,87 \cdot 10^{-6} K^{-1}$.

Siltuma vadāmības mērījumi temperatūru intervālā no istabas temperatūras līdz 1100 °C parāda, ka siltuma vadāmības koeficients augsti porainai keramikai (porainība > 50 %) līdz 600 °C temperatūrai ir maz atkarīgs no porainības izmaiņām, un tas ir $0,2-0,3 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ robežās, bet augstākās temperatūrās tas strauji palielinās, un paraugos bez piedevām vai ar SiO_2 piedevu tas sasniedz $0,8-0,9 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$. ZrO_2 piedeva bāzes sastāvam palielina λ zemākajās temperatūrās līdz $0,35-0,40 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$.

Izmantojot koncentrētas suspensijas liešanas paņēmieni augsti porainas keramikas iegūšanai, saņemts arī Latvijas patents [16].

Pateicības

Pētījumi par augsti porainu oksīdu keramiku un tās izmantošanu veikti ar Latvijas Izglītības Ministrijas finansēto Valsts pētījumu programmas Nr.2014.10-4/VPP-6/4 "Meža un zemes dzīļu resursu izpēte, ilgtspējīga izmantošana – jauni produkti un tehnoloģijas (ResProd)", 6. apakšprojekts "Zemes dzīļu resursu izpēte dabisko izejvielu dažādošanai un jaunu tehnoloģiju izstrādei (GEO)" finansiālu atbalstu. Sevišķa pateicība Fridriha-Aleksandra Erlangenas-Nirnbegas universitātes Tehniskās fakultātes Stikla un keramikas katedrai par iespēju izmantot viņu iekārtas materiālu uzbūves un īpašību pētīšanai, kā arī Bavārijas Izglītības un zinātnes ministrijai un tehniskās keramikas firmai *Rauschert* par finansiālu atbalstu.

LITERATŪRAS SARAKSTS

- [1] G. Buļa, R. Švinka, and V. Švinka, "Refractory foam ceramics from zirconia, alumina and kaolin – preparation and properties," In Proc. of 10th Int. Conf. of Eur. Ceram. Soc., 2007, pp. 1942–1945.
- [2] R. Svinka, V. Svinka, and A. Butlers, "Light weight refractory materials on kaoline and alumina basis," In Proc. of V Intern. Conf. Refractories, Furnaces and thermal insulations, 2008, pp. 41–47.
- [3] T. Juettner, H. Moertel, V. Svinka, and R. Svinka, "Structure of kaoline-alumina based foam ceramics for high temperature application," *Journal of*

-
- European Ceramic Society*, vol. 27, no. 2, pp. 1435–1441, Dec. 2007. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.029>
- [4] L. Mahnicka, R. Svinka, and V. Svinka, "Influence of kaolin and firing temperature on the mullite formation in porous mullite-corundum materials," *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 25, p. 012008, Dec. 2011. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/25/1/012008>
- [5] L. Mahnicka, R. Svinka, and V. Svinka, "Properties of porous mullite ceramics doped with MgO and produced by slip casting method," In Proc. of VII International Scientific Conference "Refractories, Furnaces and Thermal Insulations 2012", 2012, pp. 130–135.
- [6] L. Mahnicka-Goremikina, R. Svinka, and V. Svinka, "Influence of Metal Oxides Additives on the Porous Mullite Ceramics," *Key Engineering Materials*, vol. 604, pp. 293–296, Mar. 2014. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.604.293>
- [7] R. Svinka, V. Svinka, I. Zake, and A. Butlers, "Influence of some additives on the properties of porous alumina ceramic," *Chemine Technologija*, vol. 50, no. 1, pp. 51–55.
- [8] R. Svinka, V. Svinka, and I. Zake, "Silica containing highly porous alumina ceramic," *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 18, no. 18, p. 182008, Apr. 2011. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/18/18/182008>
- [9] I. Zake, R. Svinka, V. Svinka, and E. Palcevskis, "Alumina lightweight ceramics modified with plasma synthesized nanopowders," *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 25, p. 012021, Dec. 2011. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/25/1/012021>
- [10] I. Zake, R. Svinka, and V. Svinka, "Effect of Various Mullite Precursors on Properties of Porous Alumina-Mullite Ceramics" In Proc. of the International Scientific Conference "Refractories, Furnaces and Thermal Insulations", 2012, pp. 124–129.
- [11] I. Zake-Tiluga, R. Svinka, and V. Svinka, "Anisotropy of Compressive Strength in Porous Alumina Ceramics," *Key Engineering Materials*, vol. 604, pp. 153–156, Mar. 2014. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.604.153>
- [12] I. Zake-Tiluga, R. Svinka, and V. Svinka, "Highly porous corundum-mullite ceramics – Structure and properties," *Ceramics International*, vol. 40, no. 2, pp. 3071–3077, Mar. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.09.139>
- [13] I. Zake-Tiluga, V. Svinka, R. Svinka, and L. Grase, "Thermal shock resistance of porous Al₂O₃-mullite ceramics," *Ceramics International*, vol. 41, no. 9, pp. 11504–11509, Nov. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.05.116>
- [14] I. Zake-Tiluga, V. Svinka, R. Svinka, B. Zierath, P. Greil, and T. Fey, "Thermal conductivity and microstructure characterisation of lightweight alumina and alumina-mullite ceramics," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 36, no. 6, pp. 1469–1477, May 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.12.026>

