

Mikko Toivonen

ALUMIINIOKSIDIN PLASTISUUSMEKA- NISMIT JA TAVAT SITKEYDEN PARAN- TAMISESSA

Kandidaatintyö
Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta
Huhtikuu 2025

TIIVISTELMÄ

Mikko Toivonen: Alumiinioksidin plastisuusmekanismit ja tavat sitkeyden parantamisessa,
Plasticity mechanisms of aluminum oxide and applications in enhancing ductility
Kandidaatintyö
Tampereen yliopisto
Materiaalitekniikan tutkinto-ohjelma
Huhtikuu 2025

Keraamit tarjoavat monia hyödyllisiä ominaisuuksia eri sovelluskohteisiin, mutta niiden mekaaninen hauraus erityisesti huoneenlämpötilassa rajoittaa niiden käyttömahdollisuuksia. Siksi yksi keraamitutkimuksen pitkäaikainen tutkimuslinja on ollut keraamien sitkeyden parantaminen huoneenlämpötilassa. Tutkituista keraameista alumiinioksidi on osoittautunut lupaavaksi keraamimateriaaliksi, jonka sitkeyttä voidaan parantaa huomattavasti. Työn tarkoituksena on tarkastella alumiinioksidin plastisuusmekanismeja kolmella eri lämpötila-alueella: korkeassa, huoneenlämpötilassa ja alhaisessa. Tämän lisäksi tarkastellaan erilaisia tapoja alumiinioksidin sitkeyden kasvattamiseksi. Samalla arvioidaan käsiteltyjen tapojen soveltuvuutta eri lämpötila-alueilla.

Huoneenlämpötilassa alumiinioksidin mekaaninen käyttäytyminen on haurasta. Hauraus johtuu dislokaatioliikkeiden vaikeudesta kulkea alumiinioksidin mikrorakenteessa. Koska dislokaatioliike ei pysty sitomaan energiaa, alumiinioksidin rakenteessa olevat virheet määrittävät sen lujuuden. Tilastollinen murtumismekaniikka on keskeistä tällä lämpötila-alueella. Korkean lämpötilan alueella alumiinioksidin plastisuus tapahtuu virumisen välityksellä. Alumiinioksidissa vallitseva virumismekanismi riippuu jännitystasosta ja homologisesta lämpötilasta, joiden yhdistelmävaikutusta havainnollistetaan raekokoriippuvien muodonmuutostarkkojen avulla. Virumismekanismit ovat diffuusio- ja dislokaatiovirumista. Lopullinen virumismurtuma taas tapahtuu raerajaliukumisen välityksellä. Alhaisissa lämpötiloissa alumiinioksidin mekaaninen käyttäytyminen on huoneenlämpötila-alueen tapaan haurasta, mutta tällä lämpötila-alueella mekaaniset ominaisuudet parantuivat huoneenlämpötila-alueeseen verrattuna. Mekaanisten ominaisuuksien parantuminen johtui rakenteen lämpökutistumisesta: ionit lähentyivät toisiaan lyhentäen sidospituutta ja kasvattivat elastista moduulia.

Alumiinioksidin sitkeyttämistavoista tarkastelun kohteeksi valittiin: ZTA, amorfinen alumiinioksidi ja kermetti. ZTA:ssa sitkeyttäminen perustuu zirkoniumoksidin faasimuutokseen kuormitustilanteessa. ZTA soveltuu käytettäväksi kaikilla lämpötila-alueilla. Amorfinen alumiinioksidi on lasimaisen rakenteen omaava alumiinioksidi, joka nykyisen tutkimuksen mukaan myötäää huoneenlämpötilassa hauraan murtuman sijasta. Tutkitut kappaleet ovat kuitenkin vielä nanokoossa. Myötätäminen perustuu sidosvaihdosmekanismiin. Amorfinen alumiinioksidi soveltuu parhaiten huoneenlämpötilaan ja huonoiten korkeisiin lämpötiloihin viskoelastisen käyttäytymisen vuoksi. Alhaisiin lämpötiloihin amorfinen alumiinioksidi soveltuu muiden lasitutkimusten perusteella. Kermetin mekaanisten ominaisuuksien parantuminen perustuu metallipartikkelien plastiseen muodonmuutokseen. Tarkastelussa oli rautapartikkeleja sisältävä kermetti. Mekaanisten ominaisuuksien parantumiseen vaikuttaa metallipartikkelien koko, tilavuusosuus ja sitoutuminen keraamimatriisiin. Kermetti soveltuu käytettäväksi huoneenlämpötilaan, mutta alhaisissa lämpötiloissa käyttöä rajoittaa raudan sitkeä-hauras muutos ja korkeissa lämpötiloissa raudan alempi sulamispiste ja hapettuminen.

Amorfinen alumiinioksidi vaatii vielä paljon lisätutkimusta mekaanisen käyttäytymisen ja valmistustekniikan osalta, jotta sitä voidaan hyödyntää suuremmissa kappalekoissa. Samoin kermettien kohdalla tarvitaan lisää tutkimusta homogeenisemmän mikrorakenteen saavuttamiseksi.

Avainsanat: Alumiinioksidi, keraamit, plastisuusmekanismit, sitkeys, lujittaminen

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck –ohjelmalla.

TEKOÄLYN KÄYTTÖ OPINNÄYTTEESSÄ

Opinnäytteessäni on käytetty tekoälysovelluksia:

- Ei
- Kyllä

Opinnäytteessäni käytetyt tekoälytyökalut ja niiden käyttötarkoitukset on kuvailtu alla:

Scopus AI: Hyödynnetty tiedonhankinnassa Scopus AI-työkalua, joka mahdollisti laajat ja paremmat haut tieteellisestä aineistosta useampien hakusanayhdistelmien kautta.

Olen tietoinen siitä, että olen täysin vastuussa koko opinnäytteeni sisällöstä, mukaan lukien osat, joissa on hyödynnetty tekoälyä, ja hyväksyn vastuun mahdollisista eettisten ohjeiden rikkomuksista.

ALKUSANAT

Haluan kiittää perhettäni ja ystäviäni tuesta kirjoitusprosessin aikana. Erityisesti haluan kiittää ohjaajani Juha Nykästä siitä, että hän pysyi matkassa mukana ja auttoi minua ratkaisemaan kirjoitusprosessin aikana ilmenneitä ongelmia.

Tampereella, 17.4.2025

Mikko Toivonen

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO	1
2. ALUMIINIOKSIDIN PLASTISUUSMEKANISMIT ERI LÄMPÖTILA-ALUEILLA.....	2
2.1 Plastisuus huoneenlämpötilassa.....	2
2.2 Plastisuus korkeissa lämpötiloissa.....	9
2.3 Plastisuus alhaisissa lämpötiloissa	14
3. ALUMIINIOKSIDIN MEKAANISTEN OMINAISUUKSIEN PARANTAMINEN	17
3.1 Zirkoniumoksidilla vahvistettu alumiinioksidi (ZTA)	17
3.2 Amorfinen alumiinioksidi	20
3.3 Kermetti	23
4. YHTEENVETO.....	27
LÄHTEET	29

LYHENTEET JA MERKINNÄT

Frenkel-virhe	Hilavirhe, jossa kationi tai anioni siirtyy välisijaan
Schottky-virhe	Hilavirhe, jossa kationi-anioni pari puuttuu hilasta
ZTA	Zirkoniumoksidilla vahvistettu alumiinioksidi
LNG	Nesteytetty maakaasu
α -Al ₂ O ₃	Alfa-alumiinioksidi, alumiinioksidin yleisin ki- demuoto
a -Al ₂ O ₃	Amorfinen alumiinioksidi
Kermetti	Metallin ja keraamin komposiitti

1. JOHDANTO

Maailmassa on jatkuva tarve ominaisuuksiltaan paremmille materiaaleille eri sovelluskohteisiin. Erilaisten laitteiden ja koneiden komponenteilta vaaditaan esimerkiksi entistä suurempia kulumiskestävyksiä ja käyttölämpötiloja. Tämän tarpeen täyttämiseksi tehdään jatkuvasti tutkimustyötä useiden materiaalien parissa.

Materiaaleista erityisesti keraameilla on todettu olevan erinomaisia ominaisuuksia monia eri sovelluksia ajatellen. Keraamien hyviin ominaisuuksiin kuuluvat korkea jäykkyys ja kovuus, matala termien ja sähköinen johtavuus, korkea sulamispiste sekä termien stabiilius ja kemiallinen inerttiys. Keraamien heikkona puolena taas on niiden hauras käyttäytyminen huoneenlämpötilassa. Jos keraamien mekaaninen käyttäytyminen saataisiin muunnettua sitkeäksi yhä alhaisemmissa lämpötiloissa, keraamien hyödyntäminen voisi laajentua entistä useampiin teknisiin sovelluksiin ja tavallisiin kuluttajatuotteisiin. [1]

Eryteisesti tämän vuoksi yksi keraamitutkimuksen pitkäaikainen osa-alue onkin ollut plastisuusmekanismien ymmärtäminen ja olemassa olevien lujittamistekniikoiden parantaminen. Tutkittujen keraamien joukosta lupaavaksi materiaaliksi on tunnistettu alumiinioksidi (Al_2O_3). Alumiinioksidi on yksi käytetyimmistä ja tuotetuimmista keraamijauheista, joten alumiinioksidien keskeisten ominaisuuksien parannukset tuottaisivat nopeasti laajaa vaikutusta alumiinioksidipohjaisten keraamien hyödyntämisessä.

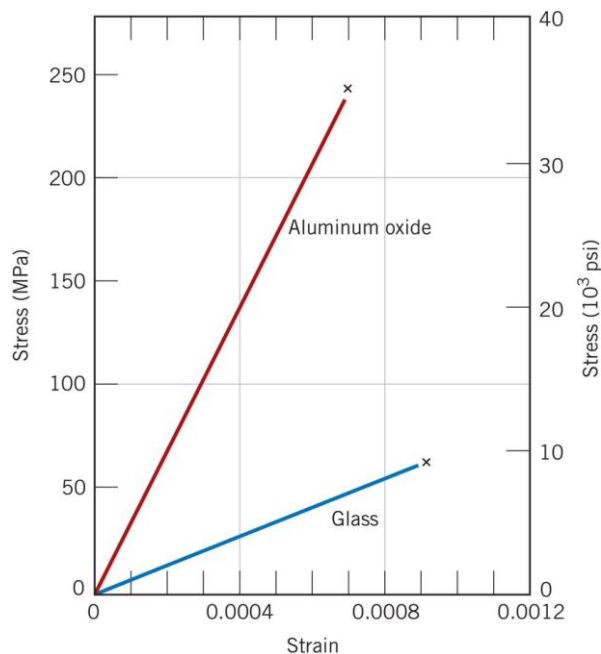
Tämän työn tarkoituksena on tarkastella alumiinioksidin plastisuusmekanismeja teoreettisesti kolmella eri lämpötila-alueella: korkeassa, huoneenlämpötilassa ja alhaisessa. Plastisuusmekanismien käsittelyn jälkeen tarkastellaan kolmea erilaista tapaa parantaa alumiinioksidin sitkeyttä. Samalla arvioidaan erilaisten tapojen soveltuvuutta käsitellyille lämpötila-alueille.

2. ALUMIINIOKSIDIN PLASTISUUSMEKANISMIT ERI LÄMPÖTILA-ALUEILLA

Eri materiaaleista valmistetut komponentit ja laitteet kokevat erityyppistä kuormitusta erilaisissa käyttö- ja toimintaolosuhteissa. Täten muodonmuutosta aiheuttavat prosessit vaihtelevat huomattavasti kuormitustavan ja olosuhteiden mukaan. Kuormitus voi olla vetoa, puristusta, leikkausta tai näiden yhdistelmiä vaihtelevilla kuormitusnopeuksilla. Lisäksi vallitsevista olosuhdeparametreista erityisesti lämpötilalla on huomattava vaikutus muodonmuutokseen.

2.1 Plastisuus huoneenlämpötilassa

Materiaalitieteessä plastisuus viittaa pysyvään muodonmuutokseen kappaleen koossa ja muodossa, jonka kappaleet kokevat tietyn jännitysarvon ylityksen jälkeen. Plastisuuden kynnyksarvo eli myötöjännitys eroaa materiaaleittain. Lähellä huoneenlämpötilaa keraamit eivät koe pysyvää muodonmuutosta, vaan murtuvat hauraasti lähes välittömästi ylitettyään elastisen muodonmuutosalueen [2, s. 282]. Pellegin [2, s. 626] mukaan Griffithin [3] tutkiessa epäsuhtaa teoreettisten ja kokeellisten murtumaan johtavien jännitystulosten välillä Griffith päätteli tämän poikkeaman johtuvan materiaalin rakenteessa olevista virheistä. Griffithin kokeiden tulokset selittävät hyvin hauraiden materiaalien murtumiskäyttäytymistä. Kuvassa 1 esitetään alumiinioksidin ja lasin taivutuskokeiden tuloksia.



Kuva 1. Kahden hauraan materiaalin jännitys-venymäkuvaaja huomioiden materiaalien murtuman [4, s.465].

Kuvassa 1 havaitaan alumiinioksidin sekä lasin murtuminen elastisen muodonmuutosalueen jälkeen. Alumiinioksidin taivutuslujuus on lasia suurempi, mutta lasin murtovenymä on alumiinioksidia suurempi. Arvot riippuvat keraamien rakenteellisista ominaisuuksista, joita käsitellään tarkemmin.

Koska lähellä huoneenlämpötilaa olevissa lämpötiloissa keraamien mekaaninen käyttäytyminen on haurasta, murtumismekaniikan ymmärtäminen erityisesti tällä lämpötila-alueella on tärkeää keraamien käyttökohteita ajatellen. Keraamien kohdalla murtumismekaniikka perustuu niiden rakenteeseen valmistusvaiheessa syntyneiden virheiden kasvamiseen kriittisiin mittoihin.

Griffithin teorian mukaan säröjen reunojen kaarevuus toimii jännityksen kasvattajana, jolloin särö kasvaa kärjestä kokoa. Keraamin sisäisen jännityksen kasvamisen takia murtuma voi syntyä alhaisilla ulkoisilla jännityksillä. Griffith lisäsi teoriaansa energiavaatimuksen: särön muodostuminen vaatii tarpeeksi energiaa kahden uuden pinnan muodostamiseksi. Energia saadaan ulkoisesta jännityksestä. [2, s. 626–629] Keraamien murtositkeys on jännityksen kasvamisen takia alhainen. Murtositkeyttä voidaan yleisesti kuvata yhtälöllä

$$K_I = Y\sigma\sqrt{c}, \quad (1)$$

jossa K_I on ensimmäisen murtumismoodin murtositkeys, Y on yksikötön särömuotoparametri, σ on murtojännitys ja c särökoko [5, s. 79]. Ensimmäinen murtumismoodi on olennaisin tapaus kuvaamaan keraamien murtumiskäyttäytymistä. Kun särökoko kasvaa kriittisiin mittoihin eli yhtälöstä 1 määritetyn arvon yli, murtuma tapahtuu. Alumiinioksidin eri puhtausasteiden murtositkeyksiä on esitettyinä taulukossa 1.

Taulukko 1. Eri puhtausasteisten kaupallisten alumiinioksidien murtositkeydet [6].

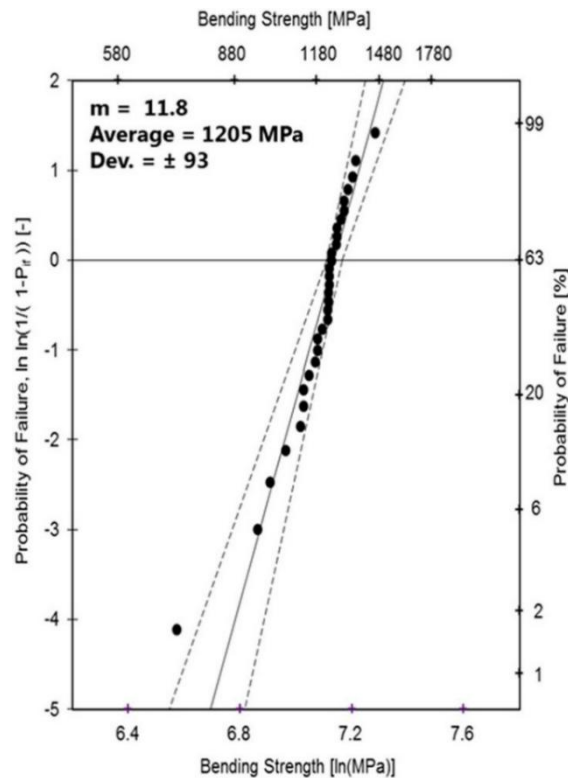
Puhtausaste	74 %	95 %	96 %	98 %
K_{Ic} (MPa \sqrt{m})	2–5	3–4	4–5	4–5

Taulukossa 1 esitettyjen arvojen perusteella voidaan havaita, että puhtausasteen kasvaessa myös murtositkeys kasvaa. Arvoista voidaan havaita, että alhaisten puhtausasteiden alumiinioksidien murtositkeyden vaihteluväli on kuitenkin puhtaampia laatuja suurempaa.

Keraameissa olevat säröt vaihtelevat koon, muodon ja orientaation suhteen. Näistä koko on erityisesti merkittävin tekijä murtumisessa. Kokojakauma vaihtelee keraamikappaleesta toiseen, joten murtuman todennäköisyys riippuu keraamissa olevista virheistä, jotka ovat kriittisessä koossa tai lähellä kriittistä kokoa. [7] Tämän vuoksi keraamien kohdalla käytetään tilastollista murtumismekaniikkaa. Yksi käytetyimmistä menetelmistä on Weibullin jakauma. Murtumisen todennäköisyys Weibullin jakauman [8] mukaisesti esitettynä saadaan yhtälöstä

$$P_f = 1 - e^{-\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m}, \quad (2)$$

jossa P_f on murtumisen todennäköisyys, σ_0 on karakteristinen lujuus, σ on lujuus ilman alikriittistä särönkasvua ja m on Weibullin moduuli, joka kuvaa virheiden aiheuttamaa lujuuden jakaumaa. Jos Weibullin moduulin arvo on pieni, lujuuden jakauma on suurempaa kuin suuremmalla Weibullin moduulin arvolla. Karakteristinen lujuus σ_0 viittaa jännitustasoon, jossa 63,2 % keraameista murtuu. [8]



Kuva 2. Seostamattoman alumiinioksidin Weibullin jakauman luonnollinen logaritmissitys [9].

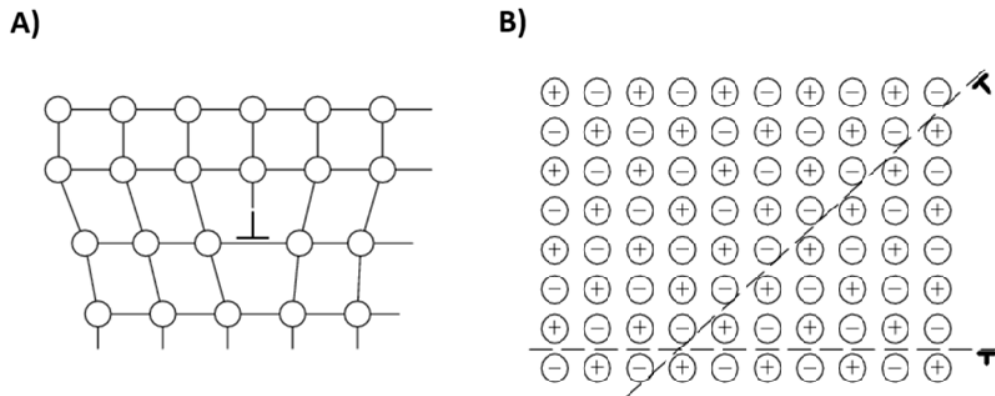
Kuva 2 esittää puhtaan alumiinioksidin Weibullin jakauman logaritmiesitysmuodossa. Esitysmuoto on yleisesti käytetty, koska Weibullin jakauman parametrit voidaan määrittää kuvaajasta helposti. Weibullin moduuli on suoran kulmakerroin ja karakteristinen lujuus vastaa pistettä, jossa y-akselin nollakohta leikkaa suoran. [5, s. 128] Tätä kohtaa havainnollistetaan kuvassa 2 vaakasuoralla viivalla.

Keraamien rakennevirheet voivat olla pistemäisiä, viivamaisia tai rajapintojen välisiä. Hilarakenteen tasolla keraamien pistevirheistä voidaan nostaa esille kaksi tyyppiä Frenkel- ja Schottky- virheet. Ensimmäinen kuvaa kationin tai anionin siirtymistä välisijaan, kun taas jälkimmäinen kuvaa kationi-anioni parin puuttumista rakenteesta. Molemmissa tapauksissa muodostuu vakanssi. [10] Keraamijauheiden puhtausaste vaikuttaa myös pistevirheiden olemassaoloon tuomalla suurempia epäpuhtausatomeja hilaan, jotka mahdollisesti vääristävät sitä.

Keraameissa esiintyvät dislokaatiot eli viivavirheet ovat samantyyppisiä kuin metalleissa ja niiden vaikutus on keskeistä korkean lämpötilan plastisuudessa. Rajapintojen väliset virheet tulevat taas oleellisiksi monikiteisissä materiaaleissa. Kaikki virhetyypit vaikuttavat keraamien muodonmuutokseen eikä niiden esiintymisiä voida poistaa täysin mikro-rakenteista.

Muilla sitkeillä materiaaleilla, kuten metalleilla plastinen myötäminen tuottaa muokkauslujittumista, joka vaikeuttaa plastisen muodonmuutoksen jatkumista. Dislokaatioiden vuorovaikutukset ja uusien dislokaatioiden syntyminen ovat muokkauslujittumisen taustalla myös alumiinioksideissa [11]. Murtuminen tulee luontevammaksi, kun plastisen muodonmuutoksen jatkamiseksi tarvittavat jännitystasot ovat murtumista suurempia.

Keraamien dislokaatioliike on rajoitetumpaa huoneenlämpötilassa, koska kovalenttiset ja ionisidokset ovat vahvoja sidoksia, joten niiden rikkomiseen tarvitaan suurempia jännityksiä. Samalla ionisessa rakenteessa kationien tai anionien samanmerkkiset sähköiset vuorovaikutukset hylkivät toisiaan hilassa edesauttaen murtuman tapahtumista, jos samanmerkkiset ionit liikkuvat lähelle toisiaan. [5, s. 358] Kuvassa 3 havainnollistetaan dislokaatioiden liikettä keraameille tyypillisissä hiloissa [12, s. 34]. Alumiinioksidilla on ioninen hilarakenne eli kuvan 3b mukainen rakenne.



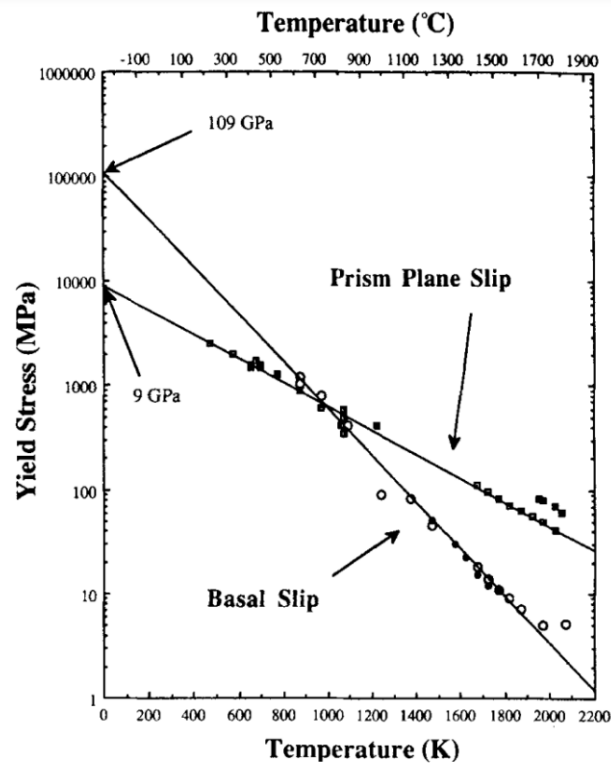
Kuva 3. Dislokaatioliikkeen eteneminen A) kovalenttisessa B) ionisessa hilarakenteessa, muokattu lähteestä [12, s. 34].

Plastisuuden alkaminen mikrorakenteen tasolla on geometrinen kysymys, jota kuvaa kriittinen leikkausjännitys. Montagne et al. [13] mukaan kriittinen leikkausjännitys [14] voidaan esittää yhtälöllä

$$\tau_{crss} = \sigma \cos \varphi \cos \lambda, \quad (3)$$

jossa φ on kuormitus suunnan ja liikutason normaalin välinen kulma, λ on kuormitus suunnan ja liukusuunnan välinen kulma ja σ on ulkoinen jännitys. Kosinitermejä nimitetään orientaatiotekijäksi. Yhtälön 3 mukaan dislokaatioliike alkaa siitä liukusysteemistä, jonka leikkausjännitys ylittää kriittisen leikkausjännityksen arvon. Koska vahvojen sidosten rikkominen vaatii suuria jännityksiä, primääri liukusysteemi on geometrisesti suotuisin eli systeemi, jonka orientaatiotekijän arvo on suurin.

Keraamien dislokaatioliikkeen vaikeuden ja sähköisen tasapainon säilyttämisen takia keraamien mahdollisten liukusysteemien lukumäärä on alhainen huoneenlämpötilassa. Kriittisellä leikkausjännityksellä on kuitenkin lämpötilariippuvuus, joten lämpötilan kasvaessa dislokaatioliike helpottuu. Alumiinioksidin liukusysteemejä on tutkittu safiirierilliskiteiden (Al_2O_3) avulla. Kokeiden perusteella on havaittu korotetuissa lämpötiloissa kolme liukusysteemiä, joista myötäminen alkaa ensimmäisenä. [15] Havaituista liukusysteemeistä merkittävimmät ovat basaaliliukusysteemi $(0001) \frac{1}{3} \langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$ ja prismaliukusysteemi $\{\bar{1}2\bar{1}0\} \{10\bar{1}0\}$ [16]. Näistä liukusysteemeistä kriittiset leikkausjännitykset ovat esitettyinä lämpötilan funktiona kuvassa 4.



Kuva 4. Safiirin myötämisen lämpötilariippuvuus kahdelle liukusysteemille [16].

Kuvassa 4 esitetyjen tulosten mukaan basaaliliukusysteemin myötäminen alkaa 1 800 kelvinissä noin 10 MPa:in ulkoisella jännityksellä. Lämpötilan laskiessa 1 000 kelviniin myötäminen vaatii jo 1 000 MPa:in ulkoisen jännityksen. Monikiteisten keraamien kohdalla käytettävissä tulee olla 5 itsenäistä liukusysteemiä plastisuuden aikaansaamiseksi ja kiteiden välisten rajapintojen yhteneväisyyksien säilyttämiseksi [5, s. 363]. Koska alumiinioksidin mekaaninen käyttäytyminen on haurasta, edellä mainittu ehto ei täyty. Alumiinioksidin kohdalla itsenäisiä liukusysteemejä ei siis ole tarpeeksi käytettävissä huoneenlämpötilassa.

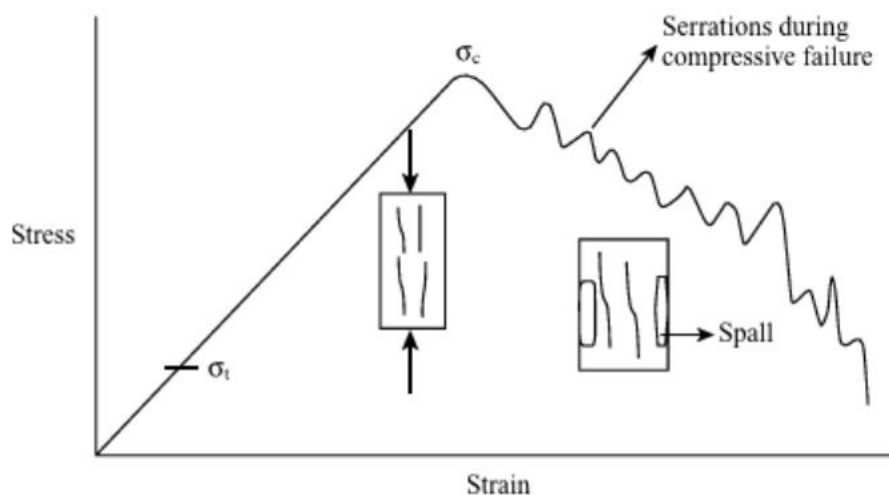
Alumiinioksidissa liukusysteemiehto toteutuu teoriassa vasta korkeassa lämpötilassa ja matalalla kuormitusnopeudella, mutta käytännössä tälläkään alueella dislokaatiopohjaista sitkeyttä ei synny kahdesta syystä. Ensimmäiseksi alumiinioksidin murtolujuuden tulisi olla tarpeeksi suuri, jotta alumiinioksidi ei murru. Toiseksi teorian mukaisella alueella lisääntynyt lämpöenergia käynnistää muita korkean lämpötilan plastisuusmekanismeja. [5, s. 365] Korkean lämpötilan plastisuusmekanismeja käsitellään myöhemmin.

Lämpöenergian lisääntymisen lisäksi dislokaatioliikkeeseen vaikuttaa raekoko. Keraamijauheiden pienen partikkelikoon ymmärretään parantavan sintrausvaihetta, jolloin keraa-

miin syntyy vähemmän ja pienempiä virheitä. Hienorakeisten alumiinioksidien murtositkeyden riippuvuutta raakoosta on tutkittu ja raekoon pienentyessä noin 100 μm :iin saavutetaan murtositkeyden huippuarvo. Murtositkeys on raakoosta riippumatonta 10 μm :ä pienemmillä raakoilla. [17]

Dislokaatioiden edetessä rakeissa ne kohtaavat lopulta raerajoja. Dislokaatioiden kerääntyminen raerajoille monikiteisessä keraamissa ymmärretään liikettä rajoittavana esteenä Hall–Petch yhteyden mukaisesti. Yhteyden mukaan raekoon pienentyessä myötämiseen tarvittava jännitys kasvaa. Pienemmän raekoon takia keraameissa on enemmän raerajoja, joihin dislokaatiot voivat kerääntyä. Raerajat ovat epäsäännöllisempiä kuin rakeet, joten dislokaatioiden eteneminen tiettyä liukusysteemiä pitkin ei ole välttämättä mahdollista enää uudessa rakeessa. [2, s. 334]

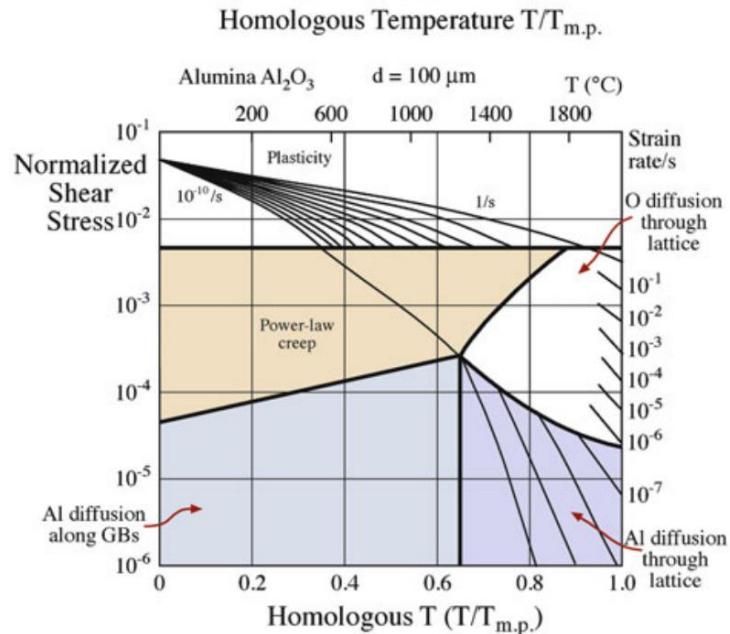
Keraamien puristuskäyttäytyminen eroaa vetokäyttäytymisestä: keraamit kestävät puristusta enemmän kuin vetoa. Kuvassa 5 havainnollistetaan keraamin puristuskäyttäytymistä. Puristuksessa rakenteessa olevat mikrosäröt kasvavat samansuuntaisesti puristussuuntaan vastaan. Puristuslujuuden arvon saavuttamisen jälkeen keraamista irtoaa palasia ja kappale murtuu lopullisesti. [12] Vetotilanteesta poiketen säröjen reunoilla ei tapahdu jännityksen kasvua. Tämän vuoksi alumiinioksidin puristuslujuus on korkea, esimerkiksi 98 % puhtausasteisen alumiinioksidin puristuslujuus on noin 2 200 MPa [6]. Teknisiä keraameja suunnitellaankin mieluummin puristuskuormituksen kuin vetokuormituksen alaisuuteen.



Kuva 5. Keraamin puristustilanteen jännitys-venymäkuvaaja [12, s. 28]

2.2 Plastisuus korkeissa lämpötiloissa

Viruminen on keskeinen plastisuusmekanismi korkean lämpötilan olosuhteissa vakiojännityksen alla. Virumismekanismit vaihtelevat lämpötila-alueen ja vallitsevan jännitystason suhteen. Alumiinioksidin virumismekanismeja voidaan tarkastella muodonmuutuskartan avulla, jota esitellään kuvassa 6.

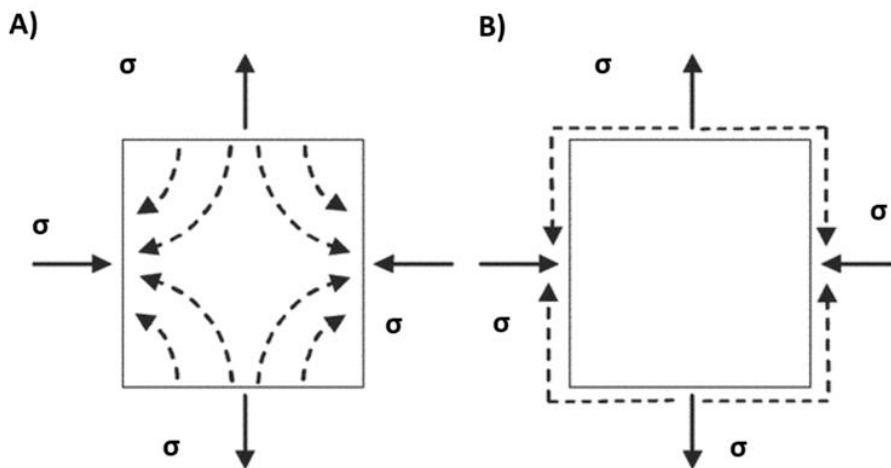


Kuva 6. Alumiinioksidin muodonmuutuskartta eri myötönopeuksilla huomioituna ($d=100 \mu\text{m}$) [18, s. 328].

Kuvassa 6 esitetystä muodonmuutuskartasta havaitaan neljä korostettua osa-alueita, jotka kuvastavat alumiinioksidissa vallitsevia virumismekanismeja. Muodonmuutuskartat ovat riippuvaisia raekoista, jolloin sama kartta ei välttämättä kuvaa samoja vallitsevia mekanismeja tietyllä lämpötilan ja jännityksen rajoittamalla alueella [5, s. 388]. Virumisessa keraamien kationit ja anionit voivatkin liikkua kahta eri reittiä pitkin. Reitteinä ovat hilat ja raerajat. Näitä diffuusioprosesseja kuvaavat Nabarro–Herring- ja Coble-viruminen. Virumista hallitsee hitaimmin liikkuva ioni nopeimmalla diffuusiopolulla [19].

Kuvassa 6 akseleina ovat homologinen lämpötila eli vallitseva lämpötila jaettuna sulamislämpötilalla ja normalisoitu leikkausjännitys. Kuvaan 6 on myös lisätty myötönopeuskäyrät. Kuvassa 6 matalilla leikkausjännityksillä korkeissa homologisissa lämpötiloissa mekanismina on alumiini-ionien diffuusio hilassa eli diffuusioviruminen. Taas matalammilla homologisilla lämpötiloilla alumiini-ionien diffuusio tapahtuu raerajojen (GB) mukaan.

NH-virumisessa keraamiin kohdistuvat veto- tai puristusjännitykset luovat leikkausjännityksen, jolloin hilavakanssit liikkuvat vetojännityksistä kohti puristusjännityksiä. Samalla alumiini-ionit liikkuvat vastakkaiseen suuntaan. Sen sijaan Coble-virumisessa ionien liike tapahtuu raerajoja pitkin. [5, s. 373–375] NH- ja Coble-viruminen voivat tapahtuvat todellisuudessa rinnakkain, mutta matalammissa lämpötiloissa Coble-viruminen on suositumpaa alhaisemman aktivaatioenergian vuoksi. Toisaalta Nabarro–Herring-viruminen on suositumpaa suuremmilla raekoilla. [5, s. 376] Kuvassa 7 havainnollistetaan mainittuja diffuusiovirumismekanismeja.



Kuva 7. Diffuusiovirumisen mekanismit A) Nabarro–Herring-viruminen ja B) Coble-viruminen, muokattu lähteestä [5 s. 375].

Kuvassa 7a esitetään Nabarro–Herring-viruminen rakeessa, jossa katkoviivat kuvaavat hilavakanssien liikettä kohti puristusjännityksiä. Samalla kuvassa 7b katkoviivat kulkevat rakeessa reunoja pitkin, jotka ovat monikiteisen keraamin mikrorakenteessa raerajoja. Kuva 7b esittääkin Coble-virumista.

Kuvassa 6 suuremmilla leikkausjännityksillä korkeammissa homologisissa lämpötiloissa happi-ionit diffuusioviruvat hilassa. Gopalan ja Chokshin [20] mukaan Cannon ja Coble [21] oletivat, että alumiinioksidin diffuusiovirumista hallitsee alumiini-ionien viruminen raerajoja pitkin. Kuitenkin hapen diffuusiomekanismit alumiinioksidissa ovat vielä tieteellisen keskustelun kohteena, koska kokeelliset tulokset eivät vastaa teoreettisten mallien arvioita aktivaatioenergiasta. Fielitz et al. [22] esittävät tutkimuksessaan Mg- ja Ti-seostettujen sekä seostamattomien erittäin puhtaiden alumiinioksidierilliskiteiden hapen diffuusion tuloksia. Vaikka alumiinioksidierilliskiteet ovatkin erittäin puhtaita, niissä on silti vielä epäpuhtauksia, jotka vaikuttavat tuloksiin aktivaatioenergiasta.

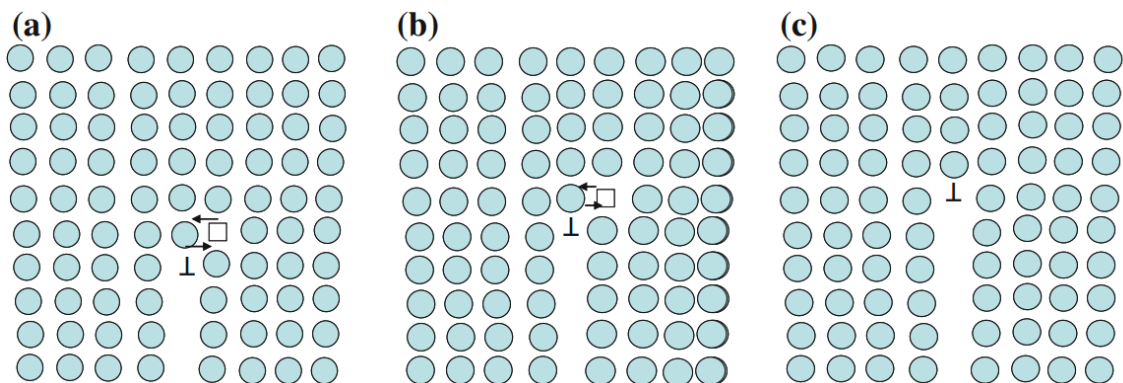
Keraamien viruminen [23] voidaan esittää yhtälön avulla

$$\dot{\epsilon} = A \frac{Gb}{kT} \left(\frac{b}{d}\right)^p \left(\frac{\sigma}{G}\right)^n D, \quad (4)$$

jossa A on vakio, D on diffuusiovakio, k on Boltzmannin vakio, G on leikkausmoduuli, T on lämpötila, b on Burgers-vektorin pituus, σ on jännitys, d on raekoko, p on raekokoeksponentti ja n on jännityseksponentti. Yhtälön 4 avulla kokeellista virumisdataa voidaan analysoida.

Virumisdatasta on havaittu, että keraamien jännityseksponenttien n arvot yleensä ke-
rääntyvät 5, 3 tai 1:n ympärille. Samalla 5:n sovitusta noudattavat keraamit ovat sitke-
ämpiä kuin muita sovituksia noudattavat keraamit. Alumiinioksidin jännityseksponentin
on havaittu noudattavan 3:n eksponenttisovitusta. Potenssilakiviruminen (Power-law
creep) kuvaa keraamissa vallitsevia virumismekanismeja, joiden on huomattu riippuvan
jännityseksponentista. [19] Alumiinioksidin tapauksessa potenssilakivirumisessa meka-
nismina on dislokaatioviruminen.

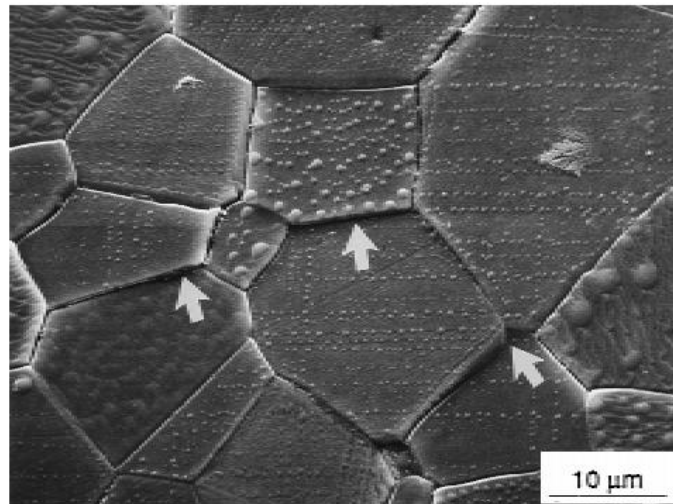
Korkeissa lämpötiloissa myötölujuutta alhaisemmillä jännityksillä viruminen tapahtuu dis-
lokaatioiden kiipeämisen avulla. Dislokaatioliike tapahtuu liukutasoilla, mutta dislokaa-
tion kohdatessa esteen, niin termisen energian avulla esimerkiksi raerajoilla olevat dis-
lokaatiokertymät kykenevät kiipeämään esteiden ohi mahdollistaen plastisen muodon-
muutoksen jatkumisen. Kiipeäminen tapahtuu vakanssidiffuusion avustamana. [2, s.
466] Dislokaatioiden etenemistä ja kiipeämistä esitetään skemaattisesti kuvassa 8.



Kuva 8. Dislokaation eteneminen ja kiipeäminen esitettynä kuvasarjana. Muokattu lähteestä [2, s. 211].

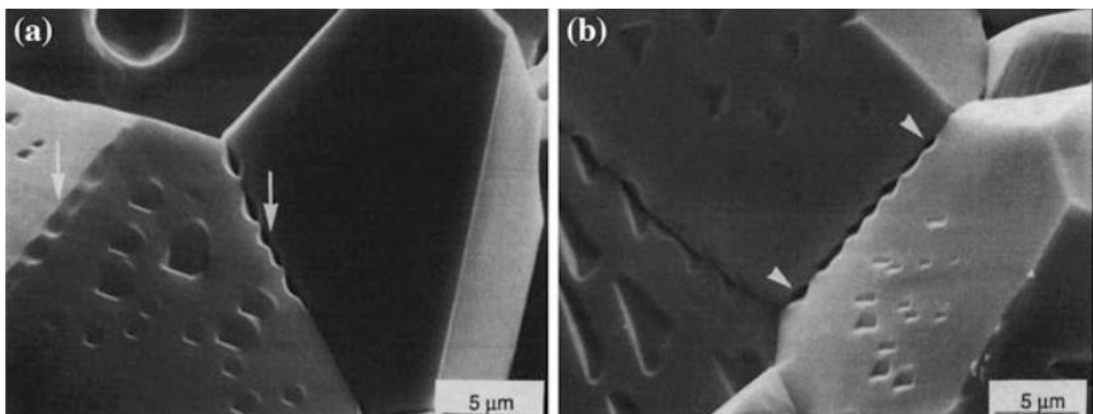
Dislokaatio kohtaa kuvassa 8a esteen, mutta lämpöenergian avustamana este siirtyy vakanssin paikalle, jolloin dislokaatio etenee esteen verran, kunnes kohtaa taas uuden esteen. Sama prosessi toistuu kuvassa 8b ja lopulta päättyy.

Raerajaliukuminen on tärkein virumismurtumaan johtava mekanismi. Erityisesti hienoraakeisten alumiinioksidien kohdalla virumismurtuman on havaittu tapahtuvan rakeiden liukumisen avustuksella (GBS) [25]. Kuvassa 10 ilmennetään raerajaliukumista monikiteisessä alumiinioksidissa.



Kuva 10. Rakeiden liukumista nuolien osoittamissa kohdissa [25].

Nuolet osoittavat havaittuja rakeiden päällekkäisyyksiä. Rakeiden liukumisesta on havaittu kahta eri muotoa eli Lifshitz- ja Rachinger-liukuminen. Lifshitz-liukumisessa rakeet venymät vetosuunnan mukaisesti ja raerajoja muodostaneet rakeet säilyvät samoina. Sen sijaan Rachinger-liukumisessa rakeet säilyttävät muotonsa, mutta raerajoja muodostaneet rakeet vaihtuvat. [19] Näiden kahden liukumistavan on havaittu muodostavan lopulta raerajoille kavitaatioita, joita havainnollistetaan Lucalox-keramiin (Al_2O_3) mikrorakenteessa kuvassa 11. Kun kavitaatiot kasvavat tarpeeksi suuriksi, keraami murtuu.



Kuva 11. Lucalox-keramiin mikrorakenteeseen muodostuneita mikro-onkaloita [2, s. 485].

2.3 Plastisuus alhaisissa lämpötiloissa

Alhaisilla lämpötiloilla viitataan tässä työssä 0 °C:sta aina kryogeenisiin lämpötiloihin asti. Vastaavasti kryogeeniset lämpötilat tarkoittavat lämpötiloja -150 °C:sta alkaen alhaisempiin lämpötiloihin päättyen absoluuttiseen nollapisteeseen. Kryogeniikka on tärkeässä roolissa esimerkiksi suprajohtavuudessa, avaruustekniikassa ja LNG:n varastoinnissa. [26] Kryogeniikan sovellusten kehittyessä ja niiden merkityksen kasvaessa tarvitaan myös enemmän ja parempia materiaaleja, jotka soveltuvat käytettäviksi näihin lämpötiloihin. Keraamit ovatkin yksi varteenotettava vaihtoehto.

Xie et al. [27] mukaan alhaisissa lämpötiloissa tehtyjen mekaanisten kokeiden perusteella alumiinioksidi osoittaa riippumattomuutta lämpötilasta taivutuslujuuden suhteen. Samalla alumiinioksidin murtositkeys kasvoi alhaisemmissa lämpötiloissa huoneenlämpötilan murtositkeyteen verrattuna. Kuitenkin mekaaninen käyttäytyminen oli haurasta ja samat tilastollisen murtumismekaniikan periaatteet vallitsevat kuin huoneenlämpötilassa. Taulukko 2 esittää 99 %:n puhtausasteisen alumiinioksidin taivutuslujuudet lämpötilan funktiona Weibullin parametrien kanssa.

Taulukko 2. 99 %:sti puhtaan alumiinioksidin taivutuslujuudet ja Weibullin jakauman parametrit eri lämpötiloissa [28].

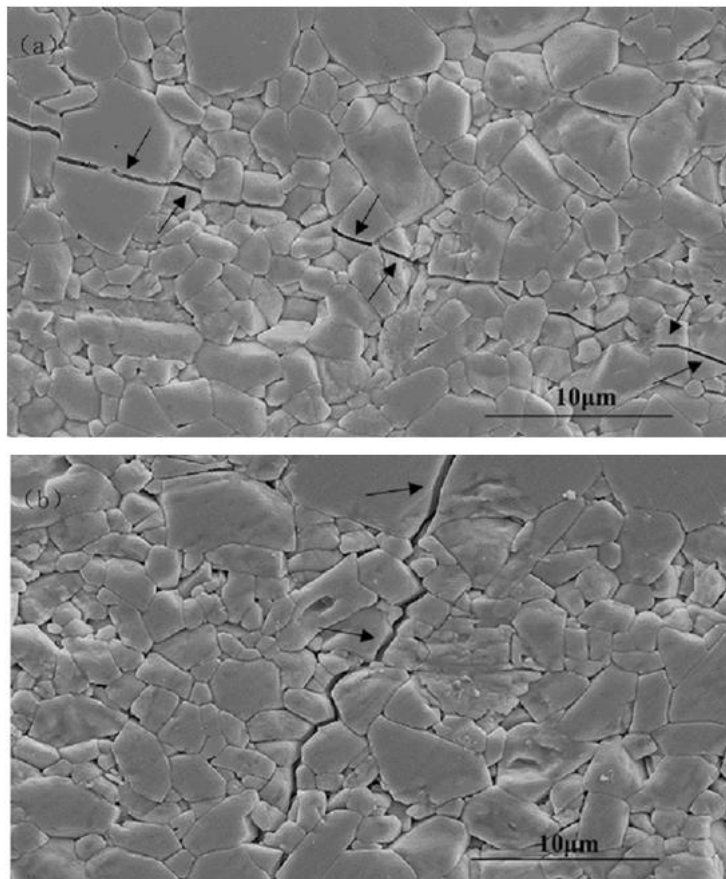
Lämpötila (K)	σ (MPa)	m	σ_0 (MPa)
298	347,97±23,36	17,67	358,24
195	422,44±22,77	20,08	433,63
77	400,86±21,60	21,76	410,59

Chen et al. [28] havaitsivat tutkimuksessaan taas, että kaikilla tutkituilla eri puhtausasteisilla alumiinioksideilla taivutuslujuudet sekä murtositkeydet olivat alhaisissa lämpötiloissa korkeampia kuin huoneenlämpötilassa. Esimerkiksi 99 %:sti puhtaan alumiinioksidin taivutuslujuus kasvaa noin 350 MPa:sta 298 kelvinissä noin 420 MPa:iin 195 kelvinissä. Samalla Weibullin jakauman parametriarvot parantuivat. Vielä alhaisemmassa lämpötilassa eli 77 Kelvinissä taivutuslujuus laskee noin 400 MPa:iin. Taivutuslujuus on kuitenkin korkeampi kuin 298 kelvinissä.

Vaikka alumiinioksidin taivutuslujuus parani lämpötilan laskiessa, muutos ei ollut absoluuttisesti suuri. Esimerkiksi aikaisemmin esitellyn kaupallisen 98 %:sti puhtaan alumiinioksidin taivutuslujuus on noin 393 MPa:ia huoneenlämpötilassa [6]. Keraamien mekaanisiin ominaisuuksiin vaikuttaakin paljon valmistusprosessi ja lähtöaineet.

Samassa tutkimuksessa 99 % ja 92 %:sti puhtaiden alumiinioksidien murtositkeydet parantuivat samalla tavalla kuin taivutuslujuudet taulukossa 2. Suurin murtositkeyden arvo saavutettiin 195 kelvinissä, jonka jälkeen 77 kelvinissä murtositkeys laski. Murtositkeydet olivat silti suurempia kuin huoneenlämpötilassa. Taas 85 % ja 75 %:sti puhtaiden alumiinioksidien murtositkeydet parantuivat vielä enemmän 77 kelvinissä.

