

Minerālo piedevu un izejvielu dispersitātes ietekme uz kordierīta keramikas īpašībām

Māris Rundāns¹, Ingunda Šperberga², ¹⁻²Rīga Technical University, Ģirts Stinkulis, University of Latvia

Kopsavilkums. Darbā apskatītas kordierīta keramikas iegūšanas iespējas, aizstājot daļu nepieciešamo sintētisko izejvielu ar māliem un dažādiem Latvijas dolomītiem. Iegūtie izejvielu pulveri tika malti divos režimos, pēc malšanas noteikts efektīvais daļiņu diametrs. Šī darba rezultāti parādīja, ka mālu pievienošana konkrēta sastāva paraugiem uzlabo to spiedes izturību. LTIK un SEM attēlu analīze norāda uz malšanas laika palielināšanas pozitīvo ietekmi, samazinot iegūstamo keramisko paraugu porainību un uzlabojot graudu sablīvēšanos.

Atslēgas vārdi: kordierīts, dolomīts, augsttemperatūras sintēze, minerālās izejvielas, lineārās izplešanās temperatūras koeficients

I. IEVADS

Minerāls kordierīts ir dabā sastopams magnija alumosilikāts, kuru 1813. gadā atklāja franču ģeologs *Louis A. Cordier*. Nosaukt šo minerālu tā atklāja vārdā par „kordierītu” ieteica Rankins un Mervins, kuri 1918. gadā noteica tā atrašanās vietu minerālu oksīdu sistēmā MgO-Al₂O₃-SiO₂ [1, 2]. Kordierīta kristāli spējīgi veidot dažādas polimorfās modifikācijas, piemēram, heksagonālu α formu, sauktu par indialītu, rombisku β un metastabilu μ formu [3]. Zemākās simetrijas pakāpes (β un μ) formas ir viegli iegūstamas relatīvi zemās temperatūrās (900-1200 °C), izmantojot sola-gēla un stiklveida kausējumu rekristalizācijas metodes [4-8]. α-kordierīta kristālus saturoša keramika iegūstama vienīgi ar cietfāžu reakcijas palīdzību augstās temperatūrās, līdz pat 1400 °C. Šāda sintēze ir apgrūtināta, jo ir tuva α-kordierīta kušanas punktam (1440 °C), taču tieši heksagonālās singonijas α-kordierīta kristāliem piemīt īpaši izteikts zems lineārais termiskās izplešanās koeficients ($\alpha = 1,5 - 4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [4], kas nodrošina šo fāzi saturošai keramikai izcilas termiskās īpašības. Kordierīta keramikai piemīt arī zema dielektriskā konstante ($\epsilon \approx 4$ pie 1MHz frekvences) [9], tādēļ tiek veikti pētījumi, lai varētu to izmantot elektronikā un elektrotehnikā par korunda detaļu aizstājēju. Lai novērstu kordierīta keramikas sintēzes grūtības temperatūras dēļ un tā iegūšana būtu ekonomiski pamatota, nepieciešami veidi, lai uzlabotu šo procesu. Kordierīta keramiku lielākoties iegūstot no tīrām MