RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE
Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte
Vispārējās ķīmijas tehnoloģijas katedra

Jānis LOČS
Materiālzinātnes doktora programmas doktorants

PORAINAS SILĪCIJA KARBĪDA KERAMIKAS IEGUVE UZ PRIEDES KOKSNES BĀZES

Promocijas darba kopsavilkums

Zinātniskie vadītāji:
Assoc. prof., Dr. ing. L.BĒRZIŅA-CIMDIŅA
Dr. ing. A.ŽŪRIŅŠ

Rīga 2009

UDK 546.284(043.2)
Lo 110 p

Ločs J. Porainas silīcija karbīda keramikas ieguve uz priedes koksnes bāzes. Promocijas darba kopsavilkums.-R.:RTU, 2009.-26 lpp.

Šis darbs izstrādāts ar Eiropas Sociālā fonda atbalstu Nacionālās programmas „Atbalsts doktorantūras programmu īstenošanai un pēcdoktorantūras pētījumiem" projekta „Atbalsts RTU doktorantūras attīstībai" atbalstu.

ISBN …….

PROMOCIJAS DARBS
IZVIRZĪTS RĪGAS TEHNISKĀS UNIVERSITĀTES INŽENIERZINĀTŅU DOKTORA GRĀDA IEGŪŠANAI

Promocijas darbs inženierzinātņu doktora grāda iegūšanai tiek publiski aizstāvēts 2009. gada ..... Rīgas Tehniskās universitātes Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātē, Āzenes ielā 14/24, 271. auditorijā.

OFICIĀLIE OPONENTI

Akadēmiķis, Dr. habil. sc. ing. Jānis Grabis
Rīgas Tehniskās universitātes aģentūra "Rīgas Tehniskās universitātes Neorganiskās ķīmijas institūts"

Asoc. prof., Dr. habil. sc. ing. Visvaldis Švinka
Rīgas Tehniskā universitāte

Akadēmiķis, Dr. chem. Bruno Andersons
Latvijas Valsts Koksnes ķīmijas institūts

APSTIPRINĀJUMS

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

Jānis Ločs ……

Datums: 2009.gada 19.februārī

Promocijas darbs ir uzrakstīts latviešu valodā, satur ievadu, literatūras apskatu (13 nodaļas), eksperimentālo daļu (20 nodaļas), rezultātus un to izvērtējumu (12 nodaļas), secinājumus un izmantotās literatūras sarakstu. Saturs izklāstīts uz 123 lapaspusēm. Darbs satur 89 attēlus,7 tabulas, 30 formulas un izmantotās literatūras sarakstu, kas ietver 84 literatūras avotus.

DARBA VISPĀRĪGS RAKSTUROJUMS

Tēmas aktualitāte:

Koksne kā izejviela vērtējama perspektīvi no vairākiem būtiskiem aspektiem:

- tā ir Latvijas galvenā dabas bagātība, kuru lietderīgāk izmantot kā izejvielu specifisku materiālu ražošanai, nevis eksportēt kā apaļkoksni;
- tā veidojas dabā esošās saules enerģijas, gaismas un citu klimatisko apstākļu iedarbības rezultātā, tā nepatērējot dārgos papildus enerģijas avotus;
- koksne ir atjaunoties spējīga materiālu rezerve.

Izvērtējot koksnes kā izejvielas priekšrocības, ir pamats atzīt, ka uz tās bāzes balstītas produkcijas ražošana, kas ilgstoši fiksētu oglekli, ļautu samazināt tā daudzumu atmosfērā, tādējādi dodot ieguldījumu globālās sasilšanas samazināšanai, kas ir arī viens no Latvijas attīstības vienotās programmas dokumentētajiem prioritārajiem virzieniem. Viens no šādiem iespējamiem materiāliem var būt no koksnes iegūta keramika – oglekli saturoši materiāli, kurus iegūst augstās temperatūrās inertā vidē. Perspektīvākā šobrīd ir silīcija un citu elementu karbīdu ieguve, izmantojot koksni kā prekursoru. Iegūtajiem materiāliem raksturīga unikāla poraina struktūra un specifiskas ekspluatācijas īpašības. Šādi materiāli nākotnē varētu būt perspektīvi sekojošās nozarēs:

- cieto audu aizvietošanai medicīnā, kā alternatīva titāna, titāna sakausējumu un monolītās keramikas izmantošanai, un šūnu pamatnēm audu inženierijā;
- saules starojuma absorbēšanai - saules enerģijas pārvēršanai siltumā, kur nepieciešami poraini materiāli ar augstu termisko izturību un starojuma absorbcijas spēju;
- tehniskās jomās – termiskie izolatori, filtri, katalizatoru pamatnes un gāzu sensori.

Promocijas darbā izvirzītie mērķi:

Ņemot vērā literatūras analīzi un praktisko nepieciešamību pēc specifiskiem materiāliem, promocijas darba mērķi ir sekojoši:

- efektivizēt porainas SiC keramikas ieguvi, pamatojoties uz dabīgas koksnes struktūru un tās priekšapstrādi;
- izstrādāt optimizētus piesūcināšanas tehnoloģijas parametrus, kas samazinātu piesūcināšanas cikla laiku un nodrošinātu augstu piesūcināšanas efektivitātes pakāpi.

Mērķu sasniegšanai izvirzīti sekojoši uzdevumi:

- prekursora koksnes sugas izvēle;
- koksnes priekšapstrāde;
- sola-gēla sistēmas komponentu attiecību izvēle;
- piesūcināšanas tehnoloģisko parametru izstrāde un efektivitātes noteikšana;
- piesūcinātas koksnes termiska pēcapstrāde;

- iegūto materiālu struktūras un sastāva izpēte un analīze atkarībā no keramikas izgatavošanas tehnoloģiskajiem faktoriem.

Darba zinātniskā nozīmība un novitāte.

- noskaidrotas sakarības starp priedes koksnes piesūcināšanas tehnoloģijas parametru ietekmi uz koksnes piesūcināšanas cikla laiku un piesūcināšanas efektivitāti;
- plašā absolūtā spiediena diapazonā no 0.5 līdz 1243 bar pētīta piesūcināšanas spiediena ietekme uz piesūcināšanas efektivitāti ekstrahētiem un neekstrahētiem priedes koksnes paraugiem;
- optimizētas piesūcināšanas efektivitātes un SiO_2 satura paraugos aprēķināšanas metodes;
- pētīta koksnes, SiO_2 sola un SiO_2 gēla ķīmiskā un fizikālā mijiedarbība, izmantojot skenējošo elektronu mikroskopu (SEM), rentgenstaru difraktometru (XRD), Furjē transformācijas infrasarkano spektrometru (FT-IR), diferenciāli termisko analīzi (DTA) un analītiskās pirolīzes metodes;
- izmantojot SEM un enerģijas dispersīvo rentgenstaru spektrometru (EDS), pētīts SiO_2 sadalījums piesūcinātu paraugu porās un poru sieniņās;
- izvērtēta SiC sintēzes temperatūras un laika ietekme uz gala produkta kristālisko fāzu sastāvu un mikrostruktūru.

Darba praktiskā nozīmība.

- izstrādāta racionāla paaugstinātas efektivitātes tehnoloģija priedes koksnes piesūcināšanai ar SiO_2 solu, izmantojot sola-gēla metodi, kuru var izmantot arī citu koksnes sugu piesūcināšanai ar dažādiem šķīdumiem;
- izstrādāta jauna, optimizēta piesūcināšanas efektivitātes aprēķināšanas metode, kuru iespējams izmantot koksnes piesūcināšanas efektivitātes aprēķināšanai izmantojot šķīdumus;
- iegūta poraina SiC keramika ar koksnei raksturīgu mikrostruktūru;
- iegūtas porainas SiC keramikas, kuru fāzu sastāvu atkarībā no tehnoloģiskajiem parametriem galvenokārt veido α-SiC un β-SiC.

Darba aprobācija:

Galvenie pētījumu rezultāti atspoguļoti sekojošās publikācijās un konferenču tēzēs:

1. Ločs J., Cimdiņš R., Žūriņš A., et al. Use of Sol-Gel method for introduction of SiO_2 in wood// RTU Zinātniskie raksti, Materiālzinātne un lietišķā ķīmija. – 12. sēj. – 2006. –116.–118. lpp.
2. Locs J., Berzina–Cimdina L., A. Zhurinsh, et al. Effective Impregnation of SiO_2 Sol-Gel Solution in Pine Wood and Following Gel Localization in Free Cell Volume// Advances in Science and Technology. – 2008. – Vol.58. – 72.–77. p.
3. Locs J., Berzina–Cimdina L., A. Zhurinsh. Synthesis of Si-Containing Ceramic Materials from Wood Precursors// Global Roadmap for Ceramics – ICC2 Proceedings. – 2008. – Paper No. 6-P-116. – 7. p.

4. Locs J., Berzina–Cimdina L., A. Zhurinsh. Development of biomorphic SiC ceramics for biomaterial purposes// NBC 2008, Proceedings 20. – 2008. – 48.–51. p.
5. Locs J., Berzina–Cimdina L., Zhurinsh A. Optimized wood vacuum/pressure sol impregnation processing for synthesis of porous, biomorphic SiC ceramics// J. Eur. Ceram. Soc. – 2008. – doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2008.09.013.
6. Zhurinsh A., Locs J., Berzina–Cimdina L. Investigation of the feasibility of pyrolytic obtaining of porous biomorphic SiC ceramics, apstiprināts publicēšanai// J. Anal. Appl. Pyrol. – 2008. – doi:10.1016/j.jaap.2008.12.005.
7. Ločs J., Žūriņš A., Bērziņa–Cimdiņa L., et al. SiO_2 ievadīšana un lokalizācija koksnē, izmantojot sola-gēla metodi// RTU Zinātniskie raksti, Materiālzinātne un lietišķā ķīmija. – 16. sēj. – 2008. – 7.–11. lpp.

Par pētījumu rezultātiem ziņots sekojošās vietējās un starptautiskās konferencēs:

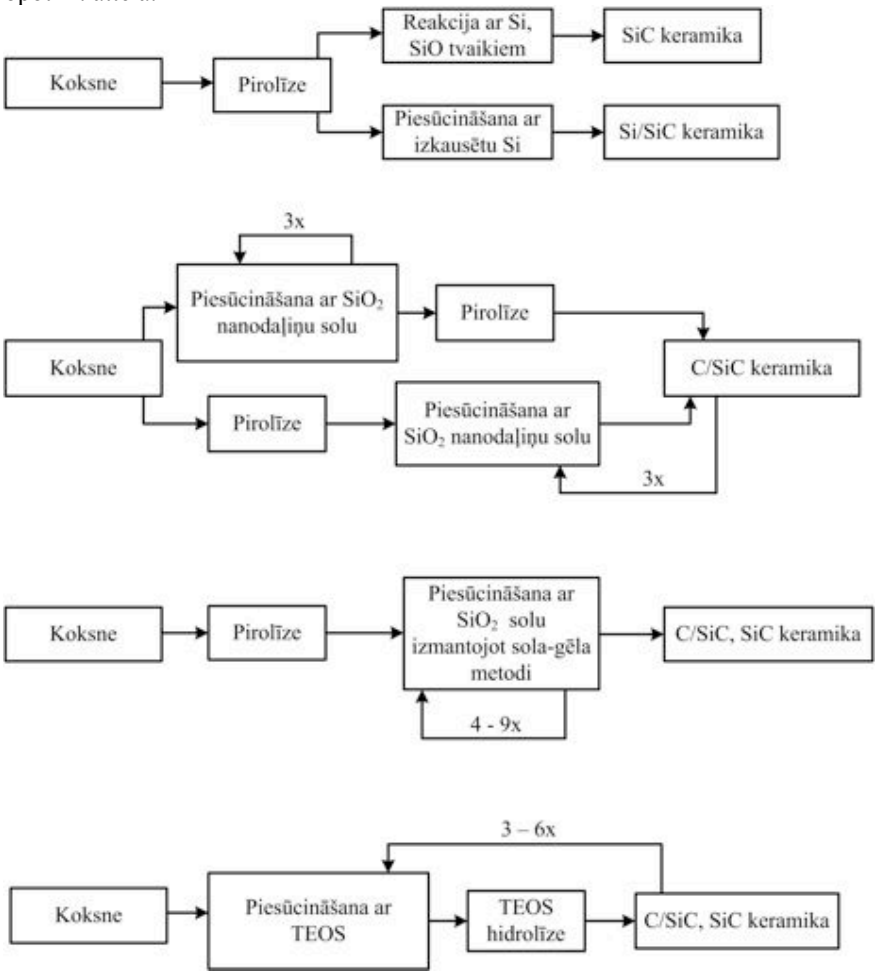
1. Locs J., Cimdins R.. Use of natural precursors for synthesis of porous ceramic materiāls// IX Conference&Exhibition of the European Ceramic Society. – Portrož, Slovenia. – June 19–23rd, 2005.
2. Ločs J., Žūriņš A., Bērziņa–Cimdiņa L., et al. SiO_2 ievadīšana un lokalizācija koksnē, izmantojot sola-gēla metodi// Rīgas Tehniskās universitātes 48. Starptautiskā zinātniskā konference. – Rīga, Latija. – 2007. gada 11.–13. oktobris.
3. Locs J., Berzina–Cimdina L., Zhurinsh A.. Use of Sol-Gel Method for Introduction of SiO_2 in Wood// Euromat 2007, 10th European Congress on Advanced Materials and Processes. – Nűrnberg, Germany. – September 10–13th, 2007.
4. Locs J., Berzina–Cimdina L., Zhurinsh A. Effective Impregnation of Pine Wood with Sol-Gel SiO_2 Solution and Following Gel Localization in Free Cell Volume// XVI-th International Baltic Conference Material Engineering & Balttrib *2007. – Riga, Latvia. – October 25–26th, 2007.
5. Locs J., Berzina–Cimdina L., Zhurins A.. Synthesis of Ceramic Materials from Wood Precursors// "The Seventh Students' Meeting", SM-2007 Processing and Application of Ceramics. – Novi Sad, Serbia. – December 6–8th, 2007.
6. Locs J., Berzina–Cimdina L., Zhurinsh A. Synthesis of Si-Containing Ceramic Materials from Wood Precursors// 2nd International Congress on Ceramics. – Verona, Italy. – June 29 – July 4, 2008.
7. Zhurinsh A., Locs J., Berzina–Cimdina L., et al. Pyrolytic synthesis of porous biomorphic SiC ceramics// "PYROLYSIS 2008", the 18th International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis. – Lanzarote, Canary Islands. – May 18–23rd, 2008.
8. Locs J., Berzina–Cimdina L., Zhurinsh A., et al. Effective Impregnation of SiO_2 Sol-Gel Solution in Pine Wood and Following Gel Localization in Free Cell Volume// 3rd International Conference "Smart Materials, Structures and Systems, CIMTEC 2008. – Acireale, Sicily, Italy. – June 8–13th, 2008.

9. Locs J., Berzina-Cimdina L., Zhurinsh A. Development of biomorphic SiC ceramics for biomaterial purposes// 14th Nordic – Baltic Conference on Biomedical Engineering and Medical Physics – NBC–2008. – Riga, Latvia. – June 16–20th, 2008.
10. Ločs J., Žūriņš A., Bērziņa–Cimdiņa L., et al. Porainas SiC keramikas ieguve no koksnes prekursoriem// RTU 49. starptautiskā zinātniskā konference. – Rīga, Latvija. – 2008. gada 13.–15. oktobris.

LITERATŪRAS APSKATS

Literatūras apskatā izvērtēta publiski pieejamā informācija laika periodā no 1950. līdz 2008.gadam. Dots skujkoku raksturojums, to uzbūve, struktūra, ķīmiskais sastāvs, analizētas koksnes apstrādes tehnoloģijas un kokogļu ieguves process. Raksturotas sola-gēla tehnoloģijas izejvielas un ķīmiskie procesi. Apskatītas SiC fizikālās un ķīmiskās īpašības, tā struktūra un izvērtētas porainas SiC keramikas iegūšanas metodes uz dabas prekursoru bāzes.

Galvenās porainas SiC keramikas iegūšanas metodes un to gala produkti ir apkopoti 1. attēlā.



1. att. Porainu, uz koksnes prekursoriem balstītu SiC saturošu keramiku iegūšanas tehnoloģiskās shēmas

Literatūrā aprakstītās metodes var iedalīt sekojošās grupās:

- kokogļu reakcija ar SiO vai Si tvaikiem, iegūstot SiC keramiku. Metodes priekšrocības ir iegūto materiālu relatīvi augstāka mehāniskā izturība un iespēja viena SiC sintēzes cikla laikā ievadīt nepieciešamo Si prekursora daudzumu, trūkumi – ierobežoti paraugu izmēri. dēļ, Lieliem paraugiem ir apgrūtināta SiC sintēze parauga tilpumā;
- kokogles reakcija ar izkausētu Si, iegūstot Si/SiC keramikas kompozītus. Metodes priekšrocības ir iegūto materiālu augstāka mehāniskā izturība, trūkumi – pēc sintēzes procesa nepieciešama neizreaģējušā Si aizvākšana apstrādājot paraugus paaugstinātās temperatūrās ar stiprām skābēm;
- koksnes vai kokogles piesūcināšana ar SiO_2 nanodaļiņu saturošu solu, iegūstot C/SiC keramikas kompozītus. Metodes priekšrocības ir iespēja kontrolēt paraugos ievadītā SiO_2 daudzumu, mainot sola koncentrāciju un piesūcināšanas ciklu skaitu, trūkumi – apgrūtināta pilnīgai SiC sintēzei nepieciešamā SiO_2 ievadīšana paraugos;
- kokogles piesūcināšana ar SiO_2 solu, izmantojot sola–gēla metodi, iegūstot C/SiC vai SiC keramiku. Metodes priekšrocības ir iespēja kontrolēt paraugos ievadītā SiO_2 daudzumu, mainot sola koncentrāciju un piesūcināšanas ciklu skaitu, kā arī ražošanas ekonomiskie aspekti. Metodes trūkumi – lai nodrošinātu pilnīgai SiC sintēzei nepieciešamo SiO_2 daudzumu, tā ievadīšana paraugos jāveic atkārtoti;
- koksnes piesūcināšana ar TEOS un tai sekojošu hidrolīzi, iegūstot C/SiC keramikas kompozītus. Metodes priekšrocības ir iespēja kontrolēt paraugos ievadītā Si prekursora daudzumu, mainot piesūcināšanas ciklu skaitu. Metodes trūkumi – lai paraugos ievadītu SiC sintēzei nepieciešamo Si prekursora daudzumu, jāveic atkārtota paraugu piesūcināšana, hidrolīze un augsttemperatūras SiC sintēze, kas nav ekonomiski izdevīgi.

EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

Priede (*Pinus silvestris*) izvēlēta kā vispiemērotākā skuju koku suga darba izstrādei, jo tā ir relatīvi lēta, Latvijā plaši pieejama, kā arī koksnei ir mazs šķietamais blīvums ρ=450 - 600 kg/m^3 (absolūti sausai koksnei), līdz ar to liels poru tilpums un teicama šķidrumu uzsūkšanas spēja.

Ekstrahējot priedes paraugus, no koksnes tiek izvadītas ekstraktvielas (galvenokārt sveķi). Ekstrakcijas rezultātā paraugos atbrīvojas kanāli, kuros vēlāk ievadot šķīdumus, efektīvāk notiek parauga piesūcināšana.