Chen et al. [28] havaitsivat, että rakeen sisäisen murtumistavan osuus kasvoi kahden puhtaimman alumiinioksidin tapauksessa. Pintasäröt aiheutettiin Vickers-kokeilla, joista kriittiset säröt ydintyivät. He esittävätkin, että kriittisen särökoon muodostuminen voi olla helpompaa tätä reittiä pitkin, koska sitkeyttämismekanismi heikentyvät, jolloin ne eivät estä särönkasvua alumiinioksideissa yhtä hyvin. Kahden epäpuhtaimman näytteen murtumistapaa ei pystytty tarkastamaan, koska terminen etsaus tuhosi raerajoja näytteistä. Kuva 12 näyttää murtumisreittejä 99 %:sti puhtaassa alumiinioksidissa 77 ja 298 kelvinissä.



Kuva 12. 99 %:sti puhtaan alumiinioksidin SEM-murtumiskuvat (a) 77 ja (b) 298 kelvinissä [28].

Kuva 12a esittää murtumista kryogeenisessä lämpötilassa, jossa nuolien osoittama murtuman reitti kulkee suurilta osin rakeiden läpi, kun taas kuvassa 12b huoneenlämpötilassa tapahtunut murtuma kulkee lähes kokonaan raerajoja pitkin.

Xie et al. [27] havaitsivat myös tutkimuksessaan lasisen faasin negatiiviset vaikutukset murtositkeyteen. Samalla lasisella faasilla ei ollut vaikutusta taivutuslujuuteen. Chen et al. [28] havaitsivat taas taivutuslujuuden kasvun tietyillä lasifaasiasteilla alentuvissa lämpötiloissa. Myös murtositkeyden havaittiin kasvaneen kaikilla testatuilla alumiinioksidoilla. Chen et al. [28] esittävät syyksi sitä, että kiteisen faasin murtositkeyden kasvu oli korkeampaa kuin lasisen faasin murtositkeyden väheneminen. Siis kokonaisuudessaan nettovaikutus alemmissa lämpötiloissa murtositkeyteen oli positiivinen.

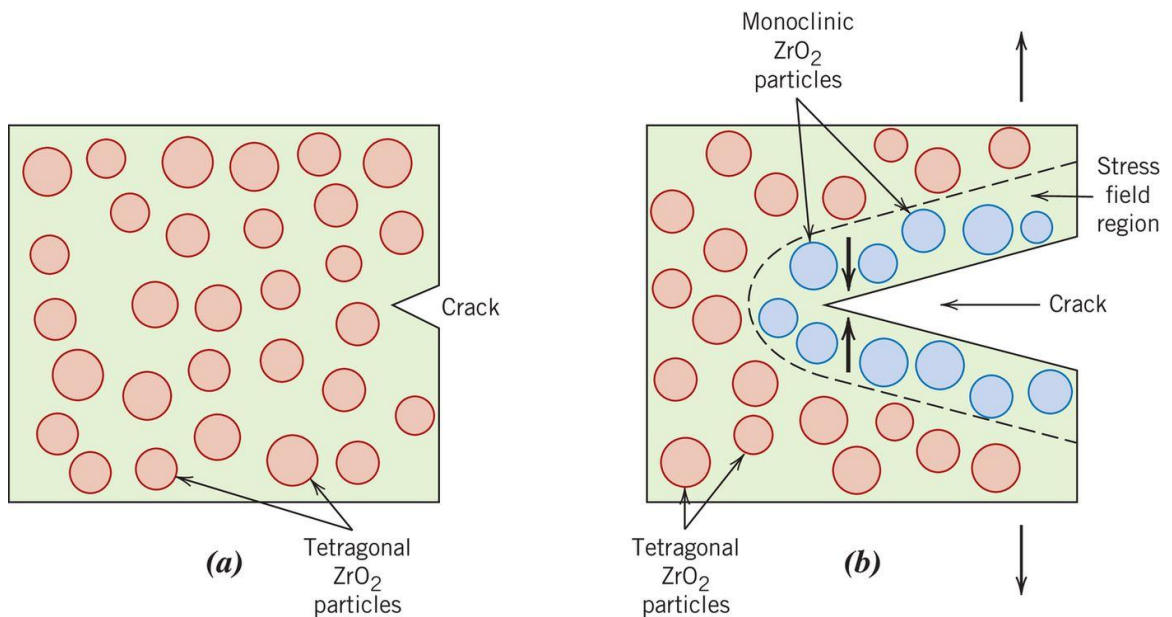
Chen et al. [28] mukaan lämpökutistuminen vaikuttaa alumiinioksidin sidosrakenteeseen poikkeuttamalla sidosten tasapainoasemat uuteen läheisempään tilanteeseen. Tämä johtaa vahvempiin ionisidoksiin. Vahvemmat ionisidokset kasvattavat elastista moduulia, jolloin ionisidosten rikkominen vaatii suurempia jännityksiä. Tutkimusten perusteella alumiinioksidi soveltuu mekaanisten ominaisuuksiensa kannalta käytettäväksi erilaisiin sovelluskohteisiin kryogeenisissä lämpötiloissa.

3. ALUMIINIOKSIDIN MEKAANISTEN OMINAISUUKSIEN PARANTAMINEN

Erilaisille keraameille, kuten alumiinioksidille on kehitetty useita erilaisia tapoja ehkäistä haurautta ja kasvattaa murtositkeyttä. Tavat pohjautuvat plastisuus- ja murtumismekanismien estämiseen ja rajoittamiseen. Tapojen soveltuvuus eri lämpötila-alueille voi vaihdella.

3.1 Zirkoniumoksidilla vahvistettu alumiinioksidi (ZTA)

Yksi käytetty tapa alumiinioksidin murtositkeyden kasvattamiseksi on erilaisten keraamisten seosaineiden käyttö. Käytetyin seosyhdiste on ZTA eli zirkoniumoksidilla vahvistettu alumiinioksidi. Alumiinioksidimatriisiin sekaan luodaan valmistusvaiheessa metastabiileja hilarakenteeltaan tetragonaalisia zirkoniumoksidipartikkeleita ($t\text{-ZrO}_2$) [29]. Kuva 13 esittää ZTA-keraamin pintasäröytynyttä rakennetta ja pintasäröytyneen rakenteen kuormitustilannetta.

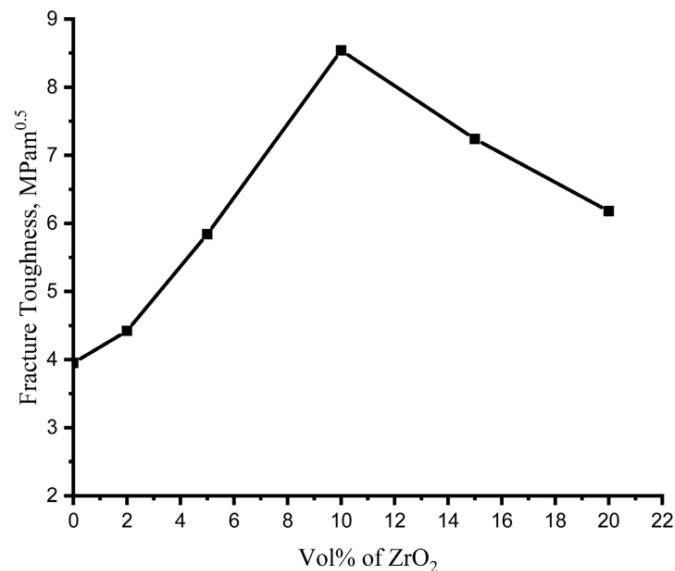


Kuva 13. ZTA-keraamin pintasäröytynyt rakenne (a) ilman kuormitustilannetta (b) kuormitustilanteessa [4, s. 627].

Kuormitustilanteessa zirkoniumoksidipartikkelit kokevat faasimuutoksen stabiilimpaan monokliittiseen faasiin ($m\text{-ZrO}_2$). Syntynyt faasi on tilavuudeltaan aikaisempaa tetragonaalista faasia suurempi, joten ZTA:n mikrorakenteeseen syntyy puristusjännityksiä [30]. Puristusjännitysten seurauksena mikrosäröt puristuvat kasaan, kuten kuvassa 12b, mikä vaikeuttaa säröjen kasvua, koska särön etenemiseen vaadittava jännitys on kasvanut

puristusjännityksen verran. Seostus kasvattaa keraamin murtositkeyttä ja taivutuslujuutta, mutta laskee kovuutta [30]. Zirkoniumoksidipartikkeleiden lisäksi matriisiin voidaan lisätä valmistusvaiheessa pienempiä määriä muita stabilisoivia aineita, kuten yttriumoksidia. Yttriumoksidi säilyttää zirkoniumoksidipartikkeleita tetragonaalisessa muodossa huoneenlämpötilassa, jotta faasimuutos tapahtuu vasta kuormitusilanteessa [29].

ZTA-keraamien mekaaniset ominaisuudet riippuvat paljon matriisiin lisättyjen zirkoniumoksidipartikkelien tilavuusosuudesta keraamissa. Kuvassa 14 esitetään ZTA:n murtositkeys ZrO_2 -tilavuusprosenttiosuuden funktiona. Kuvasta 14 havaitaan, että murtositkeys kasvaa 10:een tilavuusprosenttiosuuteen asti, minkä jälkeen zirkoniumoksidin tilavuusprosenttiosuuden kasvaessa murtositkeys laskee.



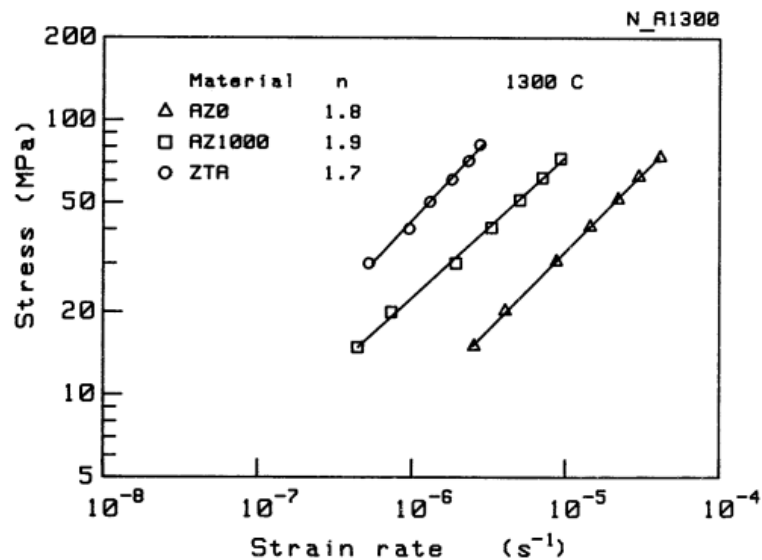
Kuva 14. ZTA:n murtositkeys ZrO_2 tilavuusprosentin funktiona [30].

Murtositkeyden kasvu perustuu zirkoniumoksidin faasimuutokseen, mutta murtositkeyden huippuarvon yli kasvaneilla ZrO_2 -tilavuusosuuksilla osa metastabiilista tetragonaalisesta faasista ylistabiloituu. Ylistabiloitumisen vuoksi faasimuutokseen vaadittavat jännitykset voivat olla murtojännitystä suuremmat. Siksi särön ympärille ei synny puristusjännityksiä, jolloin murtositkeys on alhaisempi. [30]

Faasimuutoksen lisäksi ZTA:n mekaanisia ominaisuuksia parantaa säröjen poikkeuttaminen. Särön kohdatessa zirkoniumoksidipartikkelin särö ei pysty läpäisemään sitä, joten särön pitää kiertyä este. Mekanismi on keskeinen, kun zirkoniumoksidia ei ole stabiloitu muilla aineilla. [29] Huoneenlämpötilassa ZTA onkin käytetyin alumiinioksidipohjainen keraamityyppi juuri sitkeyttämismekanismien aiheuttaman murtositkeyden kasvun

vuoksi. Murtositkeys kasvaakin kuvan 14 mukaan noin 9:ään MPam^{1/2}:iin optimoidulla zirkoniumoksidin tilavuusosuudella.

Korkeissa lämpötiloissa alumiinioksidimatriisiin lisätyillä zirkoniumoksidipartikkeleilla on lisäksi vaikutusta virumiskäyttäytymiseen. Wakai et al. [31] esittivät ZTA-keramien virumiskokeiden tuloksia. Zirkoniumoksidipartikkelien lisääminen kasvatti virumisen aktivaatioenergiaa ja vähensi virumisnopeutta. Syiksi esitettiin raerajoille sijoittuneiden zirkoniumoksidipartikkelien rajoittava vaikutus dislokaatioliikkeeseen ja raerajaliukumiseen rakeiden välillä. Toisaalta Chevalier et al. [24] havaitsivat, että zirkoniumoksidin agglomeroituminen ja yttriumoksidin lisääminen aiheuttivat virumisvastuksen pienemisen. Myös puhtausasteella oli negatiivinen vaikutus virumisvastukseen.



Kuva 15. Alumiinioksidin, zirkoniumilla doupatun alumiinioksidin ja ZTA:n virumisnopeudet eri jännitystasoilla 1 300 °C:ssa [31].

