

RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE

Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte

Silikātu materiālu institūts

Māris Rundāns

Doktora studiju programmas “Ķīmijas tehnoloģija” doktorants

**PORAS SATUROŠA KORDIERĪTA KERAMIKA
NO MINERĀLO UN SINTĒTISKO IZEJVIELU
MAISĪJUMIEM**

Promocijas darba kopsavilkums

Zinātniskā vadītāja

Dr. habil. chem.

GAIDA MARUTA SEDMALE

RTU Izdevniecība

Rīga 2021

Rundāns, M. Poras saturoša kordierīta keramika no minerālo un sintētisko izejvielu maisījumiem. Promocijas darba kopsavilkums. Rīga: RTU Izdevniecība, 2021. 37 lpp.

Iespiests saskaņā ar promocijas padomes “RTU P-01” 2020. gada 18. septembra lēmumu, protokols Nr. 04030-9.1/9.

Pateicības

Visdziļākā pateicība manai promocijas darba vadītājai profesorei *Dr. habil. chem.* Gaidai Marutai Sedmalei par sniegto neatsveramo palīdzību un padomiem promocijas darba tapšanas gaitā.

Paldies maniem kolēģiem RTU Silikātu materiālu institūtā un Latvijas Valsts koksnes ķīmijas institūtā par tehnisko un finansiālo atbalstu!

Visbeidzot, paldies maniem ģimenes locekļiem par izrādīto sapratni un morālo atbalstu doktora studiju laikā!

<https://doi.org/10.7250/9789934225987>

ISBN 978-9934-22-597-0 (print)

ISBN 978-9934-22-598-7 (pdf)

PROMOCIJAS DARBS IZVIRZĪTS ZINĀTNES DOKTORA GRĀDA IEGŪŠANAI RĪGAS TEHNISKAJĀ UNIVERSITĀTĒ

Promocijas darbs zinātnes doktora (*Ph. D.*) grāda iegūšanai tiek publiski aizstāvēts 2021. gada 25. martā plkst. 14 tiešsaistē Zoom platformā <https://rtucloud1.zoom.us/j/9352086644>.

OFICIĀLIE RECENZENTI

Vad. pētnieks *Dr. habil. sc. ing.* Jānis Grabis,
Rīgas Tehniskā universitāte, Latvija

Profesors *Dr. chem.* Kestutis Baltakys,
Kauņas Tehnoloģiju universitāte, Lietuva

Profesors *Dr. Laszlo A. Gomze*,
Miškolcas Universitāte, Ungārija

APSTIPRINĀJUMS

Apstiprinu, ka esmu izstrādājis šo promocijas darbu, kas iesniegts izskatīšanai Rīgas Tehniskajā universitātē zinātnes doktora (*Ph. D.*) grāda iegūšanai. Promocijas darbs zinātniskā grāda iegūšanai nav iesniegts nevienā citā universitātē.

Māris Rundāns

Datums:

Promocijas darbs ir uzrakstīts latviešu valodā, tajā ir ievads, trīs nodaļas, secinājumi, literatūras saraksts, 47 attēli, septiņas tabulas, kopā 92 lappuses, ieskaitot pielikumus. Literatūras sarakstā ir 109 nosaukumi.

SATURS

DARBA VISPĀRĒJS RAKSTUROJUMS.....	5
Tēmas aktualitāte.....	5
Darba mērķis	5
Darba uzdevumi.....	6
Darba novitāte un nozīmība.....	6
Aizstāvējamās tēzes.....	6
Darba aprobācija.....	7
Publikācijas.....	7
Dalība zinātniskajās konferencēs.....	8
Latvijas Republikas patents	9
APZĪMĒJUMI.....	10
1. LITERATŪRAS APSKATS.....	11
2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA	15
2.1. Keramiskā materiāla izgatavošana.....	15
2.2. Pētīšanas metodes	16
3. REZULTĀTI UN TO VĒRTĒJUMS	19
3.1. Izejvielu maisījuma izvēles pamatojums un raksturojums	19
3.2. Keramisko materiālu struktūras raksturojums	21
3.3. Mehāniskās īpašības.....	29
3.4. Termiskās īpašības	30
SECINĀJUMI	34
IZMANTOTĀ LITERATŪRA	36

DARBA VISPĀRĒJS RAKSTUROJUMS

Kordierīts ir dabā sastopams magnija alumosilikāts, ko kā dabisku minerālu 1813. gadā atklāja franču ģeologs Luiss Kordjē (*Louiss Cordier*). Pirmos sintētiska kordierīta kristālus 19. gadsimta beigās (1899) ieguva poļu mineralogs Jozefs Morozevičs (*Joseph Morozewicz*). Nosaukumu “kordierīts” šim minerālam vēlāk ieteica lietot angļu dabaspētnieki G. A. Rankins un H. E. Mērvins (*George A. Rankin, Herbert E. Merwin*). Tieši viņu darbā (“*The Ternary System MgO-Al₂O₃-SiO₂*”, 1918) pirmo reizi tas pareizi tiek ievietots MgO/Al₂O₃/SiO₂ fāzu diagrammā, kurā vienlaikus tiek norādīts arī tā klasiskais ķīmiskais jeb stehiometriskais sastāvs – 2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂.

Laika gaitā tika konstatēts, ka kordierīta kristāli var veidot dažādas polimorfās modifikācijas – gan termodinamiski stabilas, gan nestabilas. Pastiprinātu interesi par šo minerālu var skaidrot ar tā īpaši zemo termiskās izplešanās koeficientu, kas atkarībā no materiāla sastāva, poru tilpumdaļas, citu fāžu klātbūtnes ir svārstīgs lielums, parasti robežās no $1 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ līdz $4 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$.

Parasti kordierīta keramika satur virs 80 % kordierīta kristāliskās fāzes, kā arī virkni citas magnija, alumīnija vai silīcija oksīdu saturošas fāzes. Šādai keramikai piemīt augsta ugunsturība, kā arī tās zemais izplešanās koeficients piešķir formas stabilitāti arī termiski un mehāniski sarežģītos apstākļos. Kordierītam piemīt arī piemērotas elektriskās īpašības, kas ļautu to izmantot kā pašlaik lietoto korunda elektronisko detaļu aizstājēju.

Tēmas aktualitāte

Lai kordierīta keramikas izmantošana būtu ekonomiski lietderīga, nepieciešami veidi, kā uzlabot tās iegūšanu. Kordierīta keramikas sintēzes temperatūra, iegūstot to no vienkāršiem oksīdiem, ir diezgan augsta, sasniedzot pat 1450 °C.

Līdz ar to notiek pastiprināti pētījumi, lai, izmantojot dažādus dabiskas izcelsmes izejmateriālus ar magnija, alumīnija un silīcija oksīdu saturu, pilnībā vai daļēji izdotos aizstāt sintētiskās izejvielas un/vai vienlaikus samazinātu nepieciešamo sintēzes temperatūru.

Šajā darbā pētītas kordierīta keramikas iegūšanas iespējas, izmantojot vietējās izcelsmes dabiskās izejvielas – mālus un smiltis, daļēji aizvietojot nepieciešamās sintētiskās izejvielas. Darbā aprakstīta porainas kordierīta keramikas iegūšana atkarībā no sintēzes procesa parametriem. Šie keramiskie materiāli aprakstīti arī no fizikāli mehāniskiem, strukturāliem un termiskiem aspektiem.

Darba mērķis

Izstrādāt poras saturošu kordierīta keramiku, izejas sastāvu maisījumos izmantojot Latvijas minerālās izejvielas – illītu mālus un kvarca smiltis, tādējādi iegūstot materiālu ar uzlabotām termiskajām un mehāniskām īpašībām, salīdzinot ar tradicionāli iegūstamo kordierīta keramiku.

Darba uzdevumi

1. Izstrādāt izejas pulveru sastāvus kordierīta keramikas iegūšanai no jaukta sastāva minerālo/sintētisko izejvielu maisījumiem.
2. Analizēt materiāla sintēzes gaitu, izmantojot diferenciāli termisko analīzi. Izvērtēt iespējamās optimālās sintēzes apstākļus (sintēzes temperatūru, laiku, maisījumu izejvielu proporcijas) kordierīta keramikas iegūšanai.
3. Raksturot iegūto materiālu struktūru ar rentgenfāžu, poru tilpuma/blīvuma noteikšanas un mikroskopiskās analīzes metodēm.
4. Noteikt materiāla termisko īpašību parametrus: lineāro termiskās izplešanās koeficientu un siltumvadītspēju.
5. Noteikt materiāla fizikāli mehāniskās īpašības: spiedes stiprību, lieces stiprību, elastības moduli.
6. Izpētīt cikliska termiskā trieciena ietekmi uz iegūtā materiāla integrālo struktūras stabilitāti.

Darba novitāte un nozīmība

Darbā parādīta porainu kordierīta keramisko materiālu iegūšana, izmantojot vietējas izcelsmes plaši izplatīto kvarca smilšu un illīta mālu izejvielas. Pirmo reizi iegūts porains kordierīta keramiskais materiāls, neizmantojot papildu kušņus vai poras veidojošas piedevas, turklāt ar samazinātu nepieciešamās apdedzināšanas temperatūru, salīdzinot ar literatūrā aprakstītajām analoģu materiālu iegūšanas tehnoloģijām. Padziļināti izpētīta šāda materiāla fizikāli mehāniskās un termiskās īpašības, kas ir salīdzināmas vai labākas nekā analoģiem materiāliem. Darba nozīmību apliecina arī izstrādātais Latvijas patents.

Aizstāvējamās tēzes

1. Izmantojot minerālās izejvielas kā sintētisko sastāvdaļu aizvietotājus, ar sausās presēšanas un apdedzināšanas paņēmieniem ir iespējams iegūt porainu kordierīta kristālisko fāzi saturošu keramisko materiālu.
2. Izejas maisījumos sintētiskās izejvielas aizstājot ar 33 masas % illīta mālu, iespējams pazemināt kordierīta kristalizācijas temperatūru, kas, salīdzinot ar sastāvu bez mālu izejvielas, ļauj pazemināt keramikas apdedzināšanas temperatūru.
3. Ievērojot darbā aprakstīto sintēzes gaitu un apstākļus, iespējams iegūt augsti porainu keramiku ar uzlabotām mehāniskām un termiskām īpašībām (salīdzinot ar zinātniskajā literatūrā aprakstīto tradicionālā veidā iegūto kordierīta keramiku), ko nosaka struktūras veidošanās process šajā keramikā, iegūstot to no minerālo un sintētisko izejvielu maisījumiem.

Darba aprobācija

Par darba rezultātiem ziņots 13 zinātniskajās konferencēs, darba saturs publicēts 11 SCI ietvertās publikācijās, kā arī iegūts viens Latvijas Republikas patents.

Publikācijas

1. Rundāns, M., Šperberga, I., Stinkulis, G. Minerālo piedevu un izejvielu dispersitātes ietekme uz kordierīta keramikas īpašībām. RTU zinātniskie raksti. 1. sēr., Materiālzinātne un lietišķā ķīmija, 2012, vol. 26, pp. 69–76 (in Latvian).
2. Rundans, M., Sperberga, I., Sedmale, G., Stinkulis, G. Effect of Sintering Process and Additives on the Properties of Cordierite Based Ceramics. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2013, vol. 47, pp. 1–5, Available: doi:10.1088/1757-899X/47/1/012012 (SCOPUS).
3. Rundans, M., Sperberga, I., Sedmale, G., Vecstaudza, D., Muter, O. Influence of bacteria *Pseudomonas Fluorescens* on the properties of Latvian Clay. Key Engineering Materials, 2014, vol. 604, pp. 208–211, Available: doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.604.208 (SCOPUS).
4. Rundāns, M., Šperberga, I., Sedmale, G. High Temperature Porous and Dense Ceramic from Latvian Quaternary Clay. Latvijas derīgie izrakteņi, jaunas tehnoloģijas, materiāli un produkti. Rīga. RTU Press, 2014, pp. 81–86 (in Latvian).
5. Rundans, M., Sedmale, G., Sperberga, I., Pundiene, I. Development of Cordierite Ceramics from Natural Raw Materials. Advances in Science and Technology, 2014, vol. 89, pp. 94–99, Available: doi:10.4028/www.scientific.net/AST.89.94.
6. Rundans, M., Sperberga, I. Porous Cordierite Ceramics from Natural Clays. Material Science and Applied Chemistry, 2015, vol. 32, pp. 33–38, Available: doi:10.1515/msac-2015-0006.
7. Rundans, M., Sperberga, I., Sedmale, G. Porous and Dense Cordierite Ceramic from Illite Clay. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2016, vol. 123, iss. 1, pp. 012042–012045, Available: doi:10.1088/1757-899X/123/1/012042 (SCOPUS).
8. Rundans, M., Sperberga, I. Evaluation of Thermal Shock Influence on Cordierite Using Impulse Excitation Technique and Dynamic Mechanical Analysis. Key Engineering Materials, 2017, vol. 721, pp. 306–310, Available: doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.721.306 (SCOPUS).
9. Sedmale, G., Randers, M., Rundans, M., Seglins, V. Application of Differently Treated Illite and Illite Clay Samples for the Development of Ceramics. Applied Clay Science, 2017, vol. 146, pp. 397–403, Available: doi:10.1016/j.clay.2017.06.016 (SCOPUS).
10. Rundans, M., Sedmale, G., Krumina, A., Ivdre, A. Influence of Technological Parameters on Thermal Properties of Cordierite Ceramics. Key Engineering Materials, 2018, vol. 762, pp. 300–305, Available: doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.762.300 (SCOPUS).

11. Sedmale, G., Rundāns, M., Randers, M., Šperberga, I., Cimmers, A. Mineral Raw Materials of Latvia for Development of Eco-Ceramics. Materials Sciences and Applied Chemistry / Materiālzinātne un lietišķā ķīmija, 2018, vol. 35, iss. 1, pp. 62–85, Available: doi:10.7250/msac-2018-0003.

Dalība zinātniskajās konferencēs

1. Rundans, M., Sperberga, I., Sedmale, G., Stinkulis, G. Effect on Mineral Raw Material Addition on the Properties of Cordierite Based Ceramics. 2nd International Conference on Competitive Materials and Technology Processes, IC CMTTP 2, Miskolc, Hungary, October 8–12, 2012.
2. Rundans, M., Sperberga, I., Sedmale, G., Stinkulis, G. Sintēzes proces un Latvijas minerālo piedevu ietekme uz kordierīta keramikas īpašībām. University of Latvia 71st Scientific Conference, Riga, Latvia, January 31, 2013.
3. Rundans, M., Sperberga, I., Sedmale, G., Vecstaudza, D., Muter, O. Influence of Bacteria Pseudomonas Fluorescens on the Properties of Latvian Clay. 22nd International Baltic Conference of Engineering Materials & Tribology – BALTMATTRIB 2013, Riga, Latvia, November 14–15, 2013.
4. Rundans, M., Sperberga, I., Sedmale, G. Augsttemperatūras poraina keramika no Latvijas minerālajām izejvielām. University of Latvia 72nd Scientific Conference. Earth and Environmental Sciences. Geology, Riga, Latvia, January 31, 2014.
5. Sedmale, G., Sperberga, I., Rundans, M., Grase, L. Different Treatment Application of Illite Clay for Low Temperature Ceramics. 13th International Ceramics Congress – CIMTEC 2014, Montecatini Terme, Italy, June 8–13, 2014.
6. Rundans, M., Sperberga, I., Sedmale, G. Porous and Dense Cordierite Ceramic from Illite Clay. 3rd International Conference on Competitive Materials and Technology Processes, Miskolc, Hungary, October 6–10, 2014.
7. Rundans, M., Sperberga, I., Sedmale, G. Poraina kordierīta keramika ar Latvijas Kvartāra mālu. University of Latvia 73rd Scientific Conference. Earth and Environmental Sciences. Geology, Riga, Latvia, February 6, 2015.
8. Rundans, M., Sperberga, I. Thermal Shock Influence on the Mechanical Strength of Cordierite Composite Ceramics. University of Latvia 74th Scientific Conference: International and Interdisciplinary Symposium “Clays and Ceramics”, Riga, Latvia, January 28–29, 2016.
9. Rundans, M., Sperberga, I. Evaluation of Thermal Shock Influence on Cordierite Ceramics Using Different Testing Methods. 25th International Baltic Conference of Engineering Materials & Tribology – BALTMATTRIB 2016, Riga, Latvia, November 3–4, 2016.
10. Rundans, M., Sedmale, G., Krumina, A., Ivdre, A. Influence of Technological Parameters on Thermal Properties of Cordierite Ceramics. Material Science and Applied Chemistry (MSAC 2017), Riga, Latvia, October 20, 2017.