Kā optimāls sastāvs SiO_2 sola pagatavošanai, izmantojot sola-gēla metodi, izvēlēts TEOS:C_2H_5OH:H_2O:HCl sekojošās molārās attiecībās: 1:4:2:0,05. Svarīga ir TEOS un H_2O molārā attiecība 1:2, jo pie šādas molārās attiecības TEOS hidrolīze un sekojošās polimerizācijas reakcijas notiek pietiekoši ātri un pilnīgi. Teflona traukā ielej 20,8 g TEOS, kuram pievieno 23,6 ml etilspirta. Pēc šķīduma samaisīšanas pievieno 3,6 ml destilēta ūdens un 0,16 ml 36% sālsskābes. Pagatavoto sola-gēla šķīdumu maisa, lai iegūtu viendabīgu maisījumu. Augstāk minētā sastāva SiO_2 sola koncentrācija ir ≈15 masas %.

Pirms piesūcināšanas visus paraugus izžāvē un piesūcināšanu veic istabas temperatūrā. Eksperimentā izmantoti dažādi piesūcināšanas apstākļi un veidi, variējot vakuumu un spiedienu, kā arī TEOS hidrolizēšanu paraugā vai ārpus tā:

- piesūcināšana, neizmantojot vakuumu un spiedienu;
- piesūcināšana, izmantojot vakuumu;
- piesūcināšana, izmantojot vakuumu un spiedienu;
- piesūcināšana, ar TEOS, izmantojot vakuumu ar sekojošu sola-gēla šķīduma veidošanu un piesūcināšanu ar spiedienu.

Lai raksturotu tilpuma daudzumu % no teorētiskā poru tilpuma paraugā, ko aizpilda SiO_2 sols uzreiz pēc piesūcināšanas, ir ieviests kritērijs „piesūcināšanas efektivitāte" (PE). PE aprēķina tikai pēc pirmā piesūcināšanas cikla (skat. 1.formulu), jo, pie atkārtotas piesūcināšanas, nav zināms brīvais poru tilpums.

$$PE = \frac{\rho_p \cdot \rho_k \cdot m_{šķ}}{\rho_{šķ} \cdot m_p (\rho_k - \rho_p)} \cdot 100\% \qquad (1.)$$

kur ρ_p - parauga blīvums, g/cm^3;
ρ_k - koksnes vielas blīvums, 1,53g/cm^3;
$m_{šķ}$ - šķīduma masa, g;
$\rho_{šķ}$ - šķīduma blīvums, g/cm^3.

SiC keramikas iegūšanai SiO_2 un C masas attiecībām jābūt 1,66:1, kas izriet no SiO_2 un C cietfāžu reakcijas vienādojuma (skat. 2. reakc. vienād.).

$$SiO_2 + 3C \xrightarrow{temperatūra} SiC + 2CO \qquad (2.)$$

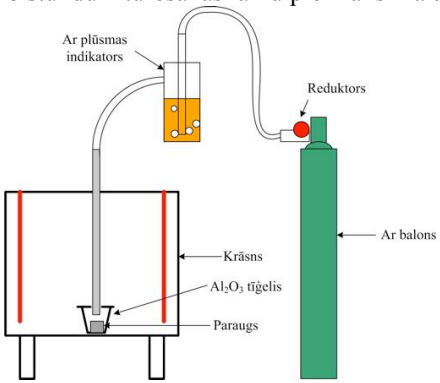
Tā kā termiskās apstrādes (pirolīzes) laikā, kad no koksnes iegūst kokogli, bet no izžāvēta SiO_2 gēla iegūst SiO_2, abām pamatkomponentēm samazinās masa, ir nepieciešams tuvināti paredzēt to izžāvēta SiO_2 gēla (sausnes) daudzumu, kas ir jāievada koksnē, lai paraugā pēc pirolīzes būtu nepieciešamās SiO_2 un C masas

proporcijas. Šādas masas proporcijas aprēķināšanai ieviests koeficients K (skat. 3. formulu.).

$$K = 1{,}66 \cdot S_C / S_a \qquad (3.)$$

kur S_C - oglekļa masas daļa no parauga masas pēc pirolīzes;
S_a - SiO_2 masas daļa no sausnes masas pēc apdedzināšanas.

Pirms SiC sintēzes paraugus pirolizē laboratorijas retortē līdz 500 ^oC temperatūrai ar 20 minūšu izturēšanas laiku pie maksimālās temperartūras. SiC sintēzei izmanto augsttemperatūras krāsni, kurā ievadot argona gāzi tiek nodrošināta inerta vide (skat. 2. att.). Paraugu ievieto Al_2O_3 keramikas tīģelī un nosedz ar tā paša materiāla vāku. Vākā ir izveidota atvere Ar ievadīšanai, un inertās gāzes plūsmas ātrums apdedzināšanas laikā ir 1,5 līdz 2 l/min. SiC sintēzes temperatūru diapazons ir 1550 – 1600 ^oC ar 2 - 8 stundu izturēšanas laiku pie maksimālās temperatūras.



2. att. SiC sintēzes augsttemperatūras krāsns ar inertās gāzes pievadu

Keramika un starpprodukti iegūti un pētīti izmantojot sekojošu mūsdienīgu pētniecisko aprīkojumu:

- vakuumsūknis KNF N810 FT.18 ar piesūcināšanas kameru izmantots paraugu vakuumēšanai un piesūcināšanai vakuumā;
- analītiskie svari Kern 770-14 izmantoti paraugu masas noteikšanai;
- žāvēšanas skapis Memmert UFB 300 izmantots paraugu žāvēšanai;
- laboratorijas pirolīzes iekārta izmantota piesūcinātu un nepiesūcinātu paraugu pirolīzei;
- Soksleta ekstrakcijas iekārta Gerhardt Kl/6 izmantota ekstraktvielu ekstrahēšanai no paraugiem;
- hidrauliskā prese Weber PW 40-PK ar augstspiediena kameru izmantota augstspiediena piesūcināšanai;
- augsttemperatūras krāsns LHT 04/17 ar inertās gāzes pievadi izmantota paraugu augsttemperatūras apstrādei argona atmosfērā;

- paraugu mikrostruktūras pētīšanai un ķīmiskā sastāva analīzei izmantots skenējošais elektronu mikroskops Mira\ LMU (Tescan) ar enerģijas dispersīvo rentgenstaru spektrometru Inca Energy 350 (Oxford Instruments);
- paraugu kristālisko fāzu analīzei izmantots X'Pert Pro (Panalytical) rentgenstaru difraktometrs. Mērījumi uzņemti pulverveida paraugiem, izmantojot vara lampas radiāciju, iegūtu pie 40 kV sprieguma un 30 mA strāvas stipruma;
- paraugu smalcināšanai izmantotas dzirnavas Pulverisette 23 (Fritsch) ar cirkonija dioksīda maļamtrauku un bumbiņām;
- elementanalizators Vario MACRO CHNS (Elementar) izmantots oglekļa, ūdeņraža, slāpekļa un sēra satura noteikšanai paraugos, tos sadedzinot 1150 ^{o}C temperatūrā, skābekļa atmosfērā;
- Furjē transformācijas infrasarkanais spektrometrs (FT-IR) Scimitar 800 (Varian Inc.) izmantots ķīmisko saišu pētīšanai 4000-400 cm^{-1} diapazonā. Eksperimenti veikti sausa gaisa atmosfērā, izmantojot kālija bromīda tablešu tehnoloģiju;
- SiO_2 gēla, priedes koksnes un SiO_2 gēla/priedes koksnes kompozīta pirolītiskās īpašības noteiktas, izmantojot termogravimetrisko (TGA) un diferenciāli termisko analīzi (DTA), slāpekļa atmosfērā ar gāzes plūsmas ātrumu 20 ml/min (TGA) un 100 ml/min (DTA). Sildīšanas diapazons no istabas temperatūras līdz 1000 ^{o}C ar ātrumu 5 ^{o}C/min. Analīzei izmantots TGA/SDTA 841 (Mettler Toledo) termiskais analizators;
- paraugu izmēru noteikšanai izmantots elektroniskais bīdmērs DIGITAL CALLIPER 150 MM (Velleman), ar precizitāti ± 0.02 mm;
- slāpekļa sorbtometrija izmantota BET virsmas laukuma, mikroporu (diametrs <12 Å) un mezoporu (diametrs 12-100 Å) noteikšanai. Analīzei izmantots KELVIN 1042 (COSTECH) sorbtometrs;
- analītiskā pirolīze – gāzu hromatogrāfija izmatota koksnes pirolīzes produktu analīzei. Analīzei izmantota Pyroprobe 100(CDS) pirolīzes iekārta tieši pieslēgta pie HP GC/Ms series 6890 gāzu hromatogrāfa;
- materiālu pārbaude spiedē veikta izmantojot Instron 4301 iekārtu;
- SiO_2 sola pH noteikšanai izmantots pH-metrs InoLab 720 (WTW).

REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

Darbā izvērtēti eksperimentāli iegūtie rezultāti koksnes paraugiem atkarībā no to piesūcināšanas tehnoloģiskajiem parametriem.

Nosverot izžāvētus paraugus pirms un pēc ekstrahēšanas noteikts izekstrahēto vielu daudzumu masas procentos no sākotnējās paraugu masas. Divdesmit paralēliem mērījumiem vidējais izekstrahētās vielas daudzums bija 2.05 ± 0.43 masas %.

Eksperimentāli iegūstot koeficienta K aprēķināšanai nepieciešamos datus un tos ievietojot 3. formulā iegūst: K=0,45.

Eksperimentāli pārbaudot vairākas piesūcināšanas tehnoloģijas iegūti sekojoši rezultāti:

Piesūcināšana, neizmantojot vakuumu un spiedienu.

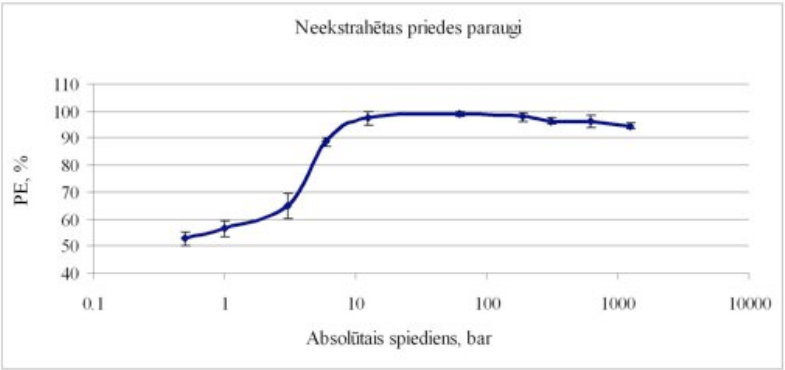
Paraugu masas pieaugumi ir nelieli un pēc 4 piesūcināšanas reizēm sastāda attiecīgi: neekstrahētai priedei 17%, ekstrahētai priedei 25% un kokoglei 20%, no sākuma masas. Pēc 3. un 4. žāvēšanas cikla novērojama arvien izteiktāka paraugu pārklāšanās ar SiO_2 gēlu, kas kavē šķīduma uzsūkšanos. Masas pieaugums 4 ciklā ir ievērojami mazāks nekā iepriekšējos ciklos.

Piesūcināšana, izmantojot vakuumu.

Piesūcināšanai izmanto 520 mbar vakuumu. Pēc 3 piecūcināšanas cikliem masas pieaugums ekstrahētajiem un neekstrahētajiem paraugiem ir attiecīgi 38 % un 32 %. Pēc trīs piesūcināšanas cikliem ekstrahētā un neekstrahētā priedes koksnē izdodas ievadīt nedaudz vairāk par divām trešdaļām no nepieciešamā SiO_2 daudzuma (koeficienta K vērtības piesūcinātai ekstrahētai un neekstrahētai priedes koksnei ir attiecīgi: 0.38 un 0.33). Vidējās piesūcināšanas efektivitātes vērtības neekstrahētiem priedes koksnes paraugiem PE=53±3 %, ekstrahētiem priedes koksnes paraugiem PE=65±3 %.

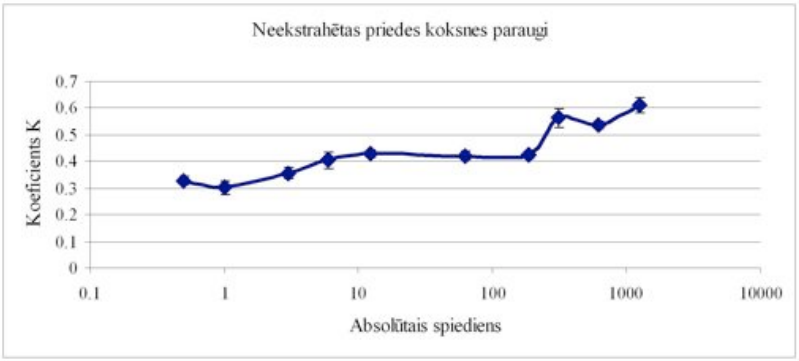
Piesūcināšana, izmantojot vakuumu un spiedienu.

Piesūcināšanai izmanto 520 mbar vakuumu un 1,5 bar līdz 1243 bar spiedienu. Ekstrahētas priedes paraugiem pēc trīs piesūcināšanas cikliem un pie visiem izmantotajiem spiedieniem vidēji ir līdz 3 procentiem lielāki masas pieaugumi. Palielinoties absolūtajam piesūcināšanas spiedienam no 1.5 bar līdz 1243 bar, masas pieaugums paraugiem pēc katra piesūcināšanas cikla palielinās. Masas pieaugumu diapazons pēc pirmā piesūcināšanas cikla ir robežās no 10 % līdz 20 %, savukārt, pēc trešā piesūcināšanas cikla robežās no 30 % līdz 60 %. Absolūto spiedienu diapazonā no 520 mbar līdz 3 bar PE ir samērā zema – 55 % līdz 65 %. Straujš PE kāpums novērojams spiedienu diapazonā no 3 bar līdz 12 bar, attiecīgi no 65 % līdz 97 %. Palielinot piesūcināšanas absolūto spiedienu virs 12 bar nav novērojamas nozīmīgas PE izmaiņas (skat. 3. att.).



3. att. Piesūcināšanas efektivitātes atkarība no izmantotā absolūtā spiediena

Paaugstinoties absolūtajam piesūcināšanas spiedienam, paaugstinās koeficienta K vērtības. Tā kā teorētiskā koeficienta K vērtība ir 0,45, var secināt, ka pilnīga kokogles paraugā esošā oglekļa izmantošana SiC sintēzes procesā notiks tikai paraugiem, kas piesūcināti izmantojot 311 kbar vai lielāku absolūto spiedienu (skat. 4. att.).



4. att. Trīs reizes piesūcinātas neekstrahētas priedes koksnes paraugu koeficienta K vērtības atkarība no izmantotā absolūtā spiediena

Piesūcināšana ar TEOS, izmantojot vakuumu ar sekojošu sola-gēla šķīduma veidošanu un piesūcināšanu ar spiedienu.

Pēc pirmā piesūcināšanas cikla ekstrahētas un neekstrahētas priedes paraugiem masas pieaugums ir lielāks, nekā piesūcinot ar iepriekš pagatavotu solu. Atkārtojot piesūcināšanu, paraugu masa žāvēšanas laikā nepārtraukti samazinās un pēc 7 dienu žāvēšanas pie 105 ^{o}C eksperimentu pārtrauc. Nepārtraukts paraugu masas zudumu iemesls var būt nepilnīga TEOS hidrolīze parauga tilpumā, kā rezultātā no paraugu vidus žāvēšanas laikā nepārtraukti lēnām izdalās nehidrolizējies TEOS.

Novērtējot eksperimentāli pielietotās piesūcināšanas metodes, par vispiemērotāko atzīstama piesūcināšana izmantojot vakuumu un spiedienu.

Paraugu izmēru ietekme uz piesūcināšanas procesu

Lai varētu novērtēt paraugu izmēru ietekmi uz piesūcināšanas procesu, sagatavo neekstrahētus paraugus ar dažādiem izmēriem aksiālā virzienā: 5 mm, 10 mm, 20 mm un 50 mm. Paraugu izmērus radiālā un tangenciālā virzienā atstāj nemainīgus, t.i. 20 x 20 mm. Paraugu izmēru variācijas veic to aksiālā virzienā, jo piesūcināšanas procesa laikā šķīduma ievadīšana paraugā galvenokārt norisinās pa traheīdām. Paraugu piesūcināšanu veic izmantojot vakuumu un 311bar absolūto piesūcināšanas spiedienu, jo tas ir zemākais pārbaudītais absolūtais piesūcināšanas spiediens, pie kura var sasniegt nepieciešamās koeficienta K vērtības. PE praktiski nemainās, palielinoties paraugu izmēriem aksiālā virzienā. Līdz ar to var secināt, ka izstrādātā piesūcināšanas metode ir efektīva izmantojot paraugus ar izmēriem līdz vismaz 50 mm aksiālā virzienā. Koeficienta K vērtības visiem paraugiem pārsniedz teorētisko vērtību K=0,45, apstiprinot, ka paraugos ir ievadīts pietiekams SiO_2 daudzums, lai nodrošinātu visa kokoglē esošā oglekļa izmantošanu SiC sintēzei.

Piesūcinātos paraugus žāvē pakāpeniski. Pakāpeniska žāvēšana nepieciešama, jo žūšanas procesa laikā iztvaiko etilspirts un ūdens. Īpaši liela ietekme ir etilspirta iztvaikošanai, jo, pie pārāk strauja žāvēšanas režīma, parauga iekšpusē rodas gāzes burbuļi, kas izspiež no parauga SiO_2 solu, kā rezultātā samazinās SiO_2 daudzums virzienā uz parauga centru. Pēc žāvēšanas tiek iegūts SiO_2 gēla/koksnes kompozīts.

Koksnes un SiO_2 sola-gēla mijiedarbības analīze

Lai novērtētu vai piesūcināšanas ciklu un pirolīzes laikā notiek ķīmiska reakcija starp koksni un SiO_2 gēlu, veic FT-IR, XRD, DTA un analītiskās pirolīzes analīzi.

SiO_2 gēla/koksnes kompozīta FT-IR spektrā novērojams, ka koksnei un SiO_2 gēlam raksturīgās absorbcijas joslas paliek nemainīgas, kas norāda, ka piesūcināšanas laikā starp SiO_2 gēlu un koksni nenotiek ķīmiskas reakcijas, kā rezultātā veidotos jaunas ķīmiskās saites.

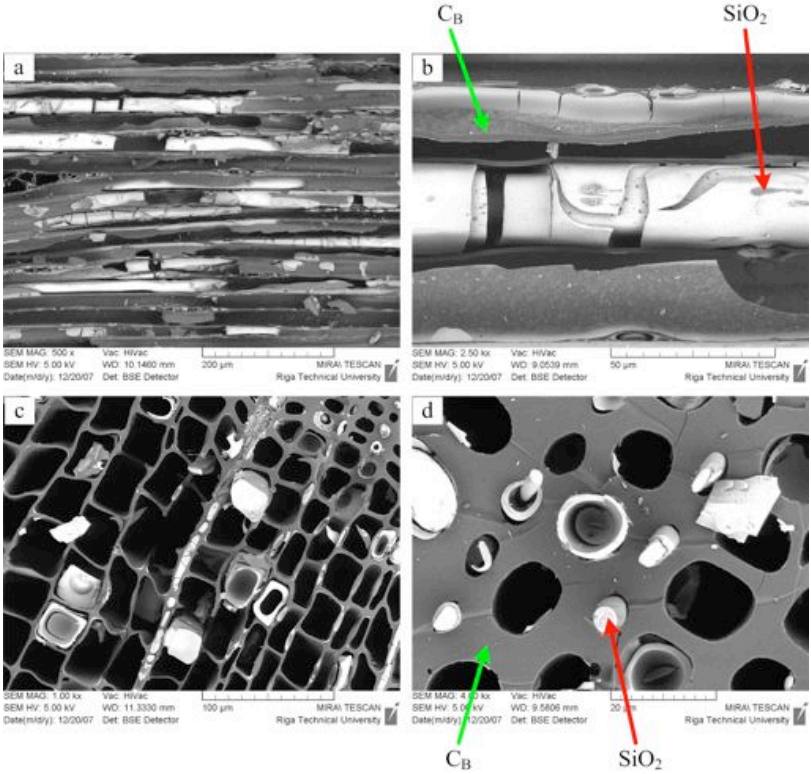
Piesūcinātu un nepiesūcinātu paraugu DTA raksturlīknēs nav novērojamas būtiskas atšķirības. Līdz ar to var secināt, ka pirolīzes laikā starp SiO_2 gēlu un koksni nenotiek ievērojamas eksotermiskas vai endotermiskas reakcijas.

Piesūcinātu un nepiesūcinātu paraugu analītiskās pirolīzes hromatogrammas un to rezultāti, kopumā identificējot 51 savienojumu ir līdzīgi, un SiO_2 gēla/koksnes kompozīta gadījumā nav novērojama jaunu savienojumu veidošanās, kas varētu liecināt par reakciju starp SiO_2 gēlu un koksni piesūcināšanas vai pirolīzes laikā. Piesūcinātiem paraugiem analītiskās pirolīzes laikā ir nedaudz palielināts dažu furānsavienojumu derivātu relatīvais daudzums, kas liecina par piesūcināšanas procesa laikā notiekošo celulozes un hemicelulozes hidrolīzi skābās vides ietekmē.

Piesūcināto paraugu pirolīze

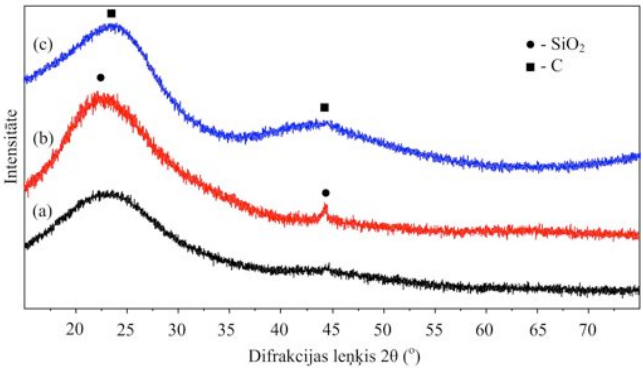
Salīdzinot sarukumu pēc pirolīzes piesūcinātiem ekstrahētiem un neekstrahētiem priedes koksnes paraugiem, nav novērojamas būtiskas atšķirības. Kopumā piesūcinātu paraugu sarukums visos virzienos ir par 7 procentiem mazāks nekā references paraugam.

Salīdzinot pie dažādiem spiedieniem piesūcinātu paraugu sarukumu pirolīzes laikā būtiskas atšķirības nav konstatētas. Pēc pirolīzes tiek iegūts SiO_2/C_B (biogleklis) kompozīts (skat. 5. att.).



5. att. Trīs reizes piesūcināta un pirolizēta SiO_2/C_B kompozīta SEM mikrofotogrāfijas a) un b) garengriezums, c) un d) šķērsgriezums

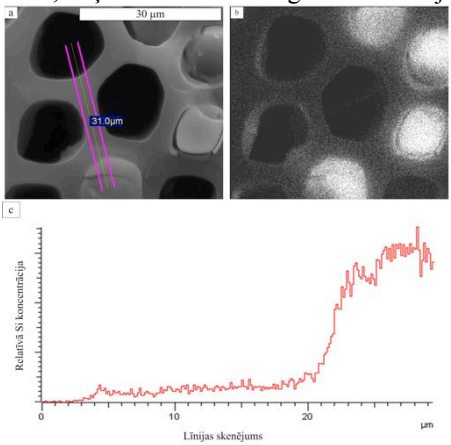
6. attēlā ir redzamas SiO_2/C_B kompozīta, pie 500 ^oC apdedzināta SiO_2 un pie 500 ^oC pirolizētas priedes koksnes XRD difraktogrammas. No XRD difraktogrammās esošo maksimumu formas var secināt, ka gan SiO_2, gan ogleklis atrodas amorfā formā. SiO_2/C_B kompozīta difraktogrammā ir novērojami abu komponenšu raksturīgie maksimumi, kas pārklājas, veidojot rezultējošo maksimumu pie 2θ 23^o.



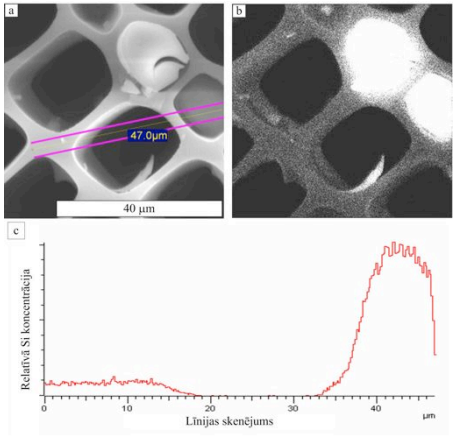
6. att. a) SiO_2/C_B kompozīta, b) SiO_2 un c) kokogles XRD difraktogrammas

Si sadalījums SiO_2/C_B kompozīta paraugos

7. un 8. attēlā ir salīdzinātas no neekstrahētas un ekstrahētas priedes koksnes iegūta SiO_2/C_B kompozīta Si sadalījums paraugā, kas iegūts izmantojot SEM ar EDS, uzņemot Si Kα1 rentgenstaru starojumu.



7. att. Neekstrahētas priedes koksnes SiO_2/C_B kompozīts: a) SEM mikrofotogrāfija ar norādītu līnijas skenējumu, b) Si sadalījums paraugā un c) relatīvā Si koncentrācija līnijas skenējumā



8. att. Ekstrahētas priedes koksnes SiO_2/C_B kompozīts: a) SEM mikrofotogrāfija ar norādītu līnijas skenējumu, b) Si sadalījums paraugā un c) relatīvā Si koncentrācija līnijas skenējumā

Salīdzinot Si sadalījumu no neekstrahētas un ekstrahētas priedes koksnes paraugiem iegūtajos SiO_2/C_B kompozītos (skat. 7. b) un 8. b) att.), kur augstāka Si koncentrācija ir gaišākos apgabalos, redzams, ka abos gadījumos Si ir atrodams ne tikai porās, bet arī poru sieniņās. Šāds fakts liecina par to, ka piesūcināšanas procesa laikā, SiO_2 sols aizpilda ne tikai poras, bet tiek ievadīts arī poru sieniņās. Faktu, ka piesūcinātiem paraugiem ir mazāks sarukums pirolīzes laikā var izskaidrot ar SiO_2

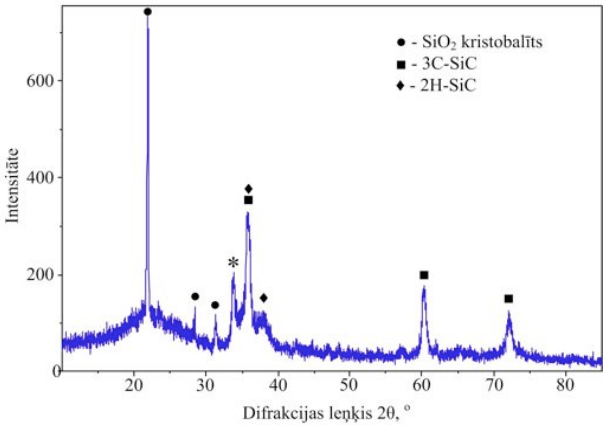
klātbūtni paraugu sieniņās, kā rezultātā palielinās poru sieniņu blīvums un samazinās to sarukums pirolīzes laikā.

Silīcija karbīda sintēze augsttemperatūras inertā vidē

SiC sintēzei temperatūras celšanas ātrums krāsnī ir izvēlēts no 5 ^{o}C/min līdz 1550^{o}C vai 1600 ^{o}C ar izturēšanas laiku pie maksimālās temperatūras 2, 4 vai 8 stundas. Porainas SiC keramikas ieguvei izmanto paraugus, kuru koeficienta K vērtības ir lielākas nekā teorētiski aprēķinātās vērtības.

Eksperimentāli iegūtās keramikas kristālisko fāzu veidošanās procesu pētījumi liecina, ka šo materiālu fāzu sastāvs un struktūra ir atkarīga no maksimālās apstrādes temperatūras un izturēšanas laika šajā temperatūrā.

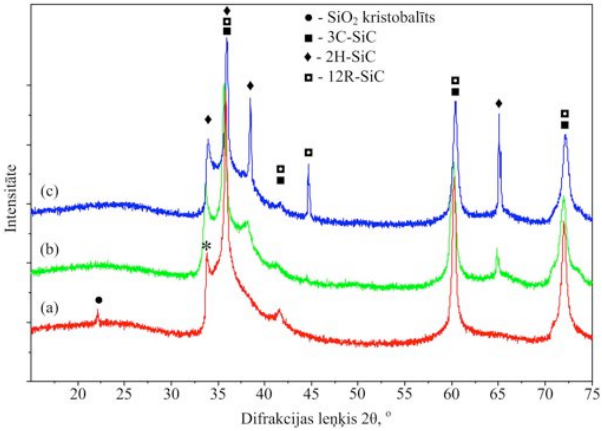
9. attēlā parādīta pie 1550 ^{o}C, 4 stundas izturēta trīs reizes piesūcināta parauga XRD difraktogramma. Pie šādiem apstākļiem galvenokārt veidojas SiO_2 kristobalīta kristāliskā modifikācija – maksimumi pie 2θ 21,92^{o}, 28,42^{o} un 31,63^{o}. Mazākā apjomā veidojas arī *3C-SiC* un *2H-SiC* kristāliskās modifikācijas. *3C-SiC* kristāliskajai modifikācijai raksturīgie maksimumi ir pie 2θ 35,80^{o}, 60,35^{o} un 72,06^{o}. *2H-SiC* kristāliskajai modifikācijai raksturīgie maksimumi ir pie 2θ 35,80^{o} un 38,04^{o}. Ar (*) atzīmētais maksimums pie 2θ 33,68^{o} ir raksturīgs sakārtojuma kļūdām *3C-SiC* kristāliskajā režģī. Uzkalns centrēts pie 2θ 23^{o} atbilst amorfa oglekļa rentgenstaru difrakcijai, kas liecina, ka nav notikusi pilnīga reakcija starp SiO_2 un C_B.