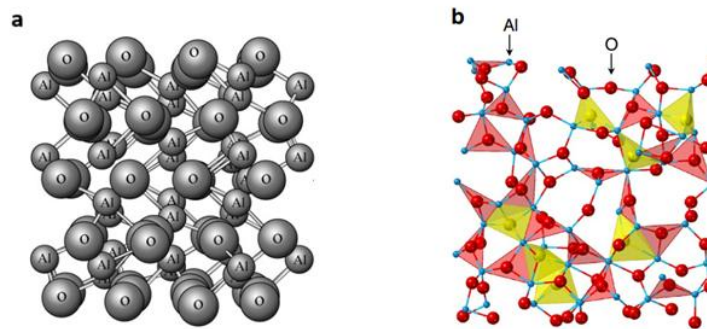
Kuva 15 esittää tutkittujen keraamien virumisnopeuksia 1 300 °C:ssa eri jännitystasoilla. Esimerkiksi 50 MPa:ssa ZTA:n virumisnopeus on noin 10 kertaa pienempi kuin puhtaan alumiinioksidin virumisnopeus. Pitkäkäyttöisten komponenttien tapauksessa erolla voi olla suurikin merkitys niiden rakenteellisen kestävyys suhteen.

Chen et al. [32] havaitsivat ZTA:n faasimuutosmekanismin vahvistuvan huomattavasti alhaisissa lämpötiloissa. Alumiinioksidimatriisin ja zirkoniumoksidipartikkelien väliset jäännösjännitykset kasvoivat lämpötilan laskiessa, koska keskenään seostetuilla keraameilla on eri lämpölaajentumiskertoimet sekä elastiset moduulit. Zirkoniumoksidipartik-

kelit olivat esikuormituksessa, joka ulkoisen kuormituksen kanssa vahvasti martensiittisen faasimuutoksen tapahtumista. Tämä johti ZTA-keramien parantuneisiin mekaanisiin ominaisuuksiin.

3.2 Amorfinen alumiinioksidi

Alumiinioksidilla on monta tunnettua kiderakennetta, joista yleisin on alfa-alumiinioksidi ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Alfa-alumiinioksidi noudattaa happi-ionien osalta heksagonaalista hilarakennetta, jossa alumiini-ionit sijoittuvat suurimpaan osaan oktaedrivalisijoista. [33] Säännöllisten rakenteiden lisäksi alumiinioksidi voi esiintyä epäsäännöllisessä eli amorfisessa muodossa. Amorfiset keraamimateriaalit ovat laseja. Laseilla ei ole pitkän kantaman rakennetta, mutta lyhyen kantaman rakenne on havaittavissa. Kuvassa 16 esitetään alfa-alumiinioksidin ja amorfisen alumiinioksidin ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) rakenteet pallomalleina.



Kuva 16. Alumiinioksidin (a) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ja (b) amorfisen muodon rakenteet pallomalleina esitettynä. Muokattu lähteistä [33][34]

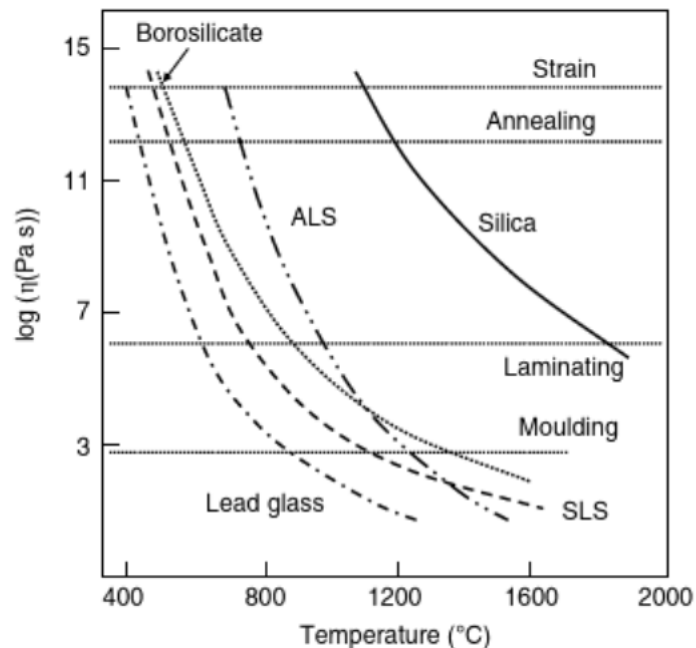
Alfa-alumiinioksidin pallomallissa O-merkityt pallot esittävät happi-ioneja ja Al-merkityt pallot alumiini-ioneja, kun taas amorfisessa alumiinioksidissa punaiset pallot ovat happi-ioneja ja siniset alumiini-ioneja. Amorfisen alumiinioksidin rakennetta on tutkittu vielä vähän, mutta Hashimoto et al. [34] selvittivät tutkimuksessaan sen, että suurin osa alumiini-ioneista on sitoutunut 4 tai 5:n happi-ionin kanssa. Alfa-alumiinioksidissa alumiini-ionit ovat taas sitoutuneet 6:n happi-ionin kanssa [18, s. 79].

Lasit ovat kiteisten keraamien tapaan hauraita huoneenlämpötilassa, mutta Frankberg et al. [35] havaitsivat tutkimuksessaan amorfisen alumiinioksidin venyvän huoneenlämpötilassa, jopa 15 % vetotilanteessa. Tutkitut näytteet olivat ohuita filmejä, mutta kokeet

osoittivat amorfisen alumiinioksidin sitkeän käyttäytymisen nanokoossa puristus-, veto- ja leikkauskuormitusten alaisena. Puristusjännityksen alaisuudessa osa venymästä selitettiin rakenteen tiivistymisellä, mutta tämä ei selittänyt venymästä kaikkea.

Frankberg et al. [35] selittivät loppuosan plastisuudesta viskoosin virumisen mekanismilla. Atomitasolla plastisuus alkaa heikoista atomiryhmistä, joissa tapahtuu sidosten vaihtomekanismi. Mekanismin ymmärretään toimivan seuraavalla tavalla: Alumiini-ioni ympäröi 4 happi-ioniä, joiden vieressä on vapaata tilaa. Alumiini-ioni siirtyy vapaaseen tilaan ja samalla korvaa yhden happisidoksen toisen läheisen happi-ionin kanssa. Vielä tämän jälkeen alumiini-ioni siirtyy ja sitoutuu kahden uuden happi-ionin kanssa, jonka jälkeen sidosten vaihto päättyy.

Amorfisten materiaalien mekaanisten ominaisuuksien kannalta lämpötilariippuvuus on keskeinen huomioitava asia. Amorfisten materiaalien mekaanista vastetta lämpötilan funktiona mitataan viskositeetilla. Eräiden amorfisten materiaalien viskositeettien pieneneminen lämpötilan kasvaessa logaritmisessa asteikoissa esitetään kuvassa 17.



Kuva 17. Eräiden amorfisten materiaalien viskositeettien pieneneminen lämpötilan kasvaessa [36, s. 87].

Amorfinen alumiinioksidi on huoneenlämpötilassa lasitilassa, mutta lämpötilan kasvaessa saavutetaan lasisiirtymälämpötila. Zhang et al. [37] osoittivat tutkimuksellaan, että amorfisen alumiinioksidin käy läpi lasisiirtymän. Lasisiirtymälämpötila-alueen arvioitiin olevan 922–1 138 K. Tällä alueella amorfisen alumiinioksidin mekaaninen käyttäytyminen muuttuu lasimaisesta viskoelastiseksi. Lämpötilan kasvaessa yhä suuremmaksi

käyttäytyminen muuttuu lopulta nesteeksi sulamislämpötilan saavuttamisen jälkeen. [36, s. 109] Viskositeetin vähentyminen perustuu lämpöliikkeen lisääntymiseen, jonka myötävaikutuksesta sidokset rikkoutuvat ja atomien tai ionien liike vapautuu.

Amorfisen alumiinioksidin käyttö huoneenlämpötilassa on osoittautunut tutkimusten perusteella lupaavaksi tavaksi kasvattaa alumiinioksidin sitkeyttä. Havaitut venymät ovat esimerkiksi paljon ZTA-kerameja suurempia. Kuitenkin Frankberg et al. [35] tulokset pohjautuivat nanokokoiisiin näytteisiin. Suurempien amorfisten alumiinioksidikappaleiden valmistaminen vaatii vielä paljon työtä, koska alumiinioksidilla on heikko taipumus muodostaa lasia sulasta [34]. Amorfinen rakenne vaatii suurta ja nopeaa jäähdyttämistä. Jos jäähdytyksessä muodostuu lasikeraaminen rakenne, kappale voi murtua hauraasti huoneenlämpötilassa. Amorfista alumiinioksidia ei valmisteta sulasta normaalien lasien tapaan vaan muilla tavoilla, esimerkiksi Hashimoto et al. [34] valmistivat amorfista alumiinioksidia anodisoimalla alumiinilevyjä.

Frankberg et al. [35] esittivät myös sitkeän amorfisen rakenteen vaatimuksiksi tiheän ja virhevapaan rakenteen sekä alhaisen aktivaatioenergian. Näin vältetään kriittisten virheiden olemassaolon mahdollisuus rakenteessa ja mahdollistetaan sidosten vaihtumismekanismin hyvät toimintaedellytykset. Tarvitaan kuitenkin lisätutkimuksia amorfisen alumiinioksidin mekaanisesta käyttäytymisestä entistä suuremmissa kappalekoissa.

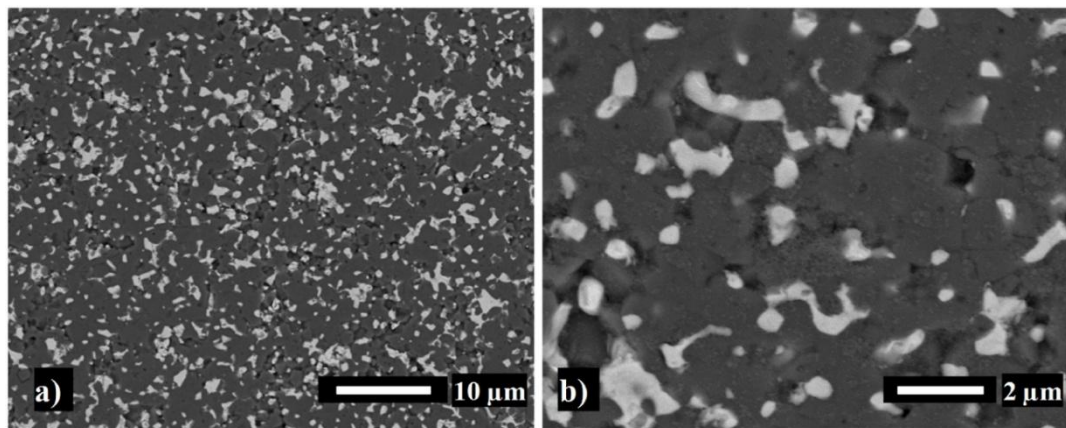
Korkeisiin lämpötiloihin amorfisen alumiinioksidi ei kuitenkaan sovellu nestemäiseksi muuttuvan mekaanisen käyttäytymisen vuoksi. Vaikeuksia voi tuottaa myös lasisiirtymän lämpötila-alueen koko, koska muokkautuminen voi alkaa hyvinkin nopeasti, jos tietynlaisen koostumuksen amorfisen alumiinioksidin lasisiirtymälämpötila on esitetyn lämpötila-alueen alkupuolella.

Alhaisissa lämpötiloissa amorfisen alumiinioksidin käyttäytymistä voidaan arvioida muiden lasisten materiaalien ja aikaisemmin kuvailtujen amorfisia alumiinioksidifaaseja sisältäneiden tutkimusten avulla. Chen et al. [28] mukaan taivutuslujuus kasvoi tietyillä lasifaasien asteilla, mutta murtositkeys laski. Samalla he esittivät Yi et al. [38] tutkimustuloksia kvartsilasista. He havaitsivat kvartsilasin myötymisen hauraan murtumisen sijasta. He esittävätkin hypoteesin lasisten faasien osittaisen plastisen käyttäytymisen vähentymisestä kryogeenisissä lämpötiloissa. Tämä taas johti suurempaan taipumukseen raerajoja pitkin etenevällä murtumalle, joka taas kohtasi vahvistuneita sitkeyttämismekanismia raerajoilla. Lopulta rakenteen murtositkeys kasvoi.

Amorfisen alumiinioksidin käyttäytymistä ei voida täysin varmasti tietää näidenkään tutkimustulosten perusteella, koska tutkimustuloksissa on mukana kiteisten faasien vaikutus. Tämän vuoksi tarvitaan lisätutkimuksia täysin amorfisesta alumiinioksidista alhaisissa lämpötiloissa.