11. Rundans, M., Sedmale, G., Grase, L. Porous Cordierite Ceramics with Illite Clay Additive: Synthesis and Properties. 8th International Conference on Silicate Materials BaltSilica 2018, Riga, Latvia, May 30–June 1, 2018.
12. Rundans, M., Sedmale, G., Grase, L. Impact of Illite Clay and Sintering Conditions on Development of Porous Cordierite Ceramics. 14th International Ceramics Congress – CIMTEC 2018, Perugia, Italy, June 4–14, 2018.
13. Rundans, M., Sedmale, G., Grase, L., Svinka, R. Mechanical and Thermal Properties of Porous Cordierite Obtained from Natural Raw Materials. 5th International Conference on Competative Materials and Technology Processes, Miskolc, Hungary, October 8–12, 2018.

Latvijas Republikas patents

1. LV15314B, 20.05.2018., Temperature Shock-Resistant Porous Cordierite Ceramic. M. Rundāns, G.M. Sedmale, I. Šperberga.

APZĪMĒJUMI

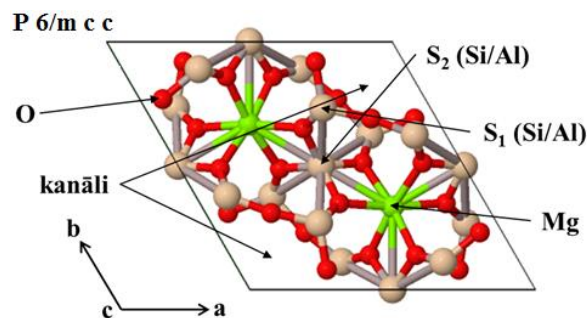
LTIK, α – lineārais termiskās izplešanās koeficients;
 ρ_s – īpatnējā elektriskā pretestība;
 ε – dielektriskā konstante;
 σ_f – lieces stiprība;
 σ_c – spiedes stiprība;
 E – elastības modulis;
 E_0 – teorētiskais elastības modulis;
 E_d – elastības modulis dinamiski mehāniskās analīzes režīmā;
 E_f – elastības modulis trīspunktu lieces režīmā;
 r – Pīrsona korelācijas koeficients;
 K_{Ic} – lūzumizturība;
DMA – dinamiski mehāniskā analīze;
SEM – skenējošā elektronmikroskopija;
DTA – diferenciāli termiskā analīze;
BET – Brunauera–Emeta–Teller (teorija);
 a – termiskā difūzija;
 λ – siltumvadītspējas koeficients;
 c_p – īpatnējais siltums.

1. LITERATŪRAS APSKATS

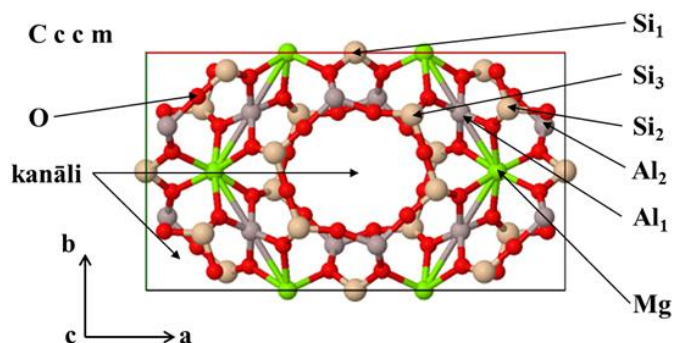
Minerāls kordierīts ir trīs komponentu – MgO , Al_2O_3 un SiO_2 savienojums – magnija alumosilikāts, kas, vadoties pēc tā struktūras, iedalāms pie tektosilikātiem, vienā grupā ar ceolītiem. Sistēmā $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ kordierīta stehiometriskais punkts atbilst sastāvam $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$. Kordierītu veidojošo oksīdu stehiometriskā attiecība pēc masas atbilst 13,7 % MgO , 34,9 % Al_2O_3 un 51,4 % SiO_2 . Tā formulvienība atbilst sastāvam $\text{Mg}_2\text{X}[\text{Al}_4\text{Si}_{10}\text{O}_{18}]$, kur X – divvērtīga metāla jons, kas dabā visbiežāk ir Fe^{2+} , taču iespējama arī aizvietošana arī ar citiem divvērtīgiem dzelzs grupas joniem, piemēram, Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} . Kordierīta struktūrā nelielā daudzumā var ietilpt arī citi katjoni (Na^+ , K^+ , Be^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} u. c.) un gaistoši savienojumi (H_2O , CO_2 , Ar u. c.) [1, 2].

Kordierīta kristāliskā fāze kūst inkongruenti starp 1440–1460 °C, izdalot mullītu un šķidro fāzi, bet pilnīga izkušana notiek pie 1550 °C [3–6]. Kordierītam raksturīgs komplekss polimorfisms, kurā dominē divas termodinamiski stabilas (α un β kordierīts), kā arī metastabilas formas. Kordierīta α un β modifikācijas ir stabilas pietiekami plašā apkārtējās vides spiediena un temperatūras diapazonā [3, 7–9], līdz ar to abi polimorfī ir vienlīdz bieži sastopami dabiskajos iežos.

Par indialītu (1.1. att.) sauc α -kordierīta modifikāciju. Apzīmējums radies, jo pirmo reizi šī fāze konstatēta Indijā atrastā kordierīta minerāla paraugā [10]. Indialīts veido heksagonālās singonijas kristālus, un tā kristāliskā režģa simetrija atbilst $P6/mcc$ telpiskajai grupai (Nr. 192), turklāt tiek uzskatīts, ka šī forma ir izotipiska ar minerālu berilu ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$) [11], savukārt β -kordierīta (1.2. att.) polimorfās modifikācijas kristāli pārstāv rombisko singoniju ($Cccm$ telpiskā grupa Nr. 66). Gan α , gan β -kordierīta mikrostruktūra veidota no gredzenos savienotiem $[\text{AlO}_4]^{5-}$ un $[\text{SiO}_4]^{4-}$ tetraedru struktūrelementiem, kas pamīšus saistīti viens ar otru, veidojot telpisku, dobu cilindru struktūru tā kristalogrāfiskās “c” ass virzienā. Gredzenus saista un elektroneitralitāti nodrošina oktaedriskie Mg^{2+} (vai citu divvērtīgu metālu) katjoni. Indialīta struktūras kanālu simetrija ir tuva ideālam regulāram sešstūrim [5], un tā struktūra veidota no nesakārtotiem Al/Si tetraedriem tā $(\text{Si}, \text{Al})_6\text{O}_{18}$ gredzenos, savukārt β -kordierīta struktūra ir ar sakārtotu gredzenu struktūru, kurā $[\text{SiO}_4]^{4-}$ un $[\text{AlO}_4]^{5-}$ attiecība ir fiksēta; Si–O tetraedri β -kordierīta struktūrā atrodas trīs dažādās pozīcijās, savukārt Al–O – divās. Tādējādi vienu β -kordierīta gredzena struktūru veido četri Si–O un divi Al–O tetraedri, bet gredzenus savstarpēji saista četri Al–O un divi Si–O tetraedri. Atšķirībā no indialīta struktūras zemtemperatūras kordierīta gredzenu sistēma ir simetriski deformēta, līdz ar to dobie kanāli ir nedaudz eliptiski izliekti “c” asi perpendikulārā virzienā. β -kordierīts struktūrā arī biežāk nekā indialīta kristālos ir konstatēta mazmolekulārus savienojumu un sārmu metālu katjonu klātbūtne [12].



1.1. att. Indialīta (α -kordierīta) struktūra. S_1 – kanālus veidojošie Si/Al tetraedri, S_2 – struktūru veidojošie Si/Al tetraedri.



1.2. att. Zemtemperatūras β -kordierīta struktūra. Si_1 , Si_2 un Al_1 – struktūru veidojošie Si/Al tetraedri. Si_3 un Al_2 – kanālus veidojošie Si/Al tetraedri.

Bieži vien uzskata, ka α -kordierīts ir termodinamiski stabilākā kordierīta modifikācija, tāpēc tā parasti veidojas, ja kordierītu iegūst sintētiski ar cietfāžu sintēzes metodi [13], kā arī tad, ja kristalizē kordierīta stehiometriskajam sastāvam atbilstošu stiklveida kausējumu temperatūru intervālā 1000–1300 °C [3]. Hidrotermālā sintēzē indialīta kristāli veidojas temperatūrās virs 830 °C [10]. β -kordierīts ir stabils normālos apstākļos, taču, karsējot to temperatūrās virs 1000 °C, β -kordierīts šķidrās fāzes klātienē pārveidojas par α -kordierītu [3, 13]. Tiesa, α/β -kordierīta polimorfā pāreja ir apgriezeniska un pēc [11] datiem noris pēc sakārtojuma-nesakārtojuma mehānisma principa, kurā iesaistīti gan struktūru, gan gredzenus veidojošie Si/Al–O tetraedri.

Izplatītākais kordierīta iegūšanas veids ir mākslīgā sintēze, un tā tiek veikta ar dažādām metodēm. Kordierīta sintētiskās iegūšanas nepieciešamību nosaka tā retā izplatība dabā, kas savukārt nozīmē arī to, ka kordierīta izrakšana no to saturošām iegulām tehniskiem mērķiem ir ekonomiski nelietderīga. Turklāt dabā veidojies kordierīts ir ar virkni piemaisījumu, galvenokārt sārmu un sārzemju metālu oksīdu formā, kā arī gaistošiem mazmolekulāriem savienojumiem tā struktūras kanālos, līdz ar to gala lietošanas produktu iegūšanai jāiegulda papildu līdzekļi tā attīrīšanai.

Ir vairākas metodes, lai sintezētu kordierītu, piemēram, cietfāžu reakcijas, sola-gēla process un kristalizēšana no stikla kausējumiem. No šīm metodēm visvairāk lietotās ir augsttemperatūras cietfāžu reakcijas, iegūstot kordierītu no stehiometriskiem MgO, Al₂O₃ un SiO₂ oksīdu pulveru maisījuma temperatūrās starp 1350 °C, un kristalizēšana no stikla pulveriem [8]. Lietotie izejmateriāli ir gan sintētiski iegūtie magnija, alumīnija un silīcija oksīdi, gan dabas izejvielas, no kurām visbiežāk izmantotās ir talks (3MgO·4SiO₂·2H₂O),

kaolinīts ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) un kvarca smiltis (SiO_2). Papildus tam izmanto arī citus dabiskas izcelsmes materiālus, piemēram, kālija laukšpatu (KAlSi_3O_8), forsterītu ($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$), sepiolītu ($4\text{MgO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), magnezītu (MgCO_3), andaluzītu (SiAl_2O_5), stīvensītu ($\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{10}$) u. c. [14–16].

Gan augsttemperatūras, gan zemtemperatūras kordierīta keramiskajiem materiāliem ir izteikti zems lineārais termiskās izplešanās koeficients (LTIK, α) virzienā pa to kristalogrāfisko “c” asi, kas saistāms ar struktūrā dominējošo ciešo kovalento saišu uzbūvi [11, 17]. Literatūrā minētās (praktiski noteiktās un/vai teorētiskās) LTIK vērtības variē diezgan plašā diapazonā, t. i., $\alpha_{\text{kord.}} \approx \text{no } 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \text{ līdz } 4,0 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ [18]. Likumsakarīgi izriet, ka keramika ar maksimāli zemu (pietuvinātu nulles vērtībai) kopējo LTIK ir īpaši izturīga pret straujām temperatūras izmaiņām, t. i., produkts ir termiskā trieciena izturīgs. Ir pieņemts, ka tīras kordierīta keramikas kritiskā temperatūru starpība, pie kuras termiskā trieciena rezultātā veidojas plaisas, ir $\Delta T_c = 300\text{--}350 \text{ } ^\circ\text{C}$, turklāt plaisas veidojas vien 2–3 sekunžu laikā kopš dzesēšanas/karsēšanas sākuma [19].

Lielākā daļa cita rakstura fāžu klātesamība kordierīta keramikā tā kopējo LTIK vērtību palielina, taču atšķiras šo fāžu ietekme uz citām svarīgām keramiskajām īpašībām, piemēram, termiskā trieciena izturību, mehānisko stiprību, dielektrisko caurlaidību u. c., tādēļ dažkārt atsevišķas fāzes kordierīta keramikā tiek veidotas apzināti (piemēram, mullīts) [20].

Papildus zemajām LTIK vērtībām kordierīta keramiskie materiāli raksturojami arī ar diezgan labiem fizikāli mehāniskajiem parametriem, kas nosaka to praktiskā lietojuma sfēras. Daži no svarīgākajiem kordierīta keramisko materiālo fizikāli mehāniskajām un elektriskajām īpašībām norādītas 1.1. tabulā.

1.1. tabula

Daži kordierīta fizikāli mehāniskie parametri

Parametrs	Apzīmējums	Vērtība
Plaknes deformācijas lūšanas izturība	K_{Ic}	1,65–2,90 MPa·m ^{1/2} [21]
Polikristāliska kordierīta lieces stiprība	$\sigma_{\text{f_prakt.}}$	88,1 MPa [22]
Monokristāla kordierīta lieces stiprība	$\sigma_{\text{f_teor.}}$	245 MPa [23]
Teorētiskais elastības modulis	E_0	134 GPa [24]
Dielektriskā konstante	ϵ	4–6 [20]
Īpatnējā elektriskā pretestība	ρ_s	10 ¹² Ω·cm [20]

Salīdzinot ar citiem augsttemperatūras materiāliem, kordierīta fizikāli mehāniskās īpašības vērtējamas kā vidējas. 1.1. tabulā norādīti parametri absolūti blīvai kordierīta keramikai, taču teju visas īpašības nosaka ne tikai poru daudzums (porainība), bet arī poru sadalījums, izmērs un forma. Monofāzes kordierīta keramikas lieces stiprība ir $\sigma_f = 45\text{--}50 \text{ MPa}$ pie aptuveni 8 % porainības. Ja porainību samazina līdz 4,5 %, σ_f palielinās līdz 50–53 MPa [19]. Kordierīta keramika uzrāda labākus rezultātus spiedes stiprības testos (līdz pat $\sigma_c \approx 550 \text{ MPa}$ blīvam izstrādājumam), kas uzlabojas, ja keramika satur ar SiO_2 bagātu stiklveida fāzi, bet

pasliktinās, ja struktūra ir nehomogēna un/vai poraina – spiedes izturība samazinās vidēji līdz 100 MPa, ja porainība pārsniedz 20 % [25].

Kordierīta keramikas izmantošana izriet no tā īpašībām. Tā zemais LTIK, kā arī ķīmiskā, fizikālā un termiskā izturība ir iemesls tā izmantošanai augstas temperatūras (>1000 °C) apstākļos, piemēram, izplūdes gāzu, kausētu metālu filtru un katalītisko konverteru substrātmateriālos [6]. Zemā dielektriskā konstante un augstā īpatnējā elektriskā pretestība sniedz iespēju ar kordierīta keramiku aizstāt korunda (α -Al₂O₃) izstrādājumus mikroelektronikā [20], t. i., lietot kā mikroshēmu pamatņu elementu apvienojumā ar silīcija komponentiem. Vienkāršākiem mērķiem kordierīta keramikas materiālus izmanto kā augstu temperatūru un ķīmiski izturīgus paliktņus ķīmijas laboratorijās. Visu izstrādājumu izgatavošanu atvieglo iespēja izgatavot kordierīta keramiku no dabiskas izcelsmes materiāliem, kas samazina izstrādes izmaksas, taču, šādi iegūstot, jārēķinās ar novirzēm no keramikas teorētiski iespējamajām īpašībām, ko izraisa gan izejvielu piemaisījumi, gan iegūšanas apstākļi. Pētījumi, kas parāda iegūstamo materiālu praktiskas lietošanas iespējas, ir daudzu zinātnisko darbu galvenais mērķis [14, 22, 25, 26].

2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

2.1. Keramiskā materiāla izgatavošana

Kordierīta keramikas materiālu iegūšanai tika izmantoti divi illīta tipa māli no Apriķu un Nīcgales atradnēm. Abu mālu ķīmiskais un granulometriskais sastāvs redzams 2.1. tabulā.

2.1. tabula

Apriķu un Nīcgales mālu ķīmiskais un granulometriskais sastāvs masas %

Māls	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃ /TiO ₂	Na ₂ O/K ₂ O	KZ*
Apriķi	53,0	15,8	2,8	6,4	6,0	3,9	12,1
Nīcgale	51,0	16,5	2,4	6,8	6,3	5,0	11,4
Frakcija:	<2 μm		2–63 μm		>63 μm		
Apriķi	84,7		13,4		1,9		
Nīcgale	67,5		32,1		0,4		

* karsēšanas zudumi.

Izejmaisījumi ar abiem šiem māliem tika iegūti, stehiometriskās attiecībās sajaucot MgCO₃, Al(OH)₃, maltas Bāles (kvarca saturs >99,0 %) smiltis un iepriekšminētos mālus; kā salīdzinošais sastāvs tika pagatavots arī maisījums bez māla satura (K0) (2.2. tabula). Mālu saturs maisījumos izvēlēts, izvērtējot priekšmēģinājumos (darbā neiekļauts) iegūtos rezultātus. Visi izejmaisījumi tika homogenizēti, maļot planetārajās dzirnavās divas stundas. Kā malšanas vide tika izmantots destilēts ūdens, tā attiecība pret sauso masu ir apmēram 1,0:1,5. Pēc malšanas iegūtās masas tika žāvētas 100 °C līdz nemainīgam svaram. Iegūtie pulveri un izejmateriāli tika raksturoti ar lāzera granulometrijas, kā arī ar slāpekļa adsorbcijas (BET) metodēm.

2.2. tabula

Izejmaisījumu sastāvs, masas %

Izejmaisījums	MgCO ₃	Al(OH) ₃	SiO ₂ (smiltis)	Māls
A5 (Apriķu māls)	17,0	27,0	23,0	33,0
N5 (Nīcgales māls)	16,5	26,0	24,5	33,0
K0 (bez māla)	21,5	34,4	44,1	–

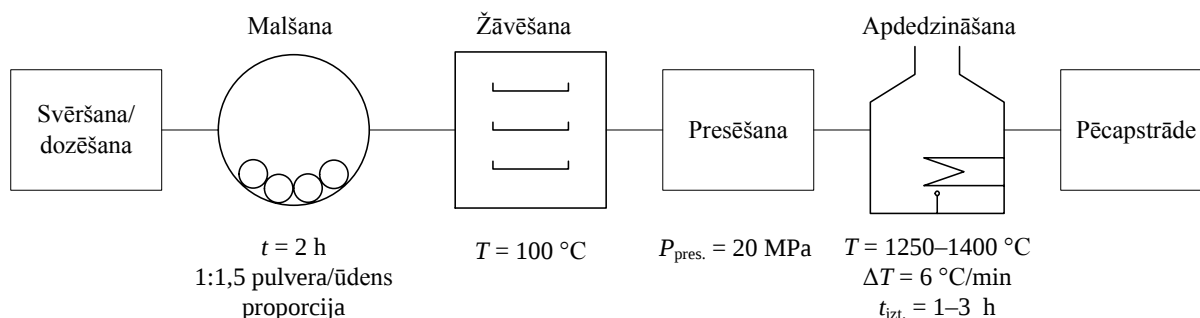
Iegūtie sausi pulveri tika formēti, izmantojot sausās presēšanas paņēmieni, taisnstūra paralēlskaldņa tērauda formās. Presēšana tika veikta ar rokas presi, un presēšanas spiediens bija ≈200 bar (20 MPa).

Pēc formēšanas iegūtie paraugi tika apdedzināti mufelkrāsnī normālā atmosfērā un spiedienā. Temperatūras celšanas ātrums visos gadījumos bija 6 °C/min. Tika variēts maksimālais izturēšanas ilgums un maksimālā izturēšanas temperatūra. Izturēšanas laiks tika

mainīts no 1–3 stundām. Salīdzinājuma (K0) paraugs tika apdedzināts 1400 °C un izturēts maksimālajā temperatūrā trīs stundas. Sastāviem ar mālu saturu maksimālā temperatūra tika mainīta 1200–1350 °C, diapazonā 1250–1350 °C temperatūru mainot ik pa 25 °C (t. i., tika iegūti paraugi A5 1250, A51275, A5 1300 utt.).

Pēc atdzišanas apdedzinātie paraugi tika sagriezti ar dimanta griezējdiska (diska biezums – 0,4 mm) palīdzību atkarībā no konkrētajam mērķim nepieciešamo paraugu dimensijām.

Shematiskais paraugu iegūšanas process parādīts 2.1. attēlā.



2.1. att. Kordierīta keramisko paraugu vispārēja iegūšanas shēma.

2.2. Pētīšanas metodes

Izejmateriālu dispersitātes pakāpe tika noteikta ar lāzera granulometrijas palīdzību, izmantojot “CILAS 930 Particle Size Analyzer” iekārtu, kas mēra izmēru sadalījumu daļiņām, kuru diametrs ir 0,2–500 μm. Analizēti tika sausi (izžāvēti) paraugi. Izejas pulveru virsmas laukumi tika raksturoti ar slāpekļa adsorbcijas (BET metode) palīdzību (“Quantachrome Instruments Pore Size Analyser Nova 1200 E” iekārta), reakciju (sadališanās, kušana, kristalizācija) norise sintēzes gaitā no istabas temperatūras līdz 1400 °C – ar diferenciāli termiskās analīzes (DTA) palīdzību (“SETSYS Evolution TGA-DTA/TMA SETARAM” iekārtu) inertā vidē, par references materiālu lietojot korundu.

Sintezētā kordierīta materiālu keramiskās īpašības (ūdens uzsūce, tilpummasa un šķietamā porainība) tika noteiktas, izmantojot Arhimēda hidrostatiskās svēršanas metodi. Paraugu porainība tika raksturota arī ar dzīvsudraba porozimetrijas palīdzību (“Quantachrome Instruments Pore Master 33” iekārta) neliela izmēra (efektīvais diametrs <1 cm) keramiskajām lauskām.

Kristālisko fāžu sastāvs sasmalcinātiem pulverveida paraugiem tika noteikts ar iekārtas “Bruker D8 Advance X-Ray” palīdzību. Tika izmantots CuKα starojuma ($\lambda = 0,15406$ nm) avots; rentgena difrakcijas aina tika uzņemta ar ātrumu 4 °/min divi tēta (2θ) leņķu diapazonā 5–60°. Kvantitatīvais fāžu sastāvs tika aprēķināts, izmantojot Rītvela analīzi.

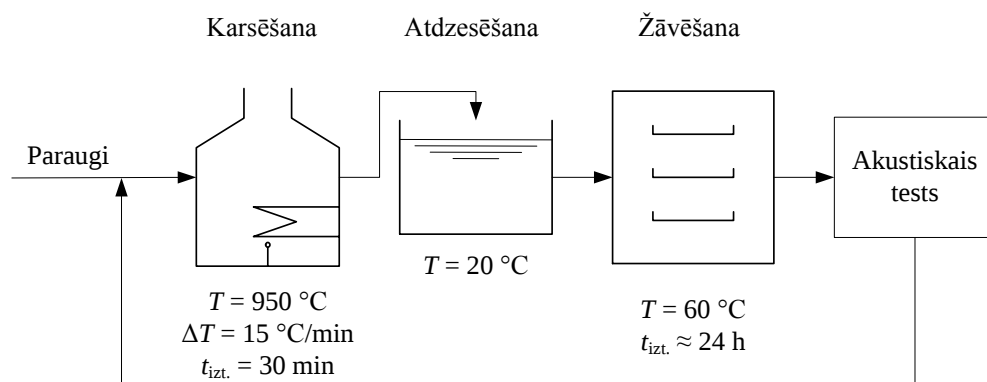
Paraugu virsmas analīze tika veikta, izmantojot stereomikroskopu “Zeiss SteREO Discovery.V12”, kā arī skenējošos elektronmikroskopus “FEI Nova NanoSEM 650” un “Hitachi TableTop Microscope TM3000”. Atsevišķu paraugu virsmas stāvoklis tika uzlabots, izmantojot pulēšanu un ķīmisko (10 % HF šķīduma) kodināšanu.

Maksimālā spiedes stiprība tika noteikta kubveida formas paraugiem ar augstuma, garuma un platuma attiecību aptuveni 1:1:1, pieliekot pastāvīgi pieaugošu slodzi perpendikulāri testējamā parauga plakanparalēlajām virsmām līdz tā sagrūšanas punktam ar bīdes un statiskās slodzes mērīšanas iekārtas “*Compression Test Plant ToniNorm, ToniTechnik by Zwick (200 kN)*” palīdzību. Paraugu maksimālās lieces stiprības (sagraušanas punkta) un elastības moduļa noteikšanai tika izmantota “*Static Materials Testing Machine Zwick/Roell Z010 TN (100 kN)*” iekārta, kas aprīkota ar bezkontakta ekstensometru, un “*testXpert II*” programmatūra. Testējamie paraugi bija taisnstūra paralēlskaldņa formas paraugi ar aptuvenu garuma, platuma un biezuma attiecību 90:8:6 (atbilstoši ASTM C1161). Paralēli tam elastības modulis tika noteikts arī ar dinamiski mehāniskās analīzes palīdzību (“*Mettler Toledo DMA/SDTA 861^e*” iekārta). Paraugi bija taisnstūra paralēlskaldņu (plāksnīšu) formā, aptuvenais izmērs (garums, platums, biezums) – 40 mm × 12 mm × 3 mm. Tika izmantota “fiksēto galu” metode trīspunktu konfigurācijā, un paraugi tika testēti četrās dažādās harmonisko oscilāciju režīmos (0,1 MHz, 1 MHz, 10 MHz un 100 MHz).

Dilatometriskajiem pētījumiem tika izmantots horizontālais bīdes stieņa dilatometrs “*Linses L67 Platinum Series*”. Tika izmantoti taisnstūra paralēlskaldņa formas paraugi, aptuvenais izmērs (garums, platums, augstums) – 20 mm × 5 mm × 5 mm. Kā bīdes stieņa materiāls tika izmantots kvarcs. Dilatometriskās līknes tika uzņemtas 20–1000 °C diapazonā ar temperatūras celšanas ātrumu 10 °C/min.

Paraugu siltumvadītspējas koeficients temperatūru diapazonā 20–600 °C tika noteikts, izmantojot lāzera “*flash*” analīzes metodi, izmantojot plānas kvadrātveida plāksnītes (aptuvenās dimensijas 10 mm × 10 mm × 2 mm), kas tika pārklātas ar plānu (<0,1 mm) homogēna grafīta slānīti, lai novērstu siltuma izkliedi.

Cikliska termiskā trieciena efekts iegūtajiem paraugiem tika noteikts pēc modificētas ASTM C1525 metodes. Testēšanas process shematiski parādīts 2.2. attēlā.



2.2. att. Cikliska termiskā trieciena ietekmes noteikšanas testa shēma.

Izzāvētu paraugu stāvokļa izmaiņas tika reģistrētas, nosakot to dinamiskā Junga elastības moduļa izmaiņas ar akustisko impulsa izkliedes metodi. Elastības modulis tika noteikts ar sistēmas “*Buzz-o-Sonic 5.0*” palīdzību: taisnstūrveida paraugs (40 mm × 12 mm × 3 mm) tika balstīts uz trīsstūrveida formas poliuretāna sūkļa gabaliem tā rezonanses punktos, kas atbilst 0,224l attālumiem no parauga galiem. Akustiskais impulss testējamā parauga vidusdaļā tika

ierosināts ar tērauda lodītes, kas iestiprināta polietilēna turētājā, palīdzību. No iegūtā akustiskā signāla tika aprēķināts elastības modulis pie visintensīvākās rezonanses frekvences iegūtajā spektrā. Visi aprēķini tika veikti, pieņemot, ka Puasona koeficients materiālam ir 0,3.

Visiem mērījumiem, kuros tika testēts vairāk nekā viens paralēls paraugs (keramiskās un mehāniskās īpašības), mērījumu kļūdas vērtības tika noteiktas ar *Microsoft Excel* programmas statistiskās analīzes funkcijas “*STDEV*” palīdzību. Iegūtās vērtības attēlotas (kur vien tas vizuāli ir jēgpilni) kā kļūdu robežas attiecīgo rezultātu grafiskajos attēlos.

3. REZULTĀTI UN TO VĒRTĒJUMS

3.1. Izejvielu maisījuma izvēles pamatojums un raksturojums

Porainas kordierīta keramikas izstrādei izmantoti divi pamatsastāvi A5 un N5, kas atšķiras no tradicionāli lietotiem sastāviem kordierīta sintēzei galvenokārt ar viegli kūstošo divu veidu illītu mālu klātienu (Apriķu un Nīcgales atradņu māli Latvijā). Šie māli ir raksturojami ar visai līdzīgu ķīmisko sastāvu – to divu galveno komponentu SiO_2 un Al_2O_3 masas attiecība sastāviem ir 3,25–3,10 robežās, kā arī tiem ir relatīvi augsts Fe_2O_3 saturs – ap 6,0–6,3 %. Galvenā šo mālu atšķirība ir saistāma ar to mineraloģisko frakciju sastāvu. Abu mālu minerālu frakcija ir pārstāvēta ar illītiem un nelielu kaolinīta vai hlorītu piemaisījumu. Savukārt visai atšķirīgs ir šīs frakcijas daudzums katrā no tiem – mālu minerālu frakcijas daudzums Apriķu mālos tiek vērtēts ap 86 %, Nīcgales – ap 73 % [27]. Jāatzīmē arī atšķirīgā puteklainās frakcijas klātie, ko galvenokārt pārstāv karbonātus saturoši minerāli – Apriķu mālos vidēji tā tiek vērtēta ap 11,7 %, Nīcgales – ap 22,0 %. Kopumā mālu klātie poru keramikas izejas maisījumos, īpaši – mālaino minerālu frakcija, galvenokārt saistīta ar šķidrās fāzes veidošanas apdedzināšanas procesā, kas ir saķepšanas procesu veicinošs faktors. Tam ir arī dominējoša nozīme paredzamo fāžu (galvenokārt amorfās un gāzveida) veidošanā no izvēlētajiem izejvielu maisījumiem. Savukārt MgCO_3 un $\text{Al}(\text{OH})_3$ klātie, kā arī kvarca smiltis pēc to sadalīšanās apdedzināšanas procesā, galvenokārt nodrošina nepieciešamo komponentu stehiometriju, lai izveidotos dominējošā – kordierīta kristāliskā fāze.

Malto izejvielu daļiņu sadalījuma raksturojums, kas iegūts ar lāzera granulometrijas metodes palīdzību, redzams 3.1. tabulā. Lāzera granulometrija sniedz statistiski pilnīgu un tiešu informāciju par daļiņu izmēru sadalījumu maisījumos.

3.1. tabula

Maltu (smiltis, N5, A5) un nemaltu (mālu) dabisko izejvielu lāzera granulometrijas rezultāti, μm

	Maltas kvarca smiltis (20 h)	Nīcgales māls	Apriķu māls	Malts N5 (2 h)	Malts A5 (2 h)
Vidējais daļiņu izmērs (mediāna)	14,0	6,0	5,0	16,3	15,8
Starpkvartiļu diapazons	20,0	8,1	7,8	24,5	23,4

Izejvielu maisījuma daļiņu sadalījuma pamatsastāvā N5 un A5 vidējais daļiņu izmērs māliem ir aptuveni, 5,0–6,0 μm , sagatavoto pamatsastāvu daļiņu izmērs – 15,8–16,3 μm . Līdz ar to malšanas rezultātā vidējais daļiņu izmērs sastāviem N5 un A5 palielinājies vidēji 2,6 reizes attiecībā pret mālu daļiņu izmēriem, bet praktiski neizmainījies attiecībā pret kvarca smilšu izejvielu (3.1. tab.). Līdz ar to var secināt, ka izejas sastāvu dispersitāti galvenokārt nosaka rupjākās (smilšu) izejvielas smalkuma pakāpe.

Ar slāpekļa absorbcijas analīzes metodi noteiktais īpatnējais virsmas laukums izejvielām un maltajiem sastāviem redzams 3.2. tabulā.

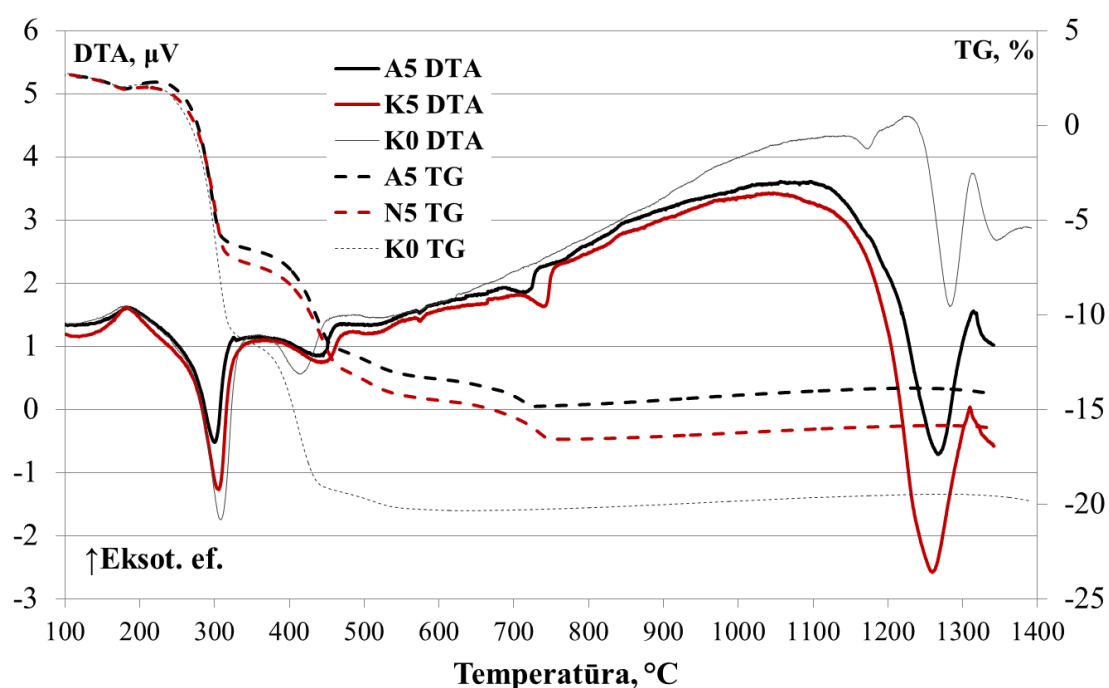
3.2. tabula

Izmantoto izejvielu un malto sastāvu īpatnējās virsmas laukumi S , m^2/g

MgCO_3	$\text{Al}(\text{OH})_3$	Kvarca smiltis	Nīcgales māls	A5	N5	K0
$29,4 \pm 0,1$	$24,7 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,1$	$24,3 \pm 0,1$	$3,4 \pm 0,1$	$3,5 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,1$

Kā redzams 3.1. un 3.2. tabulā, abi mālu pulveri, kā arī sintētiskās izejvielas [MgCO_3 un $\text{Al}(\text{OH})_3$] ir ar salīdzinoši augstu īpatnējo virsmas laukumu, tajā pat laikā smilšu īpatnējā virsma saglabājas zema, kas samazina izejas maisījumu A5 un N5 īpatnējās virsmas laukumu vidēji līdz $3,4 \text{ m}^2/\text{g} \pm 0,1 \text{ m}^2/\text{g}$ sastāviem ar mālu piedevu (A5 un N5), bet kontrolparaugam K0 – līdz $1,6 \text{ m}^2/\text{g}$. Līdz ar to jāsecina, ka mālu komponenti aptuveni divkārt palielina izejas maisījumu īpatnējo virsmas laukumu, kas varētu atvieglot saķepšanas procesu.

Diferenciāli termiskās analīzes rezultāti sastāvu paraugiem N5, A5 un K0 redzami 3.1. attēlā. Pamatprocesi, kuru rezultātā notiek paraugu masas zudumi, norit līdz aptuveni 750°C , kontroles sastāvam (K0), kam nav mālu piedevas – līdz 550°C . Endotermiskie efekti līdz 750°C saistāmi ar, pirmkārt, fizikāli un ķīmiski saistītā ūdens izdalīšanos, otrkārt, ar $\text{Al}(\text{OH})_3$ sadalīšanos, izejot sarežģītu transformācijas procesu no $\text{Al}(\text{OH})_3$ (gibsa forma) līdz $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (korunda forma) stāvoklim, formāli pēc reakcijas $2\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}\uparrow$, starpstadijās izveidojot $\gamma\text{-AlOOH}$ (boemītu), kā arī γ , δ , χ , θ un $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ formas [28]. Jāatzīmē, ka karbonātu sadalīšanās efekti tiem raksturīgajā temperatūru diapazonā ap $800\text{--}900^\circ\text{C}$ nevienā no sastāviem nav novēroti.



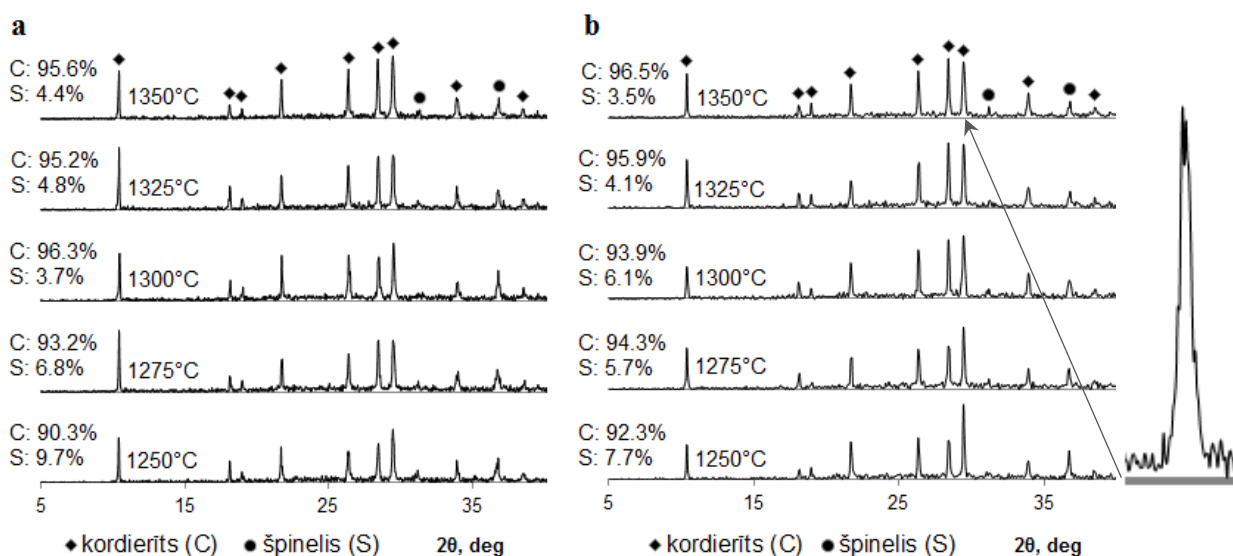
3.1. att. Diferenciāli termiskā analīze (DTA) paraugiem A5, N5 un K0.

Dominējošie endotermiskie procesi visos gadījumos noris temperatūrā virs 1100 °C, kad pastiprināti sāk veidoties šķidrā fāze, ko paraugiem A5 un N5 nodrošina galvenokārt illītu mālu piedeva. Temperatūrā virs 700 °C pēc illītu mālu struktūras “sabrukšanas” (kas redzama arī DTA līknēs paraugiem A5 un N5 ar mālu piedevu), realizējoties iespējamai Ca(Mg)-Al(Fe)-Si-O mikroeitaktikai, notiek relatīvi intensīva šķidrās fāzes veidošanās. Maisījumos ar mālu piedevu temperatūras diapazonā 1100–1400 °C noritošie procesi ir strauji un, vairākiem procesiem noritot vienlaikus, grūti izšķirami. Zemtemperatūras kordierīta veidošanās noris zemākās temperatūrās nekā kontroles paraugā, kas skaidrojama ar dzelzs savienojumu klātbūtni. Dzelzs oksīdu ķīmiskas reducēšanās rezultātā pēc reakcijas $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 4\text{FeO} + \text{O}_2\uparrow$ noris paraugu uzpūšanās izdalījušās gāzveida fāzes rezultātā, kā arī paraugu vizuāla atkrāsošanās no sarkanbrūniem uz gaiši pelēkiem dzelzs savienojumu oksidācijas pakāpes maiņas dēļ.

Savukārt kontroles sastāvā jaunu fāžu veidošanās ir pakāpienveida un noris diapazonā 1200–1400 °C, kurā atrodami divi endotermi (1185 °C un 1280 °C temperatūrā) un divi eksotermi efekti (1250 °C un 1320 °C temperatūrā). Endotermie efekti saistāmi ar komponentu transformācijas un nukleācijas procesiem, eksotermie efekti – ar β-kordierīta (zemākā temperatūrā) un α-kordierīta (augstākā temperatūrā) veidošanos. Izteiktais endotermiskais efekts starp abiem kristalizācijas punktiem, visticamāk, saistīts ar zemtemperatūras kordierīta sabrukšanu.

3.2. Keramisko materiālu struktūras raksturojums

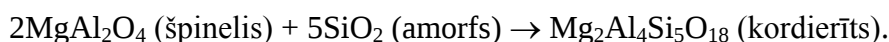
Galvenie kordierīta kristalizācijas procesi paraugos A5 un N5 ar mālu piedevu noris temperatūrās virs 1250 °C, tāpēc kristālisko fāžu izmaiņas ar rentgendifrakcijas palīdzību ir noteiktas paraugiem, kas apdedzināti temperatūras diapazonā 1250–1350 °C ik pa 25 °C. Kā liecina 3.2. attēlā redzamie dati, visi apdedzinātie paraugi ir izteikti kristāliski, un kā galvenā kristāliskā fāze, tajā skaitā arī paraugā K0, ir konstatēts kordierīts.



3.2. att. Rentgenfāžu analīzes rezultāti sastāvam A5 (a) N5 (b) pēc apdedzināšanas 1250–1350 °C diapazonā. Izcēlums – 29–30° refleksa palielinājums.

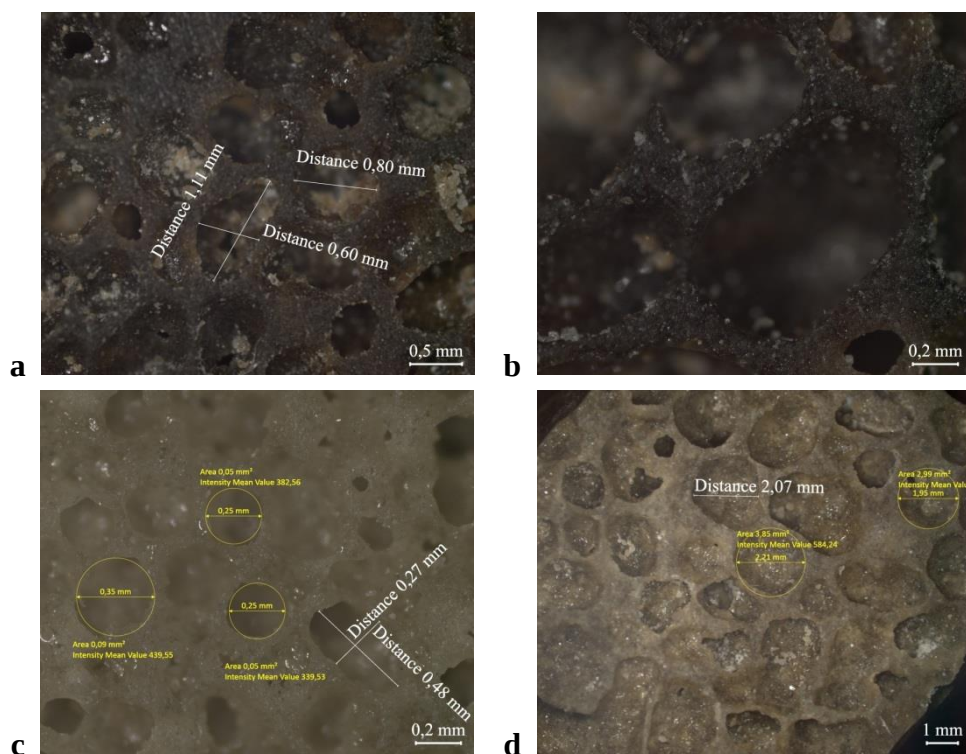
Kā sekundārā fāze visos sastāvos ir konstatēts špinelis. Zemākās temperatūrās (1200 °C, nav uzrādīts) konstatētās fāzes – korunds, kvarcs, anortīts, sapfīrīns temperatūrās, sākot no 1250 °C, reakciju ceļā ir vai nu transformējušās par kordierīta / Mg špineļa savienojumiem, vai arī šīs fāzes ir izkusušas un galaproduktā veido amorfo stiklveida fāzi. Lai arī amorfās fāzes sastāvs ar rentgendifrakcijas palīdzību nav nosakāms, ir izvirzāma hipotēze, ka šī fāze daļēji veidota no K-Na-Ca-Fe savienojumiem ar kordierītā nesaistīto SiO₂ (un, iespējams, daļēji arī Al₂O₃), jo šo elementu klātbūtne kristālisku fāžu veidā nav konstatēta. Tiesa, Fe²⁺ spēj daļēji aizvietot Mg²⁺ kordierīta/špineļa kristāliskajā struktūrā.

Veicot Rītvela analīzi visiem sastāviem un par paraugu izmantojot kordierīta (JCPDS #01-089-1487) un magnija špineļa (JCPDS #01-075-1798) modeļdatus, redzams, ka špineļa/kordierīta attiecība, paaugstinot apdedzināšanas temperatūru, samazinās, t. i., špinelis reaģē ar amorfajā fāzē esošo silīcija dioksīdu, no jauna veidojot kordierītu saskaņā ar reakciju:



Sastāvam A5 lielākā kordierīta/špineļa attiecība konstatēta 1300 °C temperatūrā, bet augstākās temperatūrās attiecība samazinās, kas liecina, ka šajos termodinamiskajos apstākļos noris pretēja reakcija, t. i., kordierīta kristāliskā fāze sadalās par špineli un amorfu SiO₂. Rītvela analīzē konstatēts arī tas, ka visi paraugi ir ar jauktu α/β-kordierīta kristālisko fāžu klātbūtni, kuru attiecība kvantitatīvi precīzi nav nosakāma, bet ir kvalitatīvi konstatējama rentgenfāžu analīzē, pie 29–30 2θ grādiem konstatējot refleksa šķelšanos.

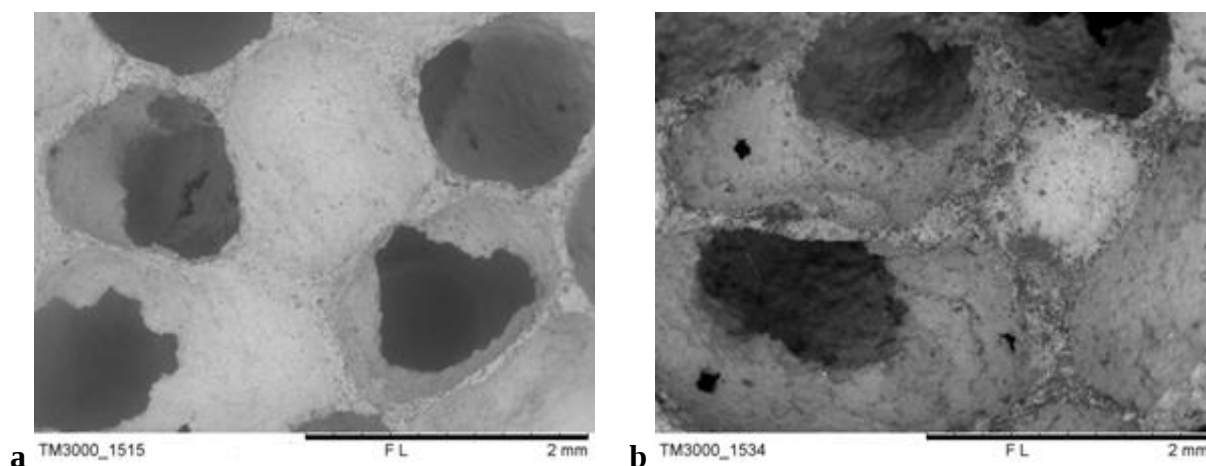
Izsmēlošu informāciju par paraugu makroskopisko poru/materiāla struktūru sniedz stereomikroskopijas (3.3. a–d att.) un skenējošās elektronmikroskopijas (3.4.–3.7. att.) attēli.



3.3. att. Paraugu A5 1250 (a), A5 1300 (b), N5 1250 (c) un N5 1300 (d) šķērsgriezuma stereomikroskopijas attēli dažādos palielinājumos.

Attēlos redzams, ka paraugi raksturojami kā pārsvarā slēgtu poru sistēmas. Atsevišķu poru struktūra ir ierobežoti caurejoša, uz ko norāda atvērumi atsevišķu poru iekšējā virsmā. Paraugu poru izmēri nav vienādi un ir stipri atkarīgi gan no kompozīcijas, gan apdedzināšanas temperatūras. Atzīmes fotoattēlos sniedz aptuvenu priekšstatu par parauga poru efektīvo diametru. Vidēji novērtētais paraugu A5 1250 poru diametrs ir ap 0,6–1,0 mm (3.3. a att.); augstākā temperatūrā (1300 °C) iegūto paraugu poru diametrs pieaug līdz 2,0–2,2 mm (3.3. b att.), kas liecina par krasu fizikāli ķīmisko procesu norisi tieši šajā temperatūras diapazonā. Līdzīgā kārtā paraugu N5 1250 °C iegūto paraugu vidējais poru diametrs ir 0,5–0,8 mm (3.3. c att.), savukārt paraugu, kas iegūti 1300 °C, 1,9–2,1 mm (3.3. d att.). Augstākā temperatūrā iegūto paraugu vidējais poru diametrs paliek praktiski nemainīgs, vidēji svārstoties $2,0 \text{ mm} \pm 0,2 \text{ mm}$ robežās. Papildus poru tipam un izmēram stereomikroskopa attēlos novērots, ka paraugu sienīņas attiecībā pret poru izmēriem ir plānas, turklāt ievērojamā apjomā izklātas ar stiklveidīgas masas sakopojumiem individuālu agregātu veidā gan augstākā, gan zemākā temperatūrā iegūtiem paraugiem.

Alternatīvu priekšstatu un informāciju par paraugu mikrostruktūru sniedz skenējošās elektronmikroskopijas (SEM) attēli. 3.4. attēlā redzama neapstrādāta parauga A5 1300 šķērsriezuma makrostruktūra, kas ir salīdzināma ar attēliem, kas iegūti ar stereomikroskopa palīdzību. Attēlā redzams, ka paraugs raksturojams ar liela izmēra (1,5–2,0 mm) porām, kas savstarpēji atdalītas ar salīdzinoši šaurām (<0,1 mm) materiāla sienīņām.

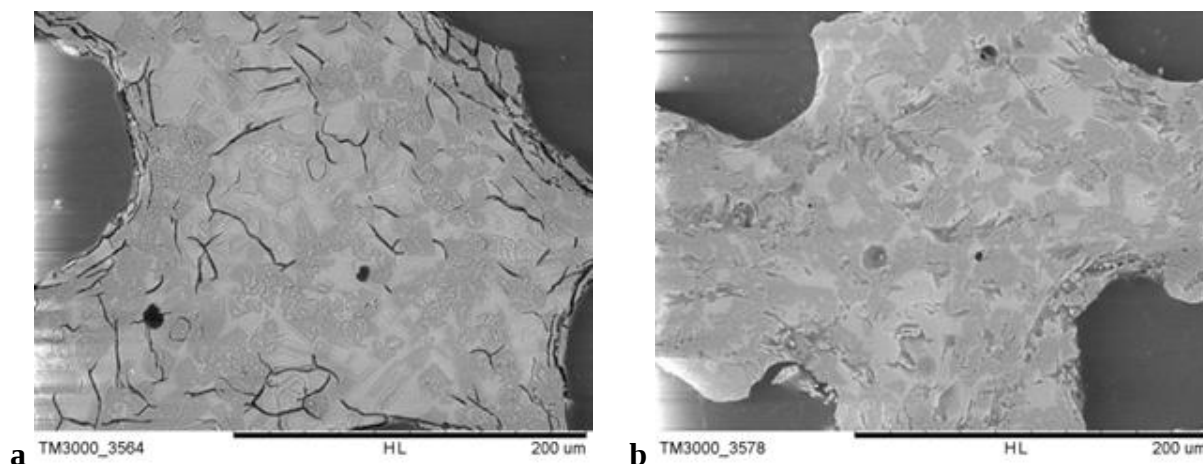


3.4. att. Paraugu N5 1300 (a) un A5 1300 (b) šķērsriezuma SEM attēls, 50× palielinājums.

Līdzīgi kā stereomikroskopa attēlos, arī šeit novērojama daļēji caurejošas poras, par ko liecina tumšākie apgabali (atvērumi) atsevišķu poru virsmā. Atšķirībā no stereomikroskopa attēliem SEM attēlos stiklveida fāzes graudveida agregātu klātbūtne nav novērojama, kas skaidrojams ar atšķirībām SEM un stereomikroskopa attēla iegūšanas principiem.

3.5. attēlā redzama paraugu A5 1275 (kodinātas) un N5 1275 (nekodinātas) pulētas virsmas struktūra. Bez kodināšanas (3.12. b att.) virsmas attēlā kristāliskie/stiklveida apgabali atšķirami vien nosacīti, balstoties uz lokālām toņu atšķirībām (tumšākie apgabali – kristāliskā kordierīta/špineļa fāze, gaišākā – stiklveida fāze, balstoties uz pieņēmumu, ka kristāliskā fāze

satur mazāku daudzumu “smago” Fe, Ca, K elementu, līdz ar to SEM attēlos ir relatīvi tumšāka nekā stiklveida fāze, kas šo elementu savienojumus, visticamāk, satur ievērojami lielākā daudzumā). Papildus toņu atšķirībai par to, ka tumšākie apgabali materiāla sienīnās ir kristāliskā fāze, liecina arī šīs daļas taisnās, asšķautņainās formas, kas īpaši labi redzamas 3.6. a attēlā. Šajā paraugā uzmanība jāpievērš arī tipiski izteiktajiem heksagonālas formas kristāliem, kuru “tukšo” centrālo daļu ieskauj plāns stiklveida fāzes slānis un sīkkristālisku agregātu saliņas.



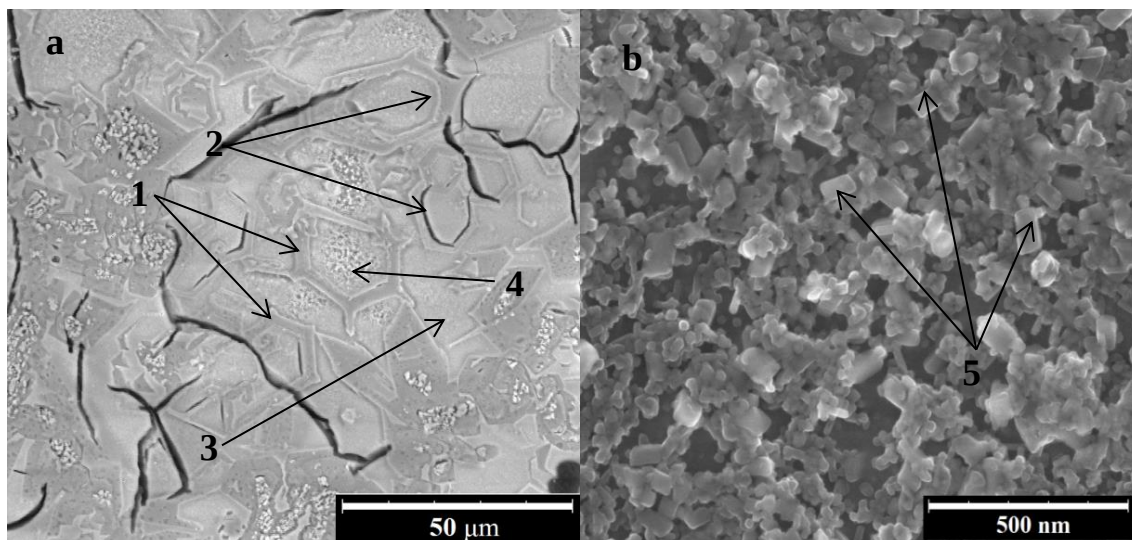
3.5. att. Paraugu A5 1275 (a, apstrādāta virsma) N5 1275 (b, neapstrādāta virsma) vizuālās atšķirības pie 500× palielinājuma. Tumšākie apgabali – kristāliskā fāze, gaišākie – stiklveida.

Apskatot šo paraugu lielākā palielinājumā (3.6. att.), skaidri redzams, ka heksagonālās formas kristālu iekšējo daļu ieskaujošo slāni degradējusi kodināšana, kas tieši norāda uz šī reģiona stiklveida dabu. Lielākā palielinājumā apskatot centrālo daļu (3.6. b att.), redzams, ka sīkkristāliskie agregāti ir veidoti no mikroprizmatiskiem, cieši nesaistītiem kristāliem. Ņemot vērā literatūras datus par α - un β -kordierīta kristāliskajām struktūrām, jāsecina, ka relatīvi lieli, bet centrāli “tukšie”, kristalogrāfiski “pareizas” formas heksagonālie kristāli materiāla sienīnās ir nepilnīgi izveidojušies α -kordierīta kristāli. Ņemot vērā stiklveida fāzes slāņa un kristālu agregātu klātbūtni šo lielo heksagonu iekšienē, jāpieņem, ka sīkkristāliski agregāti ir sākotnēji izveidojušās, ortorombiskā β -kordierīta “pārpalikumi”, kas ar sekundāri ģenerētas stiklveida (viskozās) fāzes starpniecību pārkristalizējas augsttemperatūras heksagonālajā α -kordierīta (indialīta) formā. Šādā veidā papildus tiek pamatoti rentgendifrakcijas dati par α/β -kordierīta jauktās fāzes eksistenci materiālā.

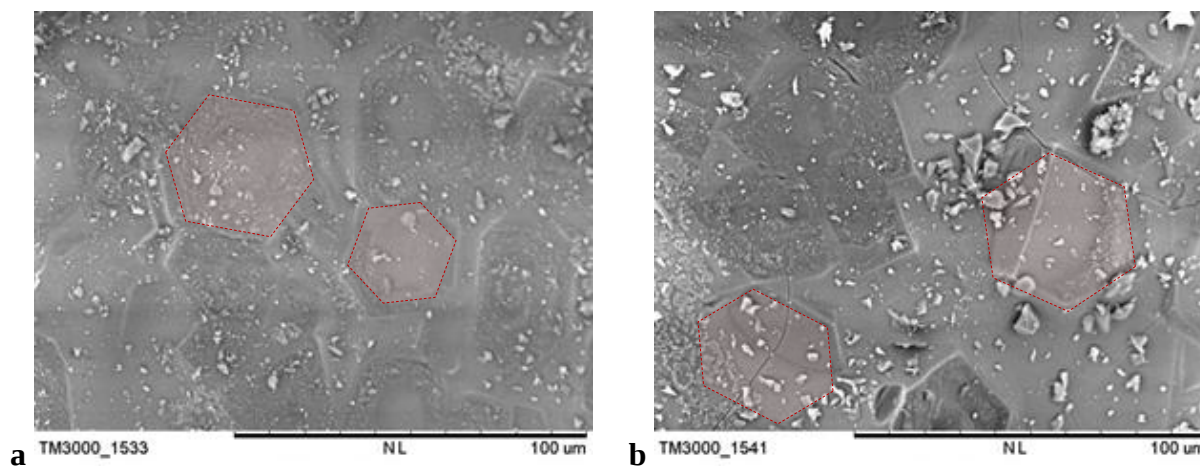
Ņemot vērā SEM mikrostruktūras un rentgendifrakcijas datu analīzes rezultātus, iespējams izvirzīt hipotēzi, ka α -kordierīts veidojas no β -kordierīta kristāliem, ar sekundāri ģenerētas stiklveida fāzes palīdzību pakāpeniski pārejot vienas fāzes savienojumā. Tiesa, eksperimentu ietvaros vienfāzes materiāla stāvoklis netika panākts un, iespējams, praktiski nav sasniedzams kordierīta termiskās sadalīšanās punkta tuvuma dēļ.