9. att. Pie 1550 ^{o}C, 4 stundas izturēta parauga XRD difraktogramma

Masas iznākums paraugiem pēc augsttemperatūras apstrādes ir 55.1 %±0.4 % no paraugu masas pēc pirolīzes, kas ir aptuveni par 15 % lielāks, nekā tam būtu jābūt saskaņā ar SiC sintēzes reakciju vienādojumu (skat. 2. reakc. vienād.). Izvērtējot iegūtos rezultātus, secināts, ka 1550 ^{o}C temperatūra nav pietiekami augsta, lai pietiekami ātri norisinātos reakcija starp SiO_2 un C_B. Pilnīgam reakcijas iznākumam ir nepieciešams paaugstināt apstrādes temperatūru vai palielināt izturēšanas laiku pie maksimālās temperatūras.

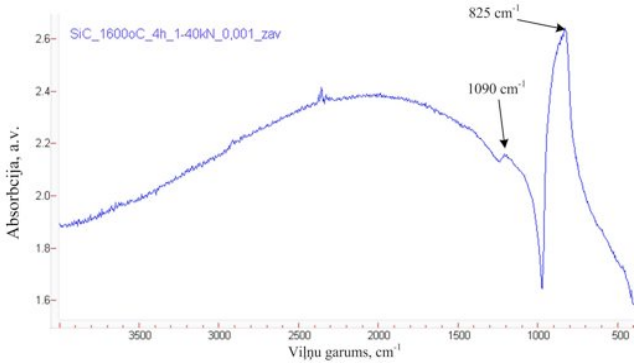
10. attēlā parādītas trīs reizes piesūcinātu un pie 1600 ^{o}C izturētu priedes koksnes paraugu XRD difraktogrammas. Izturot paraugus 2 stundas pie 1600 ^{o}C (skat. 10. a) att.) pamatā veidojas *3C-SiC* kristāliskā modifikācija ar tai raksturīgiem maksimumiem pie 2θ 35,84^{o}, 41,85^{o}, 60,23^{o} un 72,00^{o}. Ar (*) atzīmētais maksimums pie 2θ 33,85^{o} ir raksturīgs sakārtojuma kļūdām *3C-SiC* kristāliskajā režģī. Pie 2θ 22,16^{o} ir novērojams maksimums, kas ir raksturīgs SiO_2 kristobalītam, kas liecina, ka izturot paraugus 2 stundas pie 1600 ^{o}C reakcija starp SiO_2 un C_B nenorisinās pilnīgi. Izturot paraugus 4 stundas pie 1600 ^{o}C (skat. 10. b) att.) SiO_2 raksturīgie maksimumi nav novērojami. Šādos apstākļos paraugā veidojas pārsvarā *3C-SiC* kristāliskā modifikācija. Pie 2θ 38,45^{o} un 64,85^{o} redzamie maksimumi norāda, ka paraugā ir veidojies salīdzinoši neliels daudzums *2H-SiC* kristāliskās modifikācijas. Pie 1600 ^{o}C izturot paraugus 8 stundas (skat. 10. c) att.) tāpat kā iepriekšējā gadījumā SiO_2 raksturīgie maksimumi nav novērojami. Šādos apstākļos paraugā veidojas *3C-SiC*, *2H-SiC* un *12R-SiC* kristāliskā modifikācija. *12R-SiC* kristāliskajai modifikācijai raksturīgi ir maksimumi pie 2θ 35,84^{o}, 41,73^{o}, 44,70^{o}, 60,39^{o}, un 72,17^{o}. Kā redzams, tad vairums maksimumu dažādajām kristāliskajām modifikācijām pārklājas. No maksimumu intensitātēm var secināt, ka pārsvarā ir *2H-SiC* un *12R-SiC* kristāliskās modifikācija, jo intensīvie maksimumi pie 2θ 38,45^{o} un 64,85^{o} *2H-SiC* kristāliskajai modifikācijai ir attiecīgi ar 80 un 50 % intensitāti un maksimums pie 2θ 44,70^{o} *12R-SiC* kristāliskajai modifikācijai ir ar 10 % intensitāti. Tāpat arī par *3C-SiC* kristāliskās modifikācijas daļas samazināšanos, palielinoties izturēšanas laikam pie maksimālās temperatūras, netieši norāda maksimuma pie 2θ 33,85^{o} novirzīšanās pa labi, sasniedzot 2θ 33,96^{o}, kas ir raksturīgs *2H-SiC* kristāliskajai modifikācijai. Visos gadījumos maksimumu zemā forma un pleci pie pamatnes norāda uz izveidojušos smalkkristālisku struktūru.



10. att. Pie 1600 ^{o}C, a) 2, b) 4 un c) 8 stundas izturētu paraugu XRD difrakcijas ainas

11. attēlā redzamajā FT-IR spektrometrijas spektrā, novērojamais intensīvākais maksimums pie 825 cm^{-1} ir raksturīgs Si-C saišu vibrācijām. Papildus pie 1090 cm^{-1} ir redzams neliels Si-O-Si saitēm raksturīgs maksimums, kurš norāda, ka paraugos ir

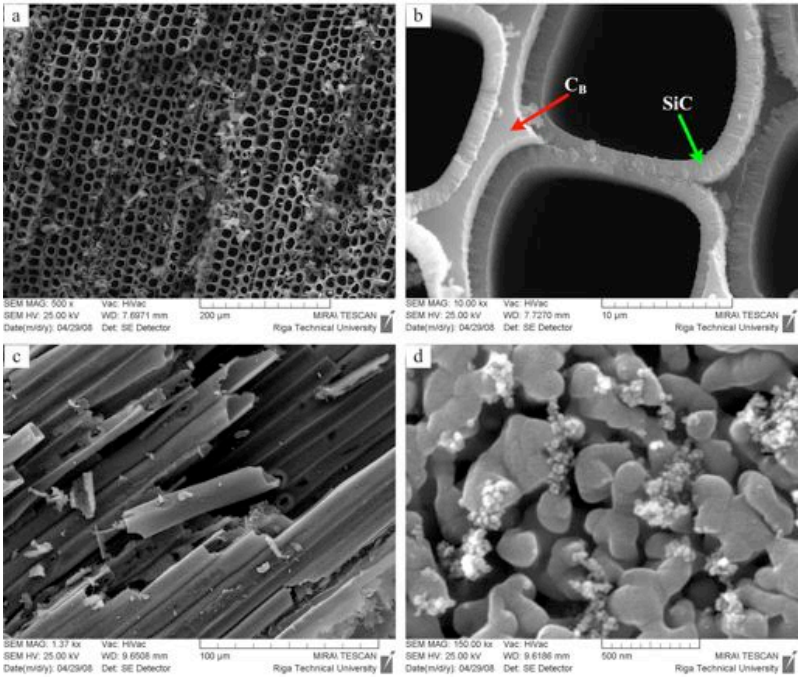
saglabājies neliels daudzums SiO_2, jo XRD difrakcijas ainā nav novērojami SiO_2 raksturīgie absorbcijas maksimumi.



11. att. Pie 1600 °C, 4 stundas izturēta parauga FT-IR spektrometrijas spektrs

Balstoties uz paraugu SEM mikrofotogrāfijām, raksturota to mikrostruktūra atkarībā no izturēšanas laika pie maksimālās temperatūras 1600 °C.

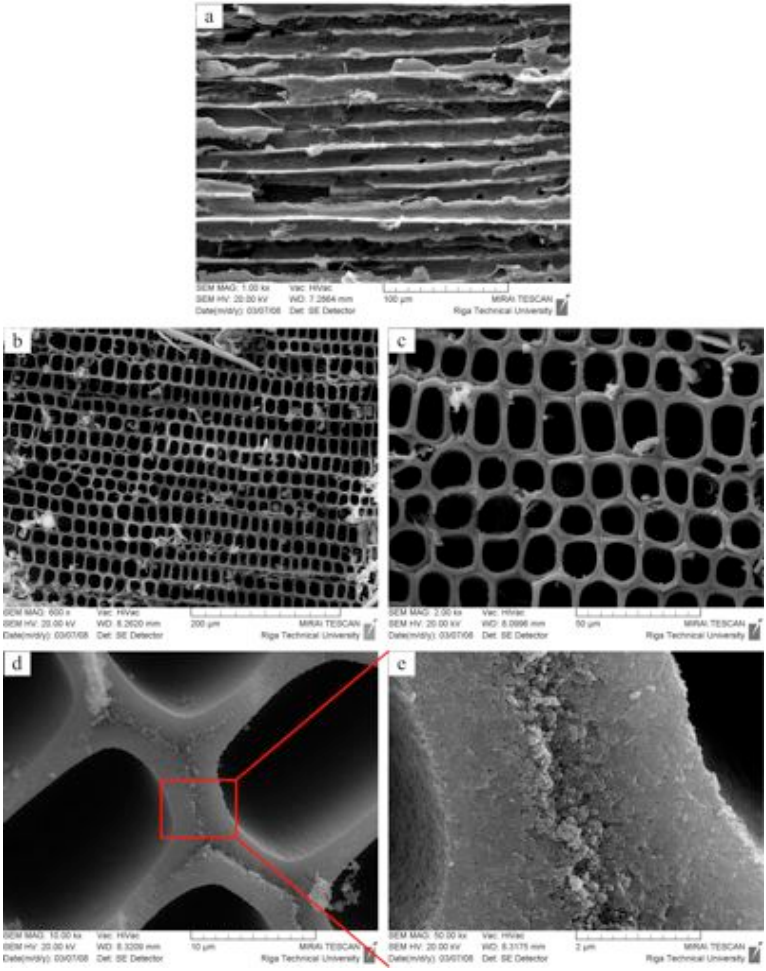
12. attēlā parādītas pie 1600 °C, 2 stundas apstrādātu paraugu SEM mikrofotogrāfijas, kur 12. b) attēlā var redzēt izveidoto SiC slāni, kurš atrodas uz poru sieniņām.