3.3 Kermetti

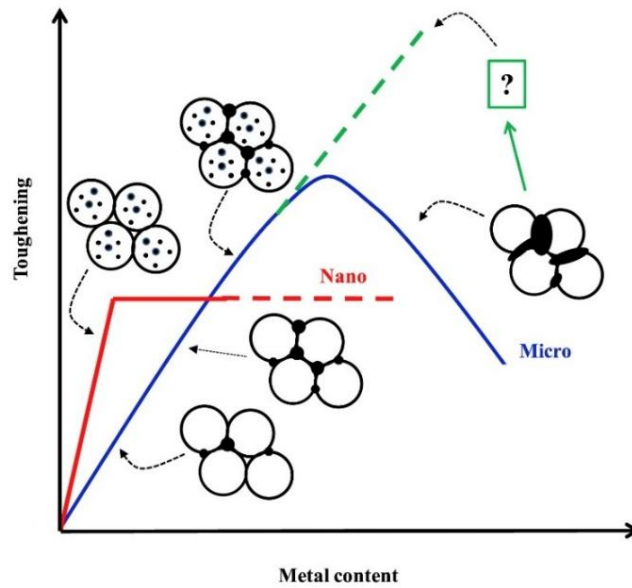
Alumiinioksidimatriisiin voidaan lisätä keraamipartikkelien sijasta myös metallipartikkeleita, jolloin metallin ja keraamin komposiittia kutsutaan kermetiksi. Useita erilaisia kombinaatioita on tutkittu, kuten rauta- Al_2O_3 -systeemiä. Alumiinioksidimatriisiin muodostuu rautapartikkeleita, kun kermetti valmistetaan alumiinioksidi- ja rautajauheista kuumapuristuksella. Rautapartikkelit ovat tunnetusti sitkeitä, kun taas alumiinioksidit ovat hauraampia. Rautapartikkelien käyttöä tukee muiden metallien sijasta muun muassa saataavuus ja taloudellisuus [39]. Kuvassa 18 havainnollistetaan kyseisen komposiitin mikrorakennetta.



Kuva 18. $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$ -systeemin mikrorakenne ensin (a) laajemmin ja (b) suurennettuna [39].

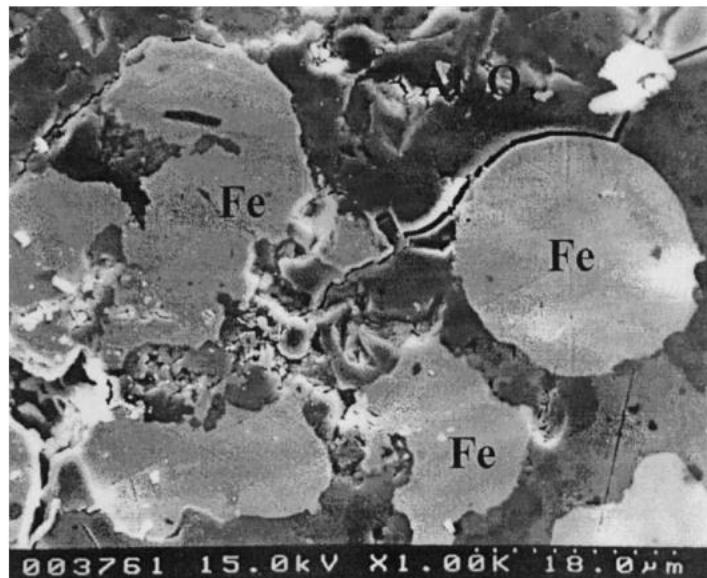
Kuvassa 18 tummat alueet ovat alumiinioksidirakeita, kun taas vaaleat alueet ovat rautapartikkeleita. Suurennetussa kuvassa 18b havaitaan myös sintraus- ja puristusvaiheissa mikrorakenteeseen jääneitä mikro-onkaloita. Toisaalta kuvassa 18b havaitaan, että rautapartikkeleista kaikki eivät ole täysin pallomaisia vaan epäsäännöllisen muotoisia, jopa suomumaisia.

Kuva 19 esittää eri tapoja komposiitin mekaanisten ominaisuuksien parantamiseksi suhteessa rautapartikkelien kokoon ja tilavuusosuuteen. Rautapartikkelien koolla on vaikutusta mekaanisten ominaisuuksien parantamisessa. Yleensä metallipartikkelit ovat mikrometrien kokoisia, mutta nanometrien kokoisia metallipartikkeleita on myös seostettu alumiinioksidimatriisiin [39].



Kuva 19. $Fe-Al_2O_3$ -systemien mekaanisten ominaisuuksien parantamistapoja [39].

Kuormitustilanteessa sitkeät rautapartikkelit vastaavat plastisesta muodonmuutoksesta rakenteessa. Mikrometrien kokoiset rautapartikkelit pääasiassa muodostuvat alumiinioksidirakeiden raerajoille. [39] Särön edetessä kaikenkokoiset rautapartikkelit venyvät ja samalla sitovat muodostuneet murtopinnat keskenään ehkäisten murtumista. Rautapartikkelit myös poikkeuttavat särön etenemistä, koska särö ei kykene läpäisemään partikkeleita. [40] Särön poikkeuttamista havainnollistetaan kuvassa 20.



Kuva 20. Särön poikkeuttaminen $Fe-Al_2O_3$ -systemissä [40].

Rautapartikkelien tulee sitoutua matriisiin kanssa sopivasti, jotta rautapartikkelien muodonmuutoksesta olisi hyötyä alumiinioksidin mekaanisten ominaisuuksien parantumisessa. Liian vahva sitoutuminen rajoittaa partikkelien muodonmuutosta, jolloin särö pääsee etenemään. Jos sitoutuminen on taas liian heikkoa, partikkelit irtoavat matriisista ja särö kiertää partikkelit. [41]

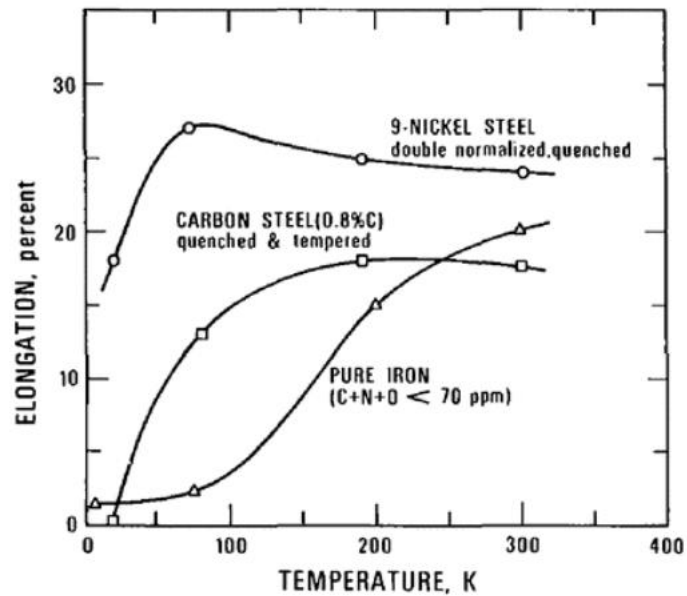
Kuten ZTA:n tapauksessa myös rautapartikkelien tilavuusosuudella on vaikutusta komposiitin mekaanisiin ominaisuuksiin, kuten kuvassa 19 esitetään. Kermetin mekaaniset ominaisuudet eivät huomattavasti parannu yli 20 tilavuusprosentin jälkeen mikrometrien kokoisilla rautapartikkeleilla. Tällöin saavutetaan noin $8 \text{ MPam}^{1/2}$:in murtositkeys. Nanometrien kokoisten rautapartikkelien tilavuusosuuden kasvattaminen ei paranna mekaanisia ominaisuuksia, kun tilavuusprosentti ylittää 2:n. [39]

Kuitenkin kuvassa 19 esitetään vihreällä katkoviivalla mahdollisuus mekaanisten ominaisuuksien parantumisesta myös jopa 20 tilavuusprosentin yli menevillä rautapartikkelien tilavuusosuuksilla komposiittien sekoitussäännön mukaisesti. Tämä kuitenkin vaatii mikrorakenteen muodostumisen hallintaa, jotta raerajoille ei muodostuisi ylikasvaneita rautapartikkeleita. Kokeet suuremmissa tilavuusosuuksissa osoittivat parannuksia mekaanisissa ominaisuuksissa. [39] Komposiitti soveltuukin käytettäväksi huoneenlämpötilassa, mutta valmistustekniset ongelmat homogeenisen mikrorakenteen saavuttamiseksi rajoittavat komposiitin käyttöönottoa ja hyödyntämistä [42]. Myös spinnelifaasien (FeAl_2O_4) muodostuminen rajapinnoille vaikeuttaa mekaanisten ominaisuuksien parantumista [40]. Joten tämän mekaanisen käyttäytymisen varmistamiseksi suuremmilla tilavuusosuuksilla vaaditaan lisäkokeita ja tutkimusta.

Korkeissa lämpötiloissa systeemin käyttöä rajoittaa metallipartikkelien hapettuminen [39] ja materiaalien eroavat sulamispisteet. Hapettumisen on kuitenkin havaittu mahdollistavan pintasäröjen sulkeutumisen, jota Maruoka ja Murakami [43] tutkivat kokeissaan. Rautaoksidit, kuten Fe_2O_3 , muodostuivat aiheutettuihin pintasäröihin tietyn lämpökäsittelyn jälkeen ehkäisten murtumaa. Kuitenkin rautaoksidit ovat mekaanisesti heikompia kuin alumiinioksidimatriisi, joten täydellistä lujuuden palautumista ei synny.

Alhaisissa lämpötiloissa komposiitin käyttöä rajoittaa rautapartikkelien kokema sitkeähauras muutos transitiolämpötilan jälkeen. Laurent et al. [39] tutkimuksessa rautapartikkelit olivat α -muotoa eli ferriittiä. Ferriitillä on tkk-kiderakenne, jonka murtumiskäyttäytymisen muutos on tyypillisintä kaikista tkk-metalleista. Lämpötilan laskiessa niiden myötölujuus kasvaa, jolloin venymät vähentyvät paljon. [44, s. 260] Tällöin metallipartikkelit

eivät enää vastaa plastisesta muodonmuutoksesta alhaisissa lämpötiloissa, joten energia menee murtumiseen.



Kuva 21. Eräiden metallien venymiä lämpötilan funktiona [44, s. 260].

Kuvassa 21 havaitaan, että puhtaan raudan venymät laskevat lähes olemattomiksi 100 kelvinin kohdalla. Suurempi transiitio alkaa puhtaan raudan tapauksessa 150 kelvinin kohdalla. Sen sijaan kahdella muulla kuvassa 21 esitetyllä metallilla eli hiiliteräksellä ja nikkelteräksellä transiitolämpötilat ovat alhaisempia kuin puhtaalla raudalla.

4. YHTEENVETO

Työn tarkoituksena oli tarkastella alumiinioksidin plastisuusmekanismeja kolmella erilaisella lämpötila-alueella ja tarkastella sitkeyttämistapojen soveltuvuutta alumiinioksidin mekaanisten ominaisuuksien parantamisessa. Lämpötila-alueet jaoteltiin alhaisiin, korkeisiin ja huoneenlämpötilan alueisiin, joissa havaittiin toisistaan poikkeavaa plastista käyttäytymistä. Alhaisilla lämpötiloilla viitattiin tässä työssä lämpötiloina 0 °C:sta absoluuttiseen nollapisteeseen. Korkean ja huoneenlämpötilan alueita ei määritelty yhtä tarkasti.

Huoneenlämpötilassa alumiinioksidin mekaaninen käyttäytyminen on haurasta, mikä johtuu dislokaatioliikkeiden vaikeudesta keraameissa. Alumiinioksidin liukusysteemien käynnistyminen, jota esitetään kriittisellä leikkausjännityksellä, on tällä lämpötila-alueella vaikeaa. Korkean leikkausjännityksen takia myötymistä ei tapahdu. Kriittisen leikkausjännityksen lämpötilariippuvuuden vuoksi dislokaatioliike helpottuu korkeammassa lämpötiloissa. Kuitenkin korkeissa lämpötiloissa käynnistyy toinen plastisuusmekanismi eli viruminen. Alumiinioksidin muodonmuutokartan mukaisesti alumiinioksidin virumismekanismit ovat potenssilaki-, Coble- ja Nabarro–Herring-viruminen. Virumismekanismit johtavat virumismurtumaan, joka syntyy raerajaliukumisen välityksellä.

Alhaisissa lämpötiloissa alumiinioksidin mekaaninen käyttäytyminen on haurasta, mutta mekaanisten ominaisuuksien havaittiin parantuvan. Lämpökutistuminen vaikuttaa sidospituuteen lyhentävästi. Läheisemmin sijoittuneet ionit kokevat vahvempaa sähköistä vuorovaikutusta, jolloin sidosten rikkomiseen tarvitaan suurempia jännityksiä. Kuitenkin mekaanisten ominaisuuksien parantuminen oli suhteellista.

Plastisuusmekanismien ymmärtämisen jälkeen voitiin tarkastella mekaanisten ominaisuuksien parantamistapoja ja niiden soveltuvuutta eri lämpötila-alueille. ZTA-keramien ominaisuuksien parantuminen pääasiassa perustui faasimuutoksen muodostamiin puristusjännityksiin kuormitustilanteessa. ZTA:n hyödyntäminen kaikilla kolmella lämpötila-alueella on mahdollista ja sitkeyttämismekanismit rajoittavat murtumista kaikilla lämpötila-alueilla.

Kermetin sitkeyttä puolestaan parantaa rautapartikkelien murtopintoja yhdessä pitävä ja säröjä poikkeuttava vaikutus. Kermetin hyödyntäminen korkeissa ja alhaisissa lämpötiloissa on vaikeaa rautapartikkelien hapettumisen ja sitkeä-hauras muutoksen aiheuttaman myötölujuuden kasvun vuoksi.