Līdzīga aina tai, kas redzama 3.6. attēlā, ir arī paraugiem, kas iegūti augstākās temperatūrās (3.7. att.). Arī šajā gadījumā novērojami līdz galam neaizpildītu heksagonālu kristālu klātbūtne un ievērojams stiklveida (viskozās) fāzes saturs. Jāpiebilst, ka šajos attēlos redzami α -kordierīta (heksagonālie) kristāli biežāk nekā zemāku temperatūru paraugos

redzami deformētu (izstieptu/saplacinātu) formu veidā, kas liecina par pieaugošu atsevišķu α -kordierītu savstarpējo kristalizācijas telpas konkurenci. Augstākās temperatūrās iegūto paraugu heksagonālo kristalītu izmēri ir lielāki ($\approx 30\text{--}40\text{ }\mu\text{m}$, aptuveni mērījumi), salīdzinot ar zemākās temperatūrās iegūtajiem ($<20\text{ }\mu\text{m}$, aptuveni mērījumi).



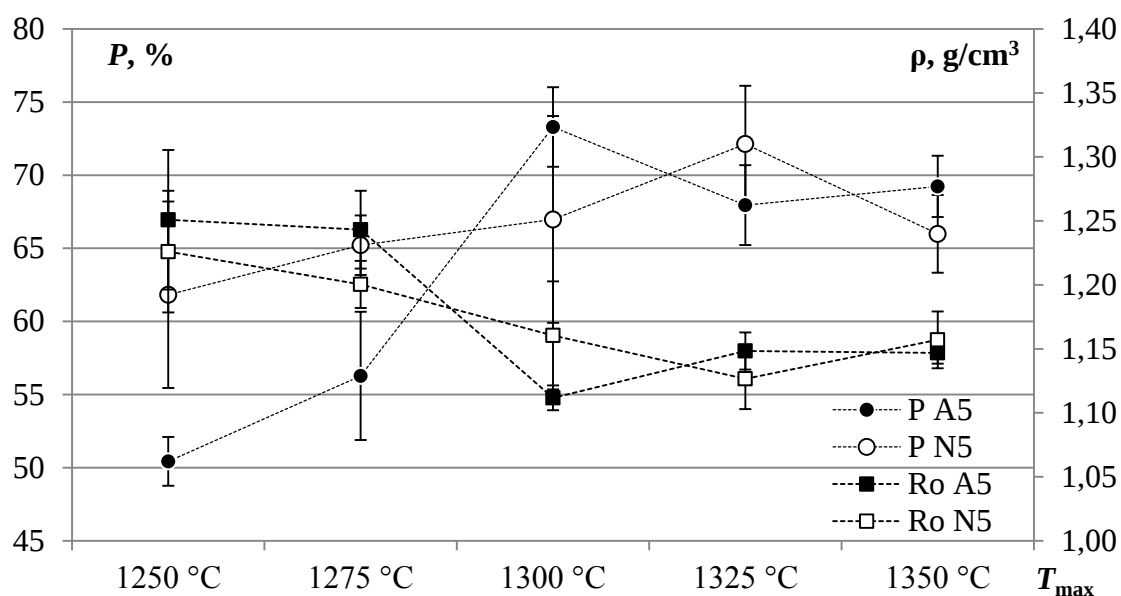
3.6. att. Parauga A5 1275 kodinātas/pulētas virsmas mikrofotogrāfijas (kolāža) $1000\times$ (a) un $50000\times$ (b) palielinājumā. 1 – heksagonālas formas “tukšie” kristalīti; 2 – sekundāri ģenerētais stiklveida fāzes starpslānis; 3 – primārā stiklveida fāze; 4 – mikrokristālu agregāti; 5 – prizmatiski ortorombiskie mikrokristāli “tukšo” kristalītu kodolā, (2) avots.



3.7. att. Paraugu A5 1300 (a) un N5 1300 (b) neapstrādātas virsmas sienu struktūra $1000\times$ palielinājumā. Attēlos novērojama heksagonālu apgabalu (α kordierīta) klātbūtne (apvilkta ar sarkanu kontūru).

Paraugu porainības un šķietamā blīvuma dati, kas iegūti ar Arhimēda metodi, redzami 3.8. attēlā. Paraugi ir ar augstu kopējo poru tilpuma daļu, vispārīgi – $50\text{--}75\%$ robežās. Secināms, ka paraugu šķietamās porainības vērtības ir stipri vien atkarīgas no maksimālās apdedzināšanas temperatūras, turklāt uzskatāmi redzams, ka poru veidošanās process ir nelineārs attiecībā pret maksimālo apdedzināšanas temperatūru. Raksturīgi, ka, paaugstinot apdedzināšanas temperatūru, paraugu šķietamā porainība palielinās, līdz sasniedz noteiktu

maksimālo vērtību, pēc kuras turpmāka temperatūras paaugstināšana izraisa pretēju parādību – šķietamā porainība nedaudz samazinās. Sastāva A5 maksimālā šķietamā porainība ($\approx 73,3 \% \pm 2,7 \%$) tiek sasniegta, paraugu apdedzinot $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrā, savukārt sastāva N5 maksimālā šķietamā porainība ($\approx 72,1 \% \pm 4,0 \%$), apdedzinot $1325\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrā. Visu paraugu tilpummasas ir $1,1\text{--}1,3\text{ g/cm}^3$ robežās, kas tos padara vien nedaudz blīvākus par ūdeni. Salīdzinot paraugu tilpummasas maiņu, pieaugot apdedzināšanas temperatūrai, var konstatēt, ka paraugi kļūst pakāpeniski mazāk blīvi, kas ir apgriezti salīdzināms ar šķietamās porainības maiņu apdedzināšanas temperatūras pieauguma ietekmē. Lai gan A5 sastāva paraugu tilpummasas vērtības lielākoties ir augstākas nekā N5 paraugiem, zemāko tilpummasas vērtību ($1,11\text{ g/cm}^3 \pm 0,01\text{ g/cm}^3$) uzrāda paraugs no A5 sastāva, kuram apgriezti proporcionāli šķietamās porainības datiem tilpummasa strauji samazinās, to apdedzinot $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrā. Arī sastāva N5 paraugi uzrāda vienmērīgu tilpummasas samazināšanos apdedzināšanas temperatūras pieaugšanas virzienā, savu zemāko vērtību ($1,13\text{ g/cm}^3 \pm 0,02\text{ g/cm}^3$) sasniedzot pie $1325\text{ }^{\circ}\text{C}$ apdedzināšanas temperatūras. Kontroles parauga K0 ūdens uzsūce ir tikai $1,30 \%$, blīvums – $2,30\text{ g/cm}^3$.



3.8. att. Sastāvu A5 (●, ■) un N5 (○, □) paraugu porainības (P) un tilpummasas (ρ) atkarība no maksimālās apdedzināšanas temperatūras ($T_{\max}$).

Dzīvsudraba porozimetrija sniedz datus par porām materiālā ierobežotā diapazonā, kas praktiski nepārsniedz $0,006\text{--}1000\text{ }\mu\text{m}$ robežu. Pēc virsmas mikroskopijas rezultātiem secināms, ka lielākā daļa visu paraugu makroskopisko poru struktūru veidojošās poras ir ar izmēru virs $0,5\text{ mm}$, jāsecina, ka informācija, ko sniedz dzīvsudraba porozimetrija, galvenokārt attiecas uz porām, kas atrodas paraugu poru sienīnās un ir arī saskatāmas mikroskopijas attēlos. Šīs mikroizmēra (šajā kontekstā – poras, kuru diametrs ir $0,1\text{--}1000\text{ }\mu\text{m}$ robežās) poras ir vien neliela daļa no kopējā paraugu tilpuma. Tiesa, arī mikroskopo poru klātbūtnei, izmēram un daudzumam paraugā ir liela nozīme, jo šādu struktūrelementu klātesamība palielina materiāla spēju piesaistīt dažādus ķīmiski aktīvus savienojumus, tai

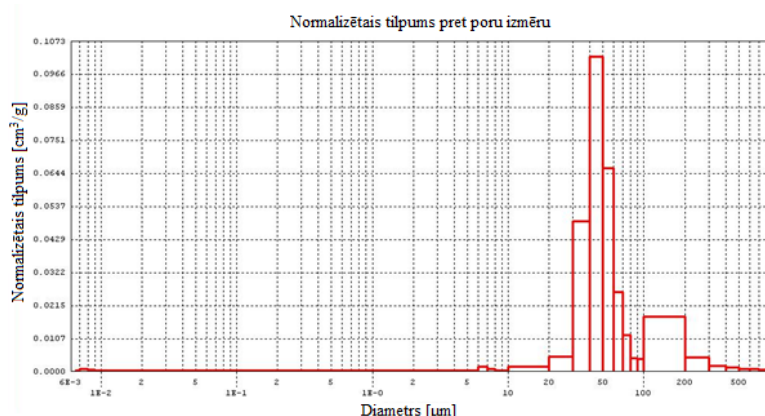
skaitā mikro un nano izmēra daļiņveida katalizatorus, virsmaktīvās vielas u. c. 3.3. tabulā apkopoti paraugu dzīvsudraba porozimetrijas dati un, kā liecina rezultāti, paraugu mikroporu veidošanās evolūcija atkarībā no apdedzināšanas temperatūras ir specifiska un starp sastāviem ievērojami atšķirīga.

3.3. tabula

Dzīvsudraba porozimetrijas rezultāti paraugiem, kas iegūti 1250 °C, 1300 °C un 1350 °C

Paraugs	Sadalījums	Poru izmēru diapazons	Poru tīlp., cm ³ /g	Porainība, %
A5 1250	bimodāls	>75 % 30–60 μm; <25 % 100–200 μm	0,30	6,00
A51300	monomodāls	>80 % 100–200 μm	0,42	9,30
A51350	bimodāls	>75 % 1–2 μm; <25 % 100–200 μm	1,60	25,79
N51250	polimodāls	>50 % 100–200 μm	0,03	0,51
N51300	monomodāls	>90 % 0,1–0,2 μm	3,00	45,38
N51350	monomodāls	>90 % 70–200 μm	0,43	8,39

Piemēram, sastāva A5 1250 °C temperatūrā apdedzināto paraugu mikroskopisko poru izmēru sadalījums (3.9. att.) ir bimodāls, vairāk nekā 75 % no šīm porām ir izmērā 30–60 μm, savukārt mazāk par 25 % – izmērā 100–200 μm. Tiesa, mikroporu īpatsvars materiālā ir salīdzinoši neliels, mazāks par 0,3 cm³/g, porainība, ko rada šī diapazona poras, – 6,00 % (kopējā porainība šī sastāva paraugam ir >50 %).



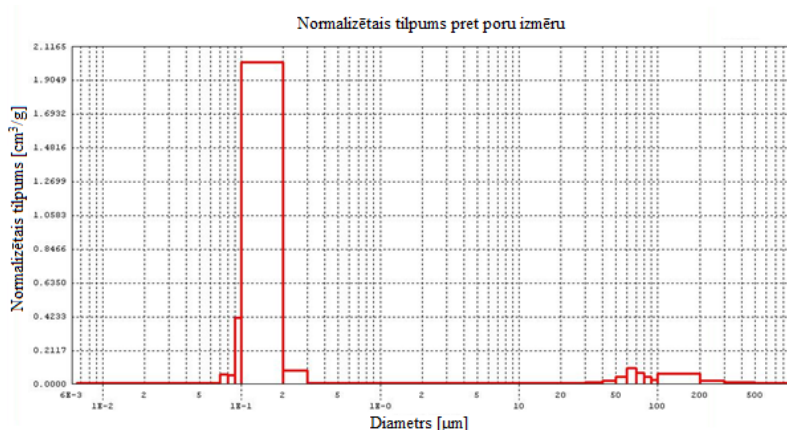
3.9. att. Ar dzīvsudraba porozimetrijas palīdzību noteiktais paraugu A5 1250 poru izmēru (μm) sadalījums.

Paaugstinot apdedzināšanas temperatūru līdz 1300 °C, paraugā konstatē mikroporu izmēru un īpatsvara pieaugumu, kā arī paraugā izveidojas monomodāls poru izmēru sadalījums. Šajā paraugā vairāk nekā 80 % visu mikroporu ir izmērā 100–200 μm, atlikusī daļa – nedaudz zem vai virs šī diapazona. Šī tipa poru īpatsvars paraugā ir pieaudzis līdz 0,42 cm³/g, un īpatnējā virsma, ko rada šīs poras, līdz 9,3 %. Paaugstinot apdedzināšanas temperatūru līdz 1350 °C,

paraugā konstatē bimodāla sadalījuma mikroporu veidošanos, turklāt lielākajai daļai poru ir izteikti mazāki izmēri nekā līdz šim – 1–5 μm robežās, un tikai $\approx 25\%$ poru ir saglabājušas 100–200 μm izmērus. Kopējā porainība šim paraugam samazinājās, salīdzinot ar 1300 $^{\circ}\text{C}$ temperatūrā iegūto paraugu, tāpēc likumsakarīgs rezultāts būtu mikroporu radītās porainības sarukums, taču pretēji gaidītajam mikroporu radītā porainība izrādījās pieaugusi līdz 25,79 %, savukārt poru tilpuma īpatsvars – līdz 1,6 cm^3/g .

Turpretim sastāva N5 paraugam, kas iegūts 1250 $^{\circ}\text{C}$ temperatūrā, mikroporu sadalījums ir izkļaidēts plašās robežās; vairāk nekā 50 % poru izmērs ir 100–200 μm diapazonā, atlikusī daļa – aptuveni līdzvērtīgās daļās ir sadalīta starp 10–100 μm un 200–900 μm . Turklāt šī parauga mikroporu aizņemtajam tilpumam un porainībai ir īpaši mazas vērtības.

Paaugstinot apdedzināšanas temperatūru līdz 1300 $^{\circ}\text{C}$ (3.10. att.), tiek iegūts paraugs, kurā mikroporu sadalījums ir krasi atšķirīgs no zemākā temperatūrā iegūtā parauga: mikroporu sadalījums ir ar izteikti šauru sadalījumu, un vairāk nekā 90 % šo poru atrodas 0,1–0,2 μm diapazonā, savukārt mazāk par 5 % – 40–300 μm diapazonā. Īpatnēji, bet šo mazāko mikroporu aizņemtais tilpuma īpatsvars ir negaidīti liels – aptuveni 3,0 cm^3/g , un šo poru radītā porainība veido aptuveni 45,38 %.



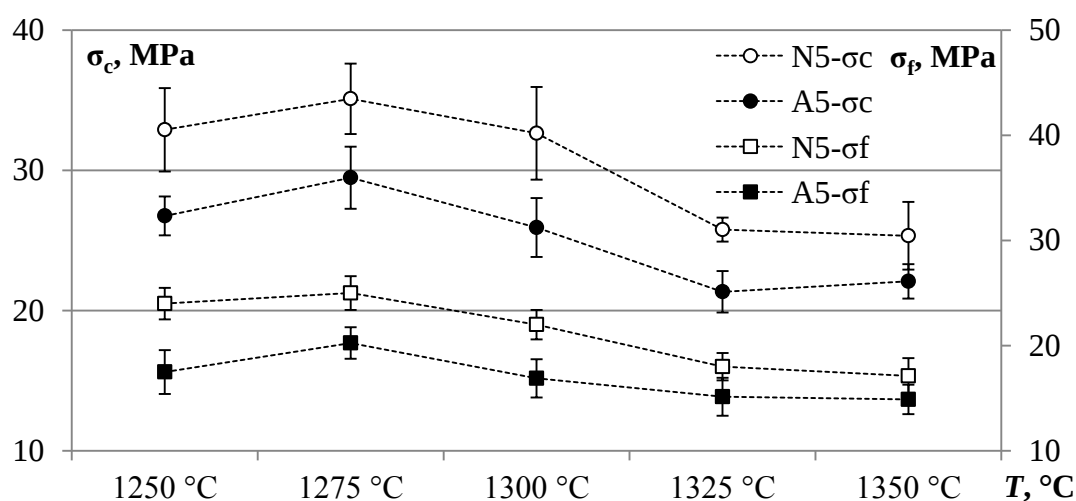
3.10. att. Ar dzīvsudraba porozimetrijas palīdzību noteiktais paraugu N5 1300 poru izmēru (μm) sadalījums.