12. att. Pie 1600 °C, 2 stundas apstrādātu paraugu a) un b) šķērsgriezuma un c) un d) garengriezuma SEM mikrofotogrāfijas

Starp SiC slāņiem dziļāk poru sieniņās ir atrodams arī neizreaģējis C_B. Parauga garengriezumā var redzēt, ka SiC veido cauruļveida struktūru (skat. 12. c) att.), taču sieniņas ir porainas (skat. 12. d) att.) ar saistītu poru struktūru. Graudu izmēri sieniņās ir diapazonā no 100 nm līdz 200 nm.

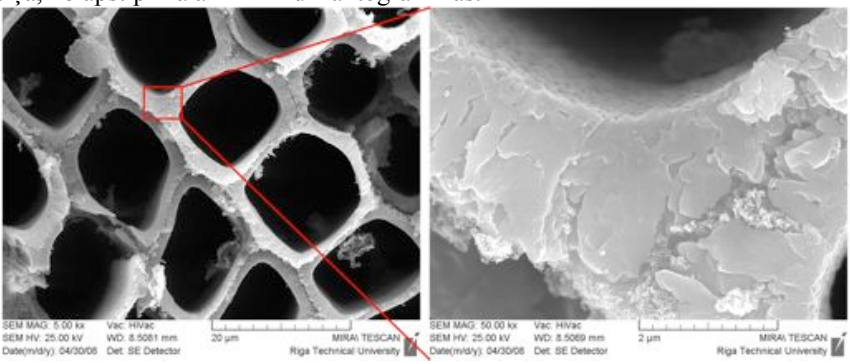
13. attēlā parādītas pie 1600 ^{o}C, 4 stundas apstrādātu paraugu SEM mikrofotogrāfijas. 13. a) attēlā uzskatāmi var redzēt, ka porainā SiC keramika ir ar ieapaļām cauruļveida paralēlām porām, kuras veidojas parauga aksiālā virzienā.



13. att. Pie 1600 ^{o}C, 4 stundas apstrādātu paraugu a) garengriezuma un b) – e) šķērsgriezuma SEM mikrofotogrāfijas

Balstoties uz SEM mikrofotogrāfijām secinām, ka šajā gadījumā iegūtās keramikas mikrostruktūra ir līdzīga koksnes mikrostruktūrai. Dažās vietās poru sieniņās ir redzamas atveres, kuras veidojas no priedes koksnē esošajām dobumporām. SiC keramikas poru izmēri atrodas intervālā no 10 μm līdz 20 μm un poru sieniņu biezums atrodas intervālā no 3 μm līdz 5 μm (skat. 13. c) un d) att.). Izanalizējot poru sieniņu mikrostruktūru secinām, ka tās ir ar nevienmērīgu porainību tilpumā. Sieniņu ārpuse ir blīvāka, nekā vidusdaļa. Graudu izmēri sieniņās ir diapazonā no 50 nm līdz 200 nm (skat. 13. e) att.).

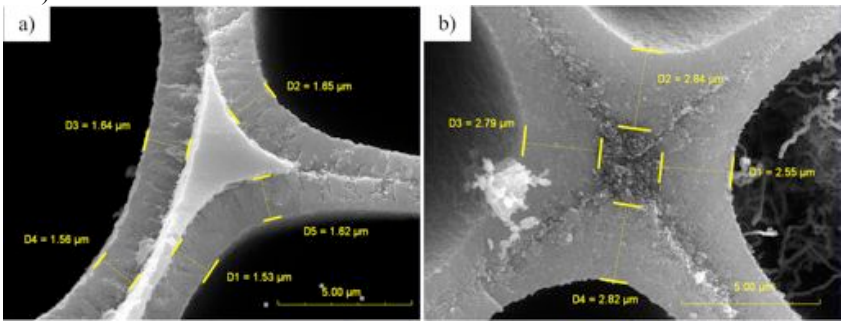
Apstrādājot paraugus 8 stundas, sieniņu mikrostruktūra kļūst raupjāka un graudu izmēri sasniedz 1 μm. Tāpat kā pēc 4 stundu apstrādes poru sieniņu ārpuse ir blīvāka, nekā vidusdaļa (skat. 14. att.). Šādas mikrostruktūras izmaiņas norisinās temperatūras un laika ietekmē, kad notiek graudu rekristalizācija un kristālisko fāžu maiņa, ko apstiprina arī XRD difraktogrammas.



14. att. Pie 1600 ^{o}C, 8 stundas apstrādātu paraugu šķērsgriezuma SEM mikrofotogrāfijas

SiC slāņa augšana sākas uz poru sieniņu virsmas un turpinās sieniņas tilpuma virzienā uz SiC un C robežslāņa.

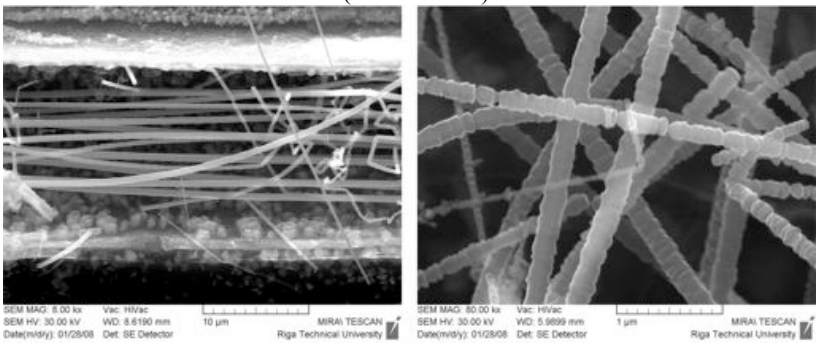
Apstrādājot paraugus 2 stundas 1600 ^{o}C temperatūrā, poru sieniņās esošais ogleklis nav pilnīgi izreaģējis. Apstrādājot paraugus 4 stundas praktiski viss ogleklis ir izreaģējis, tikai dažās vietās ir atrodami nelieli pilnībā neizreaģējuši apgabali (skat. 15. att.).



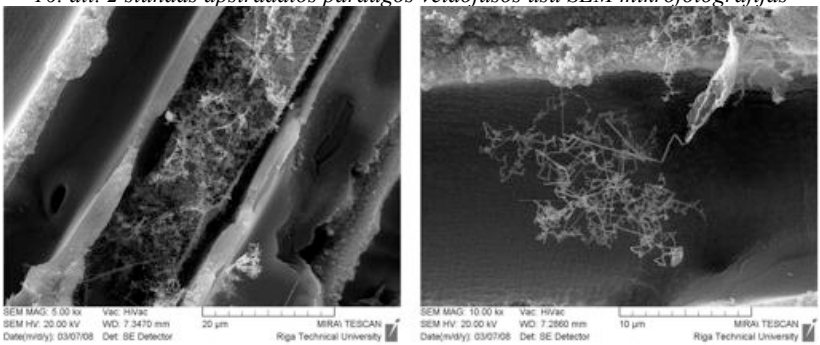
15. att. Pie 1600 ^{o}C a) 2 un b) 4 stundas apstrādāts paraugs

Izmērot 2 un 4 stundu laikā izveidojušā slāņa biezumu nosaka vidējo SiC slāņa biezuma atkarību no laika. Palielinoties laikam, samazinās sieniņas augšanas ātrums, kas ir izskaidrojams ar to, ka palielinās slāņa biezums līdz ar to arī palielinās reakcijas izejvielu un produktu pārvietošanās laiks. Eksperimentāli iegūtais rezultāts ≈ 0,7-0,8 μm/h ir vairākkārt mazāks par literatūrā norādītajiem 80 μm/h SiC keramikas ieguvē izmantojot piesūcināšanu ar izkausētu Si, bet lielāks par teorētiski aprēķinātajiem 0,3 μm/h, kad reakcijas produktiem būtu jādifundē cauri SiC tilpumam. Faktu, ka mūsu gadījumā augšanas ātrums ir lielāks par teorētiski aprēķināto var izskaidrot ar to, ka veidojoties SiC slānim tas ir porains un reakcijas izejvielu un gala produktu pārvietošanās caur to notiek ātrāk.

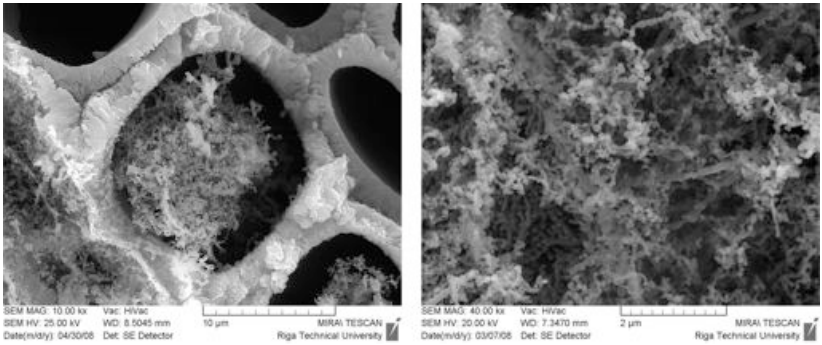
Apstrādājot paraugus 1600 ^{o}C temperatūrā, kā blakus produkti porainajai SiC keramikai iegūstamas SiC ūsas. Palielinoties apstrādes laikam, mainās iegūstamo ūsu forma un sazarojums. Apstrādājot paraugus 2 stundas galvenokārt iegūst stieņveida ūsas ar diametriem no 200 nm līdz 600 nm un vairāku simtu μm garumā (skat. 16. att.). Apstrādājot paraugus 4 stundas galvenokārt iegūst sazarotas ūsas ar diametriem no 200 nm līdz 400 nm (skat. 17. att.). Apstrādājot paraugus 8 stundas galvenokārt iegūst ļoti sazarotas ūsas ar diametriem no 150 nm līdz 400 nm un trīsdimensionālu tīklveida struktūru (skat. 18. att.).