Amorfisen alumiinioksidin nanokoon näytteiden mekaaninen käyttäytyminen oli lupavinta aikaisempia suurempien venymien takia. Suurempien venymien taustalla oli sidosvaihdoismekanismi. Amorfinen alumiinioksidi soveltuisi parhaiten käytettäväksi huoneenlämpötilaan, kun taas korkeissa lämpötiloissa nestemäisemmäksi muuttuva mekaaninen käyttäytyminen rajoittaa keraamin hyödyntämistä. Vastaavasti alhaisissa lämpötiloissa mekaanista käyttäytymistä arvioitiin toisten amorfisten keraamien ja alumiinioksidien amorfisten faasien avulla. Näiden tutkimusten perusteella amorfinen alumiinioksidi soveltuu käytettäväksi tällä lämpötila-alueella. Tapojen soveltuvuutta voidaan esittää koivasti taulukossa 3.

Taulukko 3. Alumiinioksidin sitkeyttämistapojen soveltuvuus eri lämpötila-alueille.

	Alhainen lämpötila	Huoneenlämpötila	Korkea lämpötila
ZTA	Soveltuu	Soveltuu	Soveltuu
Amorfinen alumiinioksid	Soveltuu nykytiedon mukaan	Soveltuu	Ei sovellu
Kermetti	Ei sovellu	Soveltuu	Ei sovellu

Tulosten perusteella monipuolisin tapa sitkeyttää alumiinioksidia eri lämpötiloihin on ZTA. Murtositkeys parani alhaisissa ja huoneenlämpötilassa sekä virumisvastus kasvoi korkeissa lämpötiloissa. Amorfinen alumiinioksidi ja kermetti ovat rajoitetumpia lämpötila-alueiden suhteen. Amorfisen alumiinioksidin mekaanisten ominaisuuksien todentaminen alhaisissa lämpötiloissa vaatii tutkimuksia. Samalla kermetin kohdalla tarvitaan enemmän tutkimusta mikrorakenteen hallinnasta, jotta niiden käyttö huoneenlämpötilassa olisi halutumpaa.

LÄHTEET

- [1] P. Wang, “The General Properties and Applications of Ceramic Materials,” *Appl. Mech. Mater.*, vol. 174–177, May 2012, pp. 215–218, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMM.174-177.215.
- [2] J. Pelleg, *Mechanical Properties of Ceramics*, vol. 213. in Solid Mechanics and Its Applications, vol. 213. Cham: Springer International Publishing, 2014. pp. 282, 334, 419, 466, 485, 626, 626–629.
- [3] A. A. Griffith, “VI. The phenomena of rupture and flow in solids,” *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser. Contain. Pap. Math. Phys. Character*, vol. 221, no. 582–593, Jan. 1921, pp. 163–198, doi: 10.1098/rsta.1921.0006.
- [4] W. D. Callister, D. G. Rethwisch, *Materials science and engineering: an introduction: SI Version*, 10th edition, Global edition. Hoboken: Wiley, 2020. pp. 465, 627
- [5] J. B. Wachtman, W. R. Cannon, M. J. Matthewson, *Mechanical Properties of Ceramics*, 1st ed. Wiley, 2009. pp. 79, 128, 358, 363, 373–375, 376, 388.
- [6] “Aluminas | Superior Technical Ceramics,” STC Material Solutions. Saatavissa: (viitattu 24.2.2025) <https://ceramics.net/ceramic-materials-solutions/aluminas/>.
- [7] R. Danzer, P. Supancic, J. Pascual, T. Lube, “Fracture statistics of ceramics – Weibull statistics and deviations from Weibull statistics,” *Eng. Fract. Mech.*, vol. 74, no. 18, Dec. 2007, pp. 2919–2932, doi: 10.1016/j.engfracmech.2006.05.028.
- [8] C. Liu *et al.*, “Application of Weibull theory to laser surface textured Al₂O₃,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 41, no. 2, Feb. 2021, pp. 1415–1426, doi: 10.1016/j.jeurceram-soc.2020.10.003.
- [9] M. Michálek, M. Michálková, G. Blugan, J. Kuebler, “Strength of pure alumina ceramics above 1 GPa,” *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 3, Feb. 2018, pp. 3255–3260 doi: 10.1016/j.ceramint.2017.11.098.
- [10] A. Chroneos, M. J. D. Rushton, R. W. Grimes, “Fundamental Point Defect Properties in Ceramics,” in *Comprehensive Nuclear Materials*, Elsevier, 2012, pp. 47–64. doi: 10.1016/B978-0-08-056033-5.00002-1.
- [11] D. He, F. Liu, S. Guan, and D. He, “High-pressure work hardening of alumina,” *Ceram. Int.*, vol. 47, no. 14, Jul. 2021, pp. 19989–19994, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.04.009.
- [12] B. Basu, M. Kalin, *Tribology of Ceramics and Composites: A Materials Science Perspective*, 1st ed. Wiley, 2011. pp. 27–28, 34–35.
- [13] A. Montagne, S. Pathak, X. Maeder, J. Michler, “Plasticity and fracture of sapphire at room temperature: Load-controlled microcompression of four different orientations,” *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 1, Jan. 2014, pp. 2083–2090, doi: 10.1016/j.ceramint.2013.07.121.
- [14] R. J. Stokes, “Plasticity of crystals — with special reference to metals,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 4, no. 2, Feb. 1969, p. 144, doi: 10.1016/0025-5408(69)90030-0.

- [15] T. E. Mitchell, K. P. D. Lagerlöf, and A. H. Heuer, "Dislocations in ceramics," *Mater. Sci. Technol.*, vol. 1, no. 11, Nov. 1985, pp. 944–949, doi: 10.1179/mst.1985.1.11.944.
- [16] K. P. D. Lagerlöf, A. H. Heuer, J. Castaing, J. P. Rivière, T. E. Mitchell, "Slip and Twinning in Sapphire (α -Al₂O₃)," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 77, no. 2, Feb. 1994, pp. 385–397, doi: 10.1111/j.1151-2916.1994.tb07006.x.
- [17] W. Yao *et al.*, "Grain size dependence of fracture toughness for fine grained alumina," *Scr. Mater.*, vol. 65, no. 2, Jul. 2011, pp. 143–146, doi: 10.1016/j.scrip-tamat.2011.03.032.
- [18] C. B. Carter, M. G. Norton, *Ceramic Materials: Science and Engineering*. New York, NY: Springer New York, 2013. pp. 79, 328
- [19] A. H. Chokshi, T. G. Langdon, "Characteristics of creep deformation in ceramics," *Mater. Sci. Technol.*, vol. 7, no. 7, Jul. 1991, pp. 577–584, doi: 10.1179/mst.1991.7.7.577.
- [20] H. Gopalan, A. H. Chokshi, "Creep in alumina and carbon nanotube reinforced alumina composites," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 731, pp. 561–568, Jul. 2018, doi: 10.1016/j.msea.2018.06.091.
- [21] R. M. Cannon, R. L. Coble, "Review of Diffusional Creep of Al_2O_3 ," in *Deformation of Ceramic Materials*, R. C. Bradt and R. E. Tressler, Eds., Boston, MA: Springer US, 1975, pp. 61–100. doi: 10.1007/978-1-4613-4431-5_3.
- [22] P. Fielitz, S. Ganschow, K. Kelm, G. Borchardt, "Self-diffusion in high-purity α -Al₂O₃: Comparison of Ti-doped, Mg-doped and undoped single crystals," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 41, no. 1, Jan. 2021, pp. 663–668, doi: 10.1016/j.jeurceram-soc.2020.07.064.
- [23] M. Castillo-Rodríguez, A. Muñoz, A. Domínguez-Rodríguez, "Creep study on alumina and alumina/SWCNT nanocomposites," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 38, no. 16, Dec. 2018, pp. 5497–5502, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.08.013.
- [24] J. Chevalier, C. Olagnon, G. Fantozzi, H. Gros, "Creep behaviour of alumina, zirconia and zirconia-toughened alumina," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 17, no. 6, Jan. 1997, pp. 859–864, doi: 10.1016/S0955-2219(96)00160-4.
- [25] C. R. Blanchard, H. Lin, P. F. Becher, "Grain Boundary Sliding Measurements during Tensile Creep of a Single-Phase Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 81, no. 6, Jun. 1998, pp. 1429–1436, doi: 10.1111/j.1151-2916.1998.tb02500.x.
- [26] "Superconductivity | Physics, Properties, & Applications | Britannica.": Saatavissa: (viitattu 28.3.2025) <https://www.britannica.com/science/cryogenics>.
- [27] Z. Xie, W. Xue, H. Chen, Y. Huang, "Mechanical and thermal properties of 99% and 92% alumina at cryogenic temperatures," *Ceram. Int.*, vol. 37, no. 7, Sep. 2011, pp. 2165–2168, doi: 10.1016/j.ceramint.2011.03.066.
- [28] J. Chen, Z. Xie, J. Gui, W. Wu, "Failure mechanisms of Al₂O₃ with different glass phase content at cryogenic temperatures," *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 16, Dec. 2016, pp. 17997–18003, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.07.106.

- [29] R. H. J. Hannink, P. M. Kelly, B. C. Muddle, "Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 83, no. 3, Mar. 2000, pp. 461–487, doi: 10.1111/j.1151-2916.2000.tb01221.x.
- [30] Md. A. Gafur, Md. Al-Amin, Md. S. R. Sarker, Md. Z. Alam, "Structural and Mechanical Properties of Alumina-Zirconia (ZTA) Composites with Unstabilized Zirconia Modulation," *Mater. Sci. Appl.*, vol. 12, no. 11, 2021, pp. 542–560 doi: 10.4236/msa.2021.1211036.
- [31] F. Wakai, T. Iga, T. Nagano, "Effect of Dispersion of ZrO_2 Particles on Creep of Fine-Grained Al_2O_3 ," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, vol. 96, no. 1120, 1988, pp. 1206–1209, doi: 10.2109/jcersj.96.1206.
- [32] J. Chen, Z. Xie, W. Zeng, W. Wu, "Toughening mechanisms of ZTA ceramics at cryogenic temperature (77 K)," *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 5, Apr. 2017, pp. 3970–3974, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.11.072.
- [33] J. F. Shackelford, R. H. Doremus, Eds., *Ceramic and Glass Materials*. Boston, MA: Springer US, 2008. pp. 4–5.
- [34] H. Hashimoto *et al.*, "Structure of alumina glass," *Sci. Rep.*, vol. 12, no. 1, Jan. 2022, p. 516, doi: 10.1038/s41598-021-04455-6.
- [35] E. J. Frankberg *et al.*, "Highly ductile amorphous oxide at room temperature and high strain rate," *Science*, vol. 366, no. 6467, Nov. 2019, pp. 864–869, doi: 10.1126/science.aav1254.
- [36] E. Le Bourhis, *Glass: Mechanics and Technology*, 1st ed. Wiley, 2007. pp. 87, 109.
- [37] J. Zhang, M. De Meulder, E. J. Frankberg, A. Kuronen, "Dependence between glass transition and plasticity in amorphous aluminum oxide: A molecular dynamics study," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 628, Mar. 2024, p. 122840, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2024.122840.
- [38] J. Yi *et al.*, "Enhanced toughness and hardness at cryogenic temperatures of silicon carbide sintered by SPS," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 569, May 2013, pp. 13–17, doi: 10.1016/j.msea.2013.01.053.
- [39] C. Laurent, D. Mesguich, L. Séverac, R. Tetihia, G. Chevallier, C. Estournès, "Iron-alumina composites: From discrete iron particles to interconnected iron network. Powder synthesis, spark plasma sintering, microstructure and mechanical properties," *Open Ceram.*, vol. 16, Dec. 2023, p. 100485, doi: 10.1016/j.oceram.2023.100485.
- [40] K. Konopka, A. Oziębło, "Microstructure and the fracture toughness of the Al_2O_3 -Fe composites," *Mater. Charact.*, vol. 46, no. 2–3, Feb. 2001, pp. 125–129, doi: 10.1016/S1044-5803(01)00113-9.
- [41] M. M. E.-S. Seleman, X. Sun, L. Zuo, "Effect of Iron Morphology and Interfacial Bonding on the Toughening of Al_2O_3/Fe Composites," *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 1/2001, no. 17, Mar. 2025, pp. 47–51. Saatavissa: (viitattu 22.3.2025) https://www.researchgate.net/publication/286826846_Effect_of_iron_morphology_and_interfacial_bonding_on_the_toughening_of_Al2O3Fe_composites.

- [42] K. Konopka, "Alumina Composites with Metal Particles in Ceramic Matrix," *Powder Metall. Met. Ceram.*, vol. 54, no. 5–6, Sep. 2015, pp. 374–379, doi: 10.1007/s11106-015-9724-5.
- [43] D. Maruoka, T. Murakami, "Crack Disappearance Effect of Fe-Dispersed Alumina Composite Ceramics using High-Temperature Oxidation of Metallic Iron Particles," *ISIJ Int.*, vol. 63, no. 12, Dec. 2023, pp. 1951–1956, doi: 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2023-262.
- [44] R. P. Reed, A. F. Clark, "Engineering Metals and Alloys," in *Materials at Low Temperatures*, vol. 1983, Metals Park, Ohio: American Society for Metals, Mar. 2025, pp. 260.