Paaugstinot apdedzināšanas temperatūru līdz 1350 $^{\circ}\text{C}$, sastāva N5 paraugi atkārtoti izmaina poru sadalījumu, šķietami atdarinot 1250 $^{\circ}\text{C}$ poru sadalījumu. Atšķirība ir tikai tāda, ka poru sadalījums kļuvis nedaudz šaurāks – vairāk nekā 50 % poru ir 80–200 μm robežās, un šo poru veidotais īpatsvars ir lielāks – 0,43 cm^3/g ; attiecīgi šo poru veidotā porainība ir 8,39 %. Līdz ar to jāsecina, ka nepārtraukta apdedzināšanas temperatūras paaugstināšana nav viennozīmīgi labvēlīga mikroporu izveidošanai materiālā – atkarībā no sastāva eksistē noteikts, eksperimentāli nosakāms, šaurs apdedzināšanas temperatūras diapazons, kurā izteikti veidojas mikronu izmēra poras, ko pārkāpjot (vai arī nesasniedzot) mikroporu daudzums strauji sarūk, priekšroku dodot konkurējošam makroporu veidošanās procesam materiālā. Darbā pētīto sastāvu optimālā apdedzināšanas temperatūra, ņemot vērā mikroporu veidošanos, ir ap 1300 $^{\circ}\text{C}$.

3.3. Mehāniskās īpašības

Paraugu no A5 un N5 sastāviem spiedes (σ_c) un lieces (σ_f) stiprība atkarībā no apdedzināšanas temperatūras redzamas 3.11. attēlā. Abu sastāvu paraugiem raksturīga spiedes un lieces stiprības samazināšanās, pieaugot apdedzināšanas temperatūrai. Augstākus stiprības rādītājus uzrāda paraugi no N5 sastāva, kas ir īpatnēji, ņemot vērā, ka šī sastāva paraugiem ir augstāks poru saturs nekā A5 paraugiem. Līdz ar to iespējamās atšķirības rada abu materiālu mikrostrukturālās atšķirības cietās fāzes sastāvā. Jāatceras, ka sastāva N5 paraugi raksturojami ar mazāka izmēra porām un lielāka apjoma poru virsmas laukumu, kas tādējādi pierāda smalkākas struktūras eksistenci. Šādas struktūras poru sienām piemīt lielāka kopējā mehāniskā slodze, salīdzinot ar attiecīgo temperatūru sastāva A5 paraugiem, kuru poras ir vidēji lielākas, līdz ar to poru sienīņu struktūra – mehāniski mazāk izturīga.

Abu sastāvu paraugi sasniedz maksimālās vērtības pie apdedzināšanas 1275 °C temperatūrā, kam seko pakāpeniska stiprības vērtības samazināšanās un minimuma sasniegšana: sastāvam A5 – 1325 °C temperatūrā, sastāvam N5 – 1350 °C temperatūrā. Stiprības samazinājums atbilst porainības pieaugumam, vienlaikus nekonstatējot lēcienveida stiprības samazinājumu paraugam A5, kas iegūts 1300 °C temperatūrā, lai gan šajā temperatūrā iepriekš novērots straujš porainības pieaugums, kas papildus norāda arī uz pietiekami lielu materiāla cietās fāzes struktūras nozīmi mehāniskās izturības rādītāju veidošanā.

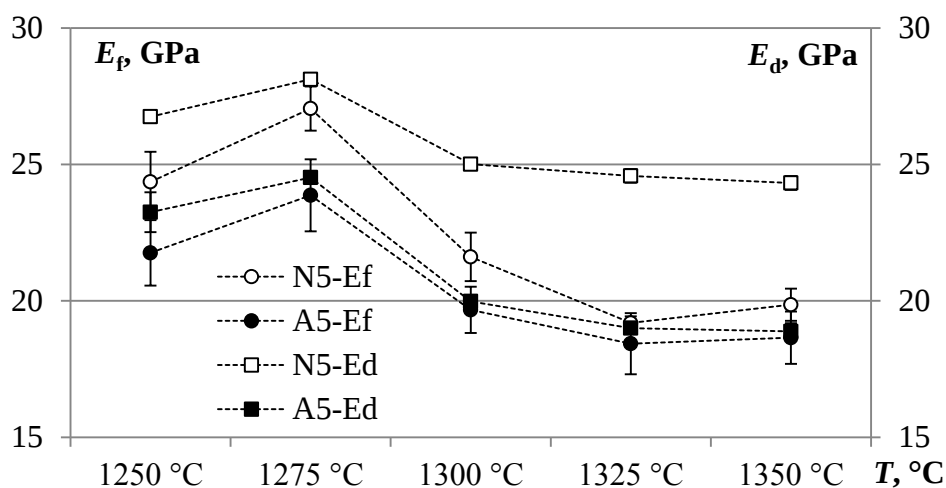


3.11. att. Sastāvu A5 (●, ■) un N5 (○, □) paraugu spiedes (σ_c) un lieces (σ_f) stiprība atkarībā no apdedzināšanas temperatūras.

Kopumā stiprības rādītāji abiem sastāviem vērtējami kā apmierinoši, ņemot vērā, ka abi sastāvi visā apdedzināšanas temperatūras diapazonā, neskatoties uz salīdzinoši augsto poru saturu, ir ar spiedes stiprības vērtībām virs 20 MPa. Starp spiedes un lieces stiprību abu sastāvu paraugiem konstatēta spēcīga korelācija, t. i., šo vērtību Pīrsona korelācijas koeficienti ir aprēķināti kā $r_{N5} = 0,982$ un $r_{A5} = 0,995$, kas liecina par spēcīgu pozitīvu korelāciju. Attiecīgi determinācijas koeficients $r_{N5}^2 = 0,964$ un $r_{A5}^2 = 0,990$ norāda, ka abos sastāvos spiedes un lieces stiprības rādītājus praktiski ietekmē vieni un tie paši apstākļi, kas,

visticamāk, ir paraugu porainība un poru sadalījums, kā arī viskoelastiskie procesi, kas saistāmi ar cietās fāzes sastāvu (kristāliskās, stiklveida fāzes proporcijām, graudu izmēru).

Abu sastāvu elastības moduļi tika noteikti ar divu metožu palīdzību: pirmajā gadījumā – izmantojot lieces stiprības testa datus, otrajā – dinamiski mehāniskās analīzes (DMA) iekārtas datus. Abas metodes izmanto trīspunktu lieces konfigurācijas modeli, taču DMA testa rezultātā paraugs atšķirībā no lieces stiprības testiem netiek sagrauts, kas nozīmē, ka šī metode ir ekonomiskāka attiecībā pret nepieciešamā testējamā materiāla daudzumu. Aprēķināto elastības moduļu (E_f un E_d) dati redzami 3.12. attēlā. Ņemot vērā lieces stiprības rezultātus, likumsakarīgi, ka sastāva N5 paraugu elastības modulis ir nedaudz augstāks nekā sastāva A5 paraugiem. Augstākās elastības moduļa vērtības tiek sasniegtas, apdedzinot paraugus 1275 °C temperatūrā, zemākās – 1325 °C temperatūrā, kas kļūdu robežās ir samērojamas ar 1350 °C vērtībām.



3.12. att. Sastāva A5 (●) un N5 (○) elastības moduļa vērtības atkarībā no apdedzināšanas temperatūras. Rezultāti iegūti pēc lieces stiprības (E_f) un DMA (E_d) metodes datiem.

Jāatzīmē, ka abas metodes ir vienlīdz piemērotas porainu keramisku paraugu elastības moduļa noteikšanai, jo, kā liecina datu lineārās regresijas analīze, abu metožu sniegtie dati ir ar ļoti augstu pozitīvu korelācijas pakāpi (Pīrsona korelācijas koeficienti sastāvam N5 $r_{N5} = 0,984$ un A5 $r_{A5} = 0,986$).

3.4. Termiskās īpašības

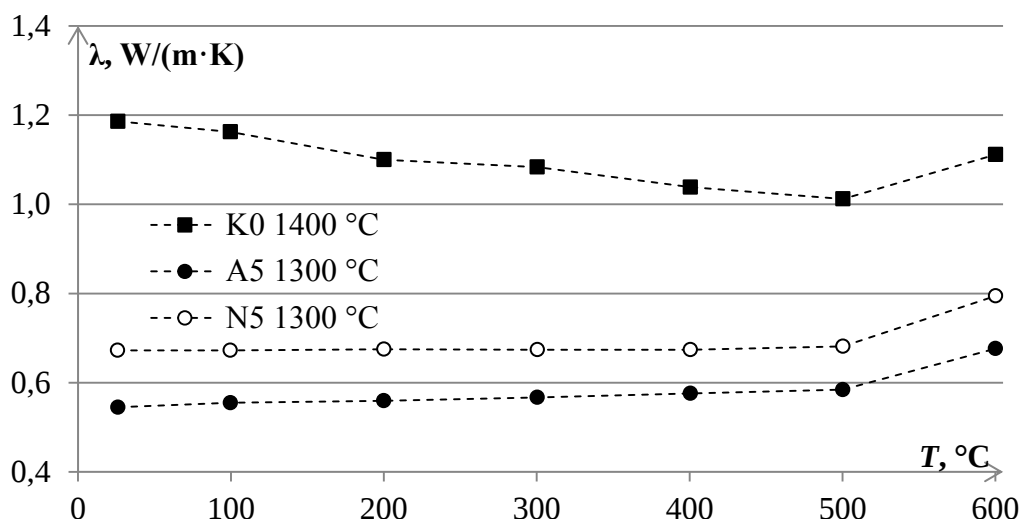
Kordierīta keramikas, iespējams, svarīgākā termiskā īpašība ir šim minerālam raksturīgi zemā LTIK vērtība, tipiski nepārsniedzot $4,0 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ vērtību. Ar dilatometrijas palīdzību iegūtās LTIK vidējās vērtības paraugiem A5 un N5 apkopotas 3.4. tabulā.

Paraugu A5 un N5 vidējās LTIK vērtības, α_{vid} , $^{\circ}\text{C}^{-1}$ (100–1000 $^{\circ}\text{C}$)

Paraugs	1250 $^{\circ}\text{C}$	1275 $^{\circ}\text{C}$	1300 $^{\circ}\text{C}$	1325 $^{\circ}\text{C}$	1350 $^{\circ}\text{C}$
A5	$3,05 \cdot 10^{-6}$	$2,92 \cdot 10^{-6}$	$2,98 \cdot 10^{-6}$	$2,90 \cdot 10^{-6}$	$2,61 \cdot 10^{-6}$
N5	$2,82 \cdot 10^{-6}$	$2,73 \cdot 10^{-6}$	$2,73 \cdot 10^{-6}$	$2,72 \cdot 10^{-6}$	$2,63 \cdot 10^{-6}$

Visu sastāva A5 paraugu LTIK vērtības, palielinoties vides temperatūrai, pieaug pakāpeniski, sasniedzot daļēju mīksttapšanu 720–800 $^{\circ}\text{C}$ diapazonā, kas ir tipiska kordierīta kristāliskās fāzes bāzētiem stiklkeramiskajiem materiāliem [29]. Atšķirības starp dažādās temperatūrās iegūtajiem paraugiem ir nelielas – aptuveni $\pm 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. Līdzīga situācija ir ar sastāva N5 paraugiem: arī šiem paraugiem mīksttapšana iestājas 720–800 $^{\circ}\text{C}$ reģionā, kas norāda, ka gan A5, gan N5 sastāvu paraugos ir ievērojams stiklveida fāzes saturs. Arī N5 sastāva individuālo paraugu LTIK vērtības atkarībā no apdedzināšanas temperatūras ir nelielas, nepārsniedzot $0,2 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. Savstarpēji salīdzinot A5 un N5 sastāvu paraugus, novērojamas noteiktas atšķirības: sastāva A5 paraugu LTIK vērtības ir augstākas nekā atbilstošo apdedzināšanas temperatūru N5 paraugiem, turklāt savstarpējās LTIK vērtības A5 sastāva paraugiem ir ar lielāku savstarpējo nobīdi. Paraugam A5 1350 $^{\circ}\text{C}$ novērota šķietama dubultmīksttapšana ap 780 $^{\circ}\text{C}$ un 900 $^{\circ}\text{C}$. Novērots arī tas, ka sastāva A5 paraugu LTIK samazināšanās pēc mīksttapšanas punkta ir mazāk strauja, ar tendenci veidot *plato*. Salīdzinot paraugu LTIK savstarpēji, redzams, ka zemākās vērtības uzrāda paraugi, kas iegūti 1350 $^{\circ}\text{C}$ temperatūrā, savukārt augstākās – paraugi, kas iegūti 1250 $^{\circ}\text{C}$ temperatūrā.

Sastāvu A5 un N5 izlases (1300 $^{\circ}\text{C}$) paraugiem, kā arī bāzes sastāva K0 paraugam plašākas termiskās īpašības tika noteiktas ar lāzera *flash* analīzes palīdzību. Kopumā tika noteikti trīs parametri, viz. termiskā difūzija (α), siltumvadītspējas koeficients (λ) un īpatnējais siltums (c_p); paraugu λ vērtības atkarībā no apkārtējās vides temperatūras redzamas 3.13. attēlā. Siltumvadītspējas koeficienta vērtības paraugiem A5 un N5 vērtējamas kā labas. Salīdzinājumam, pēc literatūras datiem 10–24 % poraina kordierīta paraugu termiskā difūzija istabas temperatūrā ir 1,1–1,4 mm^2/s , kas attiecīgi dod siltumvadītspējas koeficientus 1,5–2,5 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ robežās [30]; savukārt šajā darbā iegūto paraugu termiskā difūzija istabas temperatūrā ir $\leq 0,8 \text{ mm}^2/\text{s}$ pie kopējās porainības 67–73 %, un attiecīgie siltumvadītspējas koeficienti – 0,55–0,67 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ robežās.

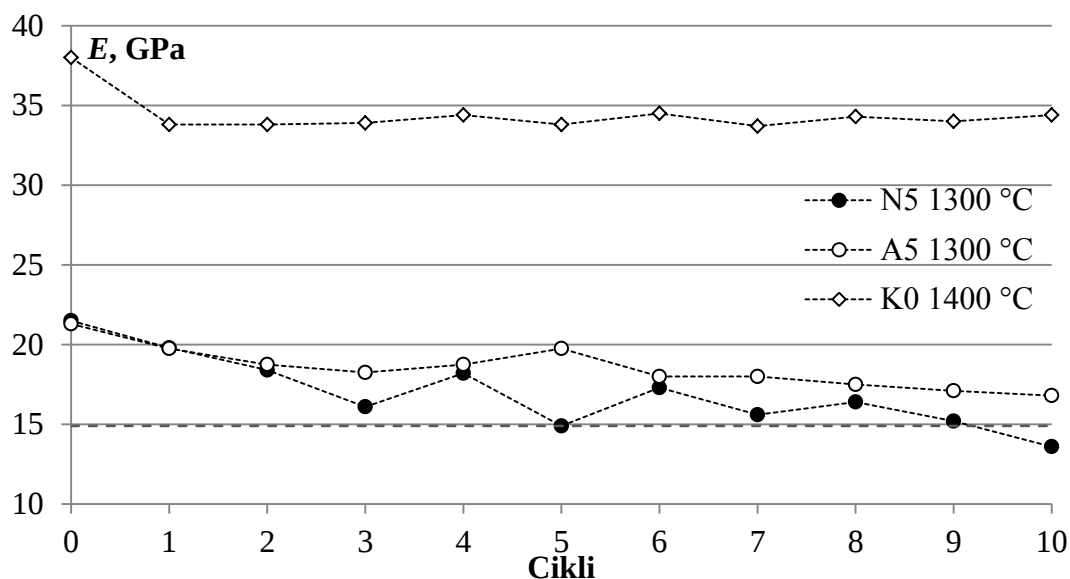


3.13. att. Paraugu K0, A5 1300 °C un N5 1300 °C siltumvadītspējas koeficients (λ) atkarībā no apkārtējās vides temperatūras.