16. att. 2 stundas apstrādātos paraugos veidojušos ūsu SEM mikrofotogrāfijas

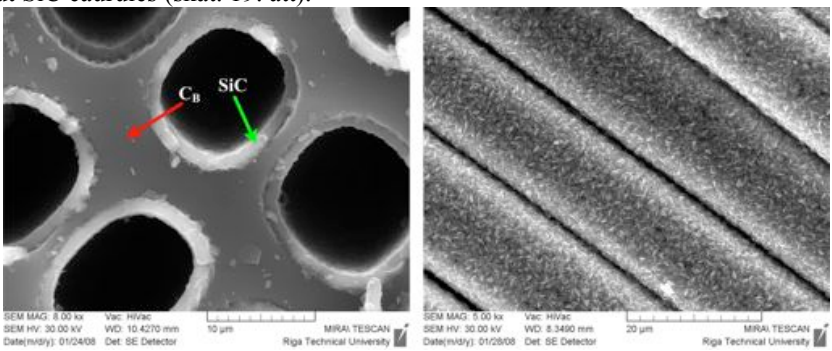


17. att. 4 stundas apstrādātos paraugos veidojušos ūsu SEM mikrofotogrāfijas



18. att. 8 stundas apstrādātos paraugos veidojušos ūsu SEM mikrofotogrāfijas

SiC sintēzei izmantojot paraugus, kuru koeficientu K vērtības ir no 0,3 līdz 0,4 var iegūt SiC/C_B kompozītmateriālu. Vēlāk, oksidējot paraugos atlikušo C_B, var iegūt SiC caurules (skat. 19. att).



19. att. 4 stundas apstrādātos paraugos veidojušās SiC cauruļu SEM mikrofotogrāfijas

Izmantojot paraugus ar lielāku koeficienta K vērtību var iegūt caurules ar biezākām sienām un otrādi.

Eksperimentālās daļas kopsavilkums

Izvērtējot literatūras datus, ir pamats secināt, ka koksnes paraugu piesūcināšanai ar SiO_2 solu, pielietojot sola-gēla metodi, pēc 4 piesūcināšanas cikliem paraugos ievadīts tikai 45% no SiC sintēzei nepieciešamā SiO_2 daudzuma. Līdz ar to, lai nodrošinātu pietiekamu SiO_2 daudzumu, ir jāveic līdz pat 9 piesūcināšanas cikliem. Izmantojot šo tehnoloģiju konstatēts, ka paraugu piesūcināšanas efektivitāte tiek nodrošināta tikai 50% apmērā, turklāt zemā piesūcināšanas efektivitātes pakāpe rada SiO_2 gradienta veidošanos paraugu tilpumā. Literatūrā izanalizēta arī informācija par spiediena un piesūcināšanas cikla ilguma ietekmi uz koksnes piesūcināšanas procesu. Konstatēts, ka piesūcinot koksni, izmantojot vakuumu un spiedienu, kad maksimālais absolūtais spiediens ir 15 bar un viena piesūcināšanas cikla laiks – no 4

līdz 9 stundām, šāda tehnoloģija vērtējama kā laika ietilpīga, kā arī tā nenodrošina nepieciešamā SiO_2 daudzuma ievadīšanu pilnīgai SiC sintēzei.

Pamatojoties uz literatūras apskata analīzi, promocijas darba aktualitāte par tematu „Porainas silīcija karbīda keramikas ieguve uz priedes koksnes bāzes" pamatota ar efektīvas piesūcināšanas tehnoloģijas izstrādi.

Darba rezultātā izstrādāta racionāla paaugstinātas efektivitātes tehnoloģija priedes koksnes piesūcināšanai ar SiO_2 solu, izmantojot sola-gēla metodi. Darbā izstrādātai tehnoloģijai, salīdzinot ar izvērtētajiem literatūras datiem, ir sekojošas priekšrocības:

- SiC sintēzei nepieciešamo SiO_2 daudzumu paraugos iespējams ievadīt, pielietojot tikai 3 piesūcināšanas ciklus;
- tiek novērsta SiO_2 gradienta veidošanās paraugu tilpumā;
- izmantojot izostatisko presēšanu, pārbaudīta paraugu piesūcināšana līdz 1243 bar absolūtajam piesūcināšanas spiedienam un eksperimentāli konstatēts, ka piesūcināšanas procesa optimālais nepieciešamais absolūtais spiediens ir lielāks vai vienāds ar 311 bar;
- pieļauj samazināt piesūcināšanas cikla laiku līdz 40 minūtēm;
- ļauj sasniegt piesūcināšanas efektivitātes pakāpi līdz 95% neekstrahētai un līdz 105% ekstrahētai priedes koksnei;

Darbā novērtēta SiO_2 sola-gēla šķīduma un SiO_2 gēla mijiedarbība ar koksni piesūcināšanas un pirolīzes procesu laikā. Pirmo reizi šie pētījumi veikti izmantojot XRD, FT-IR, DTA un analītisko pirolīzi. Pielietojot SEM un EDS, pētīts SiO_2 sadalījums un relatīvā Si koncentrācija piesūcinātu un pirolizētu paraugu porās un poru sieniņās.

Promocijas darbā:

- aprēķinot teorētiskās koeficientu K vērtības, pirmo reizi tiek ņemts vērā fakts, ka ogle nesastāv 100 % no oglekļa, bet tajā ir aptuveni 85 % oglekļa. Iepriekšējos pētījumos netika ņemts vērā, ka oglē oglekļa masas daļa ir mazāka par 100%;
- atrastais optimālais SiC sintēzes temperatūras režīms sakrīt ar literatūrā aprakstīto 4 stundu izturēšanu pie 1600 ^{o}C;
- izstrādātā tehnoloģija ļauj iegūt keramiku, kuras pamatā ir α-SiC augsttemperatūras kristāliskās modifikācijas;
- līdzīgi kā aprakstīts literatūrā, arī darbā aprakstītajā SiC sintēzes tehnoloģijā papildus porainai SiC veidojas SiC ūsas. Darbā pirmo reizi pētīta un aprakstīta SiC ūsu morfoloģijas atkarība no izmantotā temperatūras režīma.

SECINĀJUMI

1. Izstrādāta efektīva koksnes piesūcināšanas tehnoloģija porainas, ar koksnes mikrostruktūru raksturīgas SiC keramikas ieguvei, kā izejmateriālus izmantojot priedes koksni un tetraetilortosilikātu (TEOS).

2. Izstrādāta optimizēta koksnes piesūcināšanas efektivitātes (PE, %) aprēķināšanas metodika un piesūcināšanas tehnoloģija, kas nodrošina piesūcināšanas efektivitātes pakāpi līdz pat 95 % neekstrahētiem un līdz 105 % ekstrahētiem priedes koksnes paraugiem;

3. Izvērtēta tehnoloģisko parametru ietekme uz piesūcināšanas procesa kvalitāti, kā rezultātā:
   - izstrādāts optimāls piesūcināšanas procesa režīms, kurā relatīvi īsos laika ciklos (40 minūtēs), koksnē ievada nepieciešamo SiO_2 daudzumu, lai nodrošinātu priedes kokoglē esošā oglekļa pilnīgu izmantošanu SiC sintēzei;
   - pētot piesūcināšanā izmantotā absolūtā spiediena ietekmi uz piesūcināšanas efektivitāti, ņemot vērā koeficienta K (raksturo nepieciešamā izžāvētā SiO_2 gēla masas attiecību pret koksnes paraugu masu) vērtības, konstatēts, ka trīs reizes piesūcinātiem paraugiem pilnīga kokoglē esošā oglekļa izmantošana SiC sintēzes procesā notiks paraugos, kuru piesūcināšanā izmantotais absolūtais spiediens ir $\geq$ 311 bar;
   - eksperimentāli noskaidrotie optimālie apstākļi SiC sintēzei argona vidē ir 1600 ^{o}C ar 4 stundu izturēšanas laiku pie maksimālās temperatūras.

4. SiC keramikas ieguves tehnoloģiskā procesa stadiju un gala produkta īpašību, struktūras un fāzu pētījumi apliecina, ka:
   - piesūcināšanas un pirolīzes laikā starp SiO_2 gēlu un koksni nenotiek ķīmiskas reakcijas, novērojama maznozīmīga SiO_2 sola skābās vides izraisīta celulozes un hemicelulozes hidrolīze piesūcināšanas procesa laikā;
   - SiO_2 gēla ietekme uz paraugu sarukumu pirolīzes laikā nenoved pie plaisu veidošanās poru sieniņās;
   - piesūcināšanas laikā SiO_2 tiek ievadīts ne tikai koksnes porās, bet arī poru sieniņās, kur Si relatīvā koncentrācija ir aptuveni 10 reizes zemāka nekā porās esošajā SiO_2;
   - SiC sintēzes procesā 1600 ^{o}C temperatūrā ar izturēšanas laiku no 2 līdz 8 stundām mainās iegūstamās SiC keramikas polimorfo modifikāciju kompozīcija;
   - izmantojot izstrādāto tehnoloģiju, kā blakusprodukti SiC keramikas struktūrā iegūstamas SiC ūsas un caurules.

5. Izstrādātās porainas SiC keramikas ieguves tehnoloģijas priekšrocības ir efektīvi un relatīvi īsi SiO_2 ievadīšanas cikli pie istabas temperatūras, kā arī, izmantojot SiC sintēzes parametru maiņu, iespēja variēt ar iegūtā gala produkta kristalogrāfisko sastāvu.