- [15] R. Svinka, V. Svinka, and J. Bobrovik, "Modification of Porous Cordierite Ceramic," *Key Engineering Materials*, vol. 721, pp. 322–326, Dec. 2016. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.721.322>
- [16] V. Švinka, R. Švinka, A. Butlers, and I. Zaķe, "Keramisks filtrs," LV Patent LV14078, 20 May, 2010.

Visvaldis Švinka, *Dr. habil. sc. ing.*, asociētais profesors un Rīgas Tehniskās universitātes Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātes Silikātu materiālu institūta vadošais pētnieks. V. Švinka ir vairāk kā 100 publikāciju un 17 patentu autors ķīmijas inženierzinātnes silikātu materiālu un tehniskās keramikas nozarēs. V. Švinka ir Vācijas keramikas biedrības un Latvijas Materiālu pētīšanas biedrību biedrs, promocijas padomes P-02 loceklis un LZP eksperts.

Telefons +371 67615560

E-pasts: visvaldis.svinka@rtu.lv

Ruta Švinka, *Dr. sc. ing.*, asociētā profesore un Rīgas Tehniskās universitātes Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātes Silikātu materiālu institūta vadošā pētniece. R. Švinka ir vairāk kā 100 publikāciju un 6 Latvijas patentu autore ķīmijas inženierzinātnes silikātu materiālu un tehniskās keramikas nozarēs. R. Švinka ir Amerikas keramikas biedrības biedre, Latvijas Materiālu pētīšanas biedrības biedre un valdes locekle, LZP eksperte.

Telefons +371 67615560

E-pasts: ruta.svinka@rtu.lv

ORCID iD: 0000-0002-9926-3956

Ruta Svinka, Visvaldis Svinka.

Highly Porous Oxide Ceramics.

Keywords: aluminium oxide, zirconium oxide, titanium oxide, kaolin, talcum, cordierite, nanopowders, thermal insulation, thermal shock resistance.

Investigations of highly porous high temperature ceramic produced by slip casting from concentrated suspensions of raw materials were carried out in the Institute of Silicate Materials since 2004. Pores form due to chemical reaction of metallic aluminium powder with water in basic medium with pH 9.5–10.8. Using this method emission of carbon oxide that usually accompanies fabrication of porous ceramics is avoided. The following investigations in high temperature oxide systems have been carried out since 2007:

- zirconia containing materials – promotion work by Gerda Bula "Zircon oxide containing high temperature foam ceramic", 2008;
- corundum–mullite materials – promotion work by Ludmila Mahnicka-Goremikina "Influence of synthesis conditions and additives on the structure and properties of porous high temperature ceramics", 2015;

- alumina materials with various additives – promotion work by Ieva Zake-Tiluga “The effect of mullite-forming additives on the properties of porous alumina ceramics”, 2015;
- titania containing corundum–mullite materials;
- cordierite ceramic materials.

The goals of these investigations were to obtain of high temperature insulating materials and ceramic filters for filtration of hot and aggressive liquids. Properties of ceramics, such as dependence of thermal conductivity on the temperature and thermal shock durability, were determined.