Bāzes parauga K0 siltumvadītspējas koeficienta vērtība, pieaugot apkārtējās vides temperatūrai, samazinās, savukārt paraugiem A5 un N5 – palielinās ļoti lēzeni; šāda tendence novērojama līdz pat 500 °C, pēc šīs temperatūras visiem paraugiem konstatēts straujš siltumvadītspējas koeficienta vērtības pieaugums.

Sastāvu A5 un N5 1300 °C iegūtie paraugi tika intensīvi testēti, lai noteiktu materiālu izturību pret ciklisku termisko šoku. Šo testu rezultāti redzami 3.14. attēlā, kurā parādīta paraugu elastības moduļa maiņa pēc katra no atkārtotiem termiskā šoka cikliem. Abu sastāvu paraugu sākotnējie elastības moduļi ir līdzīgi. Jāpiebilst, ka ar akustisko metodi noteiktās elastības moduļa vērtības ir nedaudz atšķirīgas no vērtībām, kas iegūtas ar lieces testa palīdzību, kas skaidrojams gan ar atšķirībām parauga dimensijās (formas faktors), gan ar testa aprēķina principiem, kas akustiskās metodes gadījumā balstās uz skaņas izplatīšanās ātruma analīzi elastiskā vidē, savukārt lieces testā – uz modificēta Huka likuma principiem. Pēc katra termiskā šoka cikla paraugu elastības moduļa vērtības samazinās, sākuma ciklos – strauji, vēlākos – mazākā apjomā. Elastības moduļa samazinājuma iemesls galvenokārt ir mikroplaisu un defektu progresīva veidošanās un uzkrāšanās materiālā, kas noris termiskā šoka izraisītu termoelastisko spriegumu veidošanās rezultātā. Mikroplaisu un poru veidošanās rezultātā sarūk parauga kopējā integritāte jeb saistība, materiāls kļūst mazāk elastīgs un ir pakļauts potenciālai katastrofālai (pēkšņai) sabrukšanai.

Pēc ASTM C1525 empīriski noteikta paraugu katastrofālas sagrūšanas robeža ir vairāk nekā 30 % samazinājums no sākotnējā elastības moduļa (3.14. attēlā – pelēkā pārtrauktā līnija). Kopskaitā paraugiem tika veikti 10 termiskā šoka cikli; paraugs A5 1300 °C izturēja visus 10 testa ciklus, tā arī nesasniedzot vairāk par 30 % elastības moduļa vērtības samazinājuma sliekšni, savukārt paraugs N5 1300 °C šo robežu sasniedza divreiz – pēc piektā un desmitā cikla. No tā secināms, ka sastāva A5 materiāli ir termiskā šoka izturīgāki nekā sastāva N5.



3.14. att. Paraugu A5 1300 °C un N5 1300 °C elastības moduļa izmaiņas cikliska termiskā šoka ietekmē.

Testu laikā konstatēts fenomens, ko varētu nosaukt par “pašsalabošanās efektu”. Šis efekts izpaužas kā materiāla elastības moduļa negaidīta palielināšanās pēc diskreta skaita termiskā šoka cikliem, kas A5 paraugam izteikti norit vienu reizi pēc trešā termiskā šoka cikla, paraugam N5 trīs reizes – pēc trešā, piektā un septītā termiskā šoka cikla. Efekta iemesls, visticamāk, meklējams termiskā trieciena testa metodikā – materiāli tiek atkārtoti uzkaršēti ar relatīvi lēnu temperatūras celšanas ātrumu un izturēti maksimālajā temperatūrā 30 minūtes, lai panāktu homogēnu temperatūras sadalījumu paraugā. Šī procesa rezultātā materiāls iegūst papildu enerģiju, kas, pēc autora viedokļa, tiek izmantota, lai:

- veicinātu graudu augšanu materiālā;
- izveidotu papildus šķidro/stiklveida fāzi, kas aizpilda iepriekšējā ciklā izveidojušos struktūras defektus, darbojoties kā struktūru saistošs aģents.

SECINĀJUMI

1. Darbā pētīta poras saturoša kordierīta keramikas izstrādes process, kā poru veidotājus izmantojot viegli kūstošus divu veidu illītu mālus. Parādīts, ka 1250 °C un augstākās temperatūrās sintezētos paraugos ar māla piedevu veidojas mikro- un makroizmēru poras, sasniedzot šķietamo porainību $\approx 70\%$ apmērā apdedzināšanas temperatūrā ap 1300 °C.
2. Parādīts, ka poru veidošanās mehānisms ir fizikāli ķīmisks process, kas pakāpeniski parauga apdedzināšanas procesā attīstās šādi: temperatūrās virs 1100 °C veidojas augsti viskoza šķidrā fāze, kas sāk “vārīties” ap 1250 °C un veidot gāzveida burbulīšu ieslēgumus parauga masā, kuru primārais avots ir dzelzs oksīda pārejas reakciju rezultātā izdalītais skābeklis. Paraugu porainība pieaug līdz ar maksimālo temperatūru līdz kritiskam punktam, pēc kura šķidrās fāzes viskozitāte kļūst pietiekami maza, lai gāzes burbulīši spētu efektīvi izdalīties.
3. Pētījumu rezultātā noskaidrots, ka α -kordierīta veidošanās temperatūra šajā darbā aprakstītajām kompozīcijām ir aptuveni 1310 °C. Sastāviem novēro plašu kušanas apgabalu temperatūru intervālā 1100–1300 °C.
4. Rentgendifrakcijas analīze norāda, ka iegūtajos paraugos kristāliskajā fāzē dominē kordierīts, kura īpatsvars ir vairāk par 90 %. Galvenā sekundārā fāze, kas veidojas paraugos, ir magnija špinelis. Salikta difrakcijas maksimuma eksistence pie 29–30° 2 θ grādiem visos paraugos norāda, ka paraugos veidojas α/β -kordierīta fāžu maisījums nevis atsevišķas polimorfās fāzes.
5. Noteikts, ka paraugos veidojas komplicēta trīs fāžu (kristāliskā, amorfā un poru) mikrostruktūra, par ko liecina redzama heksagonālu formu veidošanās pat makroskopiskā līmenī, amorfai fāzei to atdalot no smalkiem rombiskas formas kristālītu agregātiem. Heksagonālās formas apgabali ir augošā α -kordierīta fāze, kas attīstās pēc skeleta formas agregātu veidošanās mehānisma. To centrā atrodas sīkkristāliska β -kordierīta fāze, ko ar α -kordierīta fāzi saista stiklveida pārejas fāze.
6. Paraugi satur divu veidu makroporas – 0,2–0,8 mm diametra un 10–20 μm diametra poras. Pirmā tipa makroporas veidojušās galvenokārt dzelzs oksīda pārejas reakciju mehānisma rezultātā un veido galveno materiāla poru struktūras daļu, otrā tipa – defektu un iekšējo spriegumu rezultātā materiāla sienīņu struktūrā.
7. Paraugu siltumvadītspēja ir zema; porainās keramikas paraugiem ar mālu izejvielu tā [0,6 W/(m·K)] ir aptuveni divas reizes mazāka nekā bāzes sastāva kordierīta keramikas paraugam [1,2 W/(m·K)].
8. Poras saturošās keramikas paraugi, kas iegūti 1275 °C temperatūrā, uzrāda relatīvi augstus spiedes (≈ 29 –35 MPa) un lieces (≈ 20 –25 MPa) stiprības rādītājus, kas liecina par materiāla mehānisko stabilitāti un paver iespēju tā plašākai praktiskai lietošanai.
9. Ir noteikta paraugu termiskā trieciena izturība, korelējot to ar elastības moduļa izmaiņām pēc paraugu vairākkārtējās pakļaušanas straujām temperatūras izmaiņām no 950 °C līdz 20 °C. Lielākais elastības moduļa samazinājums visos paraugos novērojams pēc pirmā termiskā trieciena cikla, taču atkārtoti termiskā trieciena cikli ir

ar lēzenākām vērtības maiņām. Sastāva A5 paraugi iztur visus termiskā trieciena ciklus, savukārt sastāva N5 paraugs kritisko robežu sasniedz divreiz – pēc piektā un desmitā termiskā trieciena cikla.

10. Termiskā trieciena ciklu laikā paraugi uzrāda “pašsalabošanās” efektu, kā rezultātā elastības moduļa rādītāji pieaug pēc primārā termiskā trieciena izraisītā elastības moduļa samazinājuma. Šī efekta skaidrošanai var izvirzīt divus pieņēmumus:
 - notiek graudu augšana materiālā, pateicoties termiskā trieciena testa sagatavošanas procesa laikā papildus pievadītajai enerģijai,
 - termiskā trieciena ciklu laikā veidojas papildu šķidrā fāze, kas aizpilda iepriekšējā ciklā izveidojušos struktūras defektus, darbojoties kā cementējošs aģents.
11. Izstrādātā materiāla ieguves tehnoloģija ir piemērota poraina kordierīta keramikas iegūšanai, kas varētu tikt izmantota kā katalizatoru nesējmateriāls dažādos šķidrumu/gāzu filtrācijas un attīrīšanas procesos no organiskajiem piesārņotājiem.

IZMANTOTĀ LITERATŪRA

- [1] Janković-Častvan I, Lazarević S, Jordović B, et al. Electrical properties of cordierite obtained by non-hydrolytic sol-gel method. *J Eur Ceram Soc* 2007; 27: 3659–3661.
- [2] Goren R, Ozgur C, Gocmez H. The preparation of cordierite from talc, fly ash, fused silica and alumina mixtures. *Ceram Int* 2006; 32: 53–56.
- [3] Šperberga, I., Sedmalis, U., Sedmale, G. *Silikātu un grūti kūstošu nemetālisku materiālu fizikālā ķīmija*. Rīga: Rīgas Tehniskā Universitāte, 2010.
- [4] Fuji M, Shiroki Y, Menchavez RL, et al. Fabrication of cordierite filter by in-situ solidification for high temperature dust collection. *Powder Technol* 2007; 172: 57–62.
- [5] Reda AE, Ahmed SE, Aziz DAA, et al. Sintering and dielectric behavior for doped cordierite by xCuO within MgO(1-x)–Al₂O₃–SiO₂ ceramics. *Mater Chem Phys* 2020; 243: 122616.
- [6] Benito JM, Turrillas X, Cuello GJ, et al. Cordierite synthesis. A time-resolved neutron diffraction study. *J Eur Ceram Soc* 2012; 32: 371–379.
- [7] Karkhanavala MD, Hummel FA. The Polymorphism of Cordierite. *J Am Ceram Soc* 1953; 36: 389–392.
- [8] Obradović N, Dordević N, Filipović S, et al. Influence of mechanochemical activation on the sintering of cordierite ceramics in the presence of Bi₂O₃ as a functional additive. *Powder Technol* 2012; 218: 157–161.
- [9] Janković-Častvan I, Lazarević S, Tanasković D, et al. Phase transformation in cordierite gel synthesized by non-hydrolytic sol-gel route. *Ceram Int* 2007; 33: 1263–1268.
- [10] Miyashiro A, Iiyama T, Miyashiro T, et al. The polymorphism of cordierite and indialite. *Am J Sci* 1955; 253: 185–208.
- [11] Gibbs G V. The polymorphism of cordierite. I. The crystal structure of low cordierite. *Am Miner* 1966; 51: 1068–1087.
- [12] Meagher EP, Gibbs G V. The polymorphism of cordierite. II. The crystal structure of indialite. *Can Miner* 1977; 15: 43–49.
- [13] González-Velasco JR, Ferret R, López-Fonseca R, et al. Influence of particle size distribution of precursor oxides on the synthesis of cordierite by solid-state reaction. *Powder Technol* 2005; 153: 34–42.
- [14] Acimovic Z, Pavlovic L, Trumbulovic L, et al. Synthesis and characterization of the cordierite ceramics from nonstandard raw materials for application in foundry. *Mater Lett* 2003; 57: 2651–2656.
- [15] Zhou JE, Dong Y, Hampshire S, et al. Utilization of sepiolite in the synthesis of porous cordierite ceramics. *Appl Clay Sci* 2011; 52: 328–332.
- [16] Bejjaooui R, Benhammou A, Nibou L, et al. Synthesis and characterization of cordierite ceramic from Moroccan stevensite and andalusite. *Appl Clay Sci* 2010; 49: 336–340.
- [17] Ghitulica C, Andronescu E, Nicola O, et al. Preparation and characterization of cordierite powders. *J Eur Ceram Soc* 2007; 27: 711–713.
- [18] Chotard T, Soro J, Lemerrier H, et al. High temperature characterisation of cordierite-mullite refractory by ultrasonic means. *J Eur Ceram Soc* 2008; 28: 2129–2135.

- [19] Costa Oliveira FA, Cruz Fernandes J. Mechanical and thermal behaviour of cordierite-zirconia composites. *Ceram Int* 2002; 28: 79–91.
- [20] Camerucci MA, Urretavizcaya G, Castro MS, et al. Electrical properties and thermal expansion of cordierite and cordierite-mullite materials. *J Eur Ceram Soc* 2001; 21: 2917–2923.
- [21] Ranachowski J, Ranachowski P, Ciesla M, et al. Modern arc-resistant materials for welding technology. *Ind Ceram* 1999; 19: 103–106.
- [22] Dimitrijevic M, Posarac M, Majstorovic J, et al. Behavior of silicon carbide/cordierite composite material after cyclic thermal shock. *Ceram Int* 2009; 35: 1077–1081.
- [23] Zhiming S. Preparation of Cordierite Ceramic Using Mixtures of Ce⁴⁺ -Modified Amorphous Powder and Oxide Powders. *J Rare Earths* 2006; 24: 263–265.
- [24] Gass SE, Sandoval ML, Talou MH, et al. High Temperature Mechanical Behavior of Porous Cordierite-based Ceramic Materials Evaluated Using 3-point Bending. *Procedia Mater Sci* 2015; 9: 254–261.
- [25] Yamuna A, Johnson R, Mahajan YR, et al. Kaolin-based cordierite for pollution control. *J Eur Ceram Soc* 2004; 24: 65–73.
- [26] Chen G. Sintering, crystallization, and properties of CaO doped cordierite-based glass-ceramics. *J Alloys Compd* 2008; 455: 298–302.
- [27] Stinkule, A., Stinkuls, Ģ. *Latvijas derīgie izrakteņi*. Riga: University of Latvia, 2013.
- [28] Mercury JMR, Pena P, De Aza AH, et al. On the decomposition of synthetic gibbsite studied by neutron thermodiffractometry. *J Am Ceram Soc* 2006; 89: 3728–3733.
- [29] Todhunter R. *Crystalline phase development in cordierite glass-ceramics*. University of Warwick, 1984.
- [30] García E, Osendi MI, Miranzo P. Thermal diffusivity of porous cordierite ceramic burners. *J Appl Phys* 2002; 92: 2346–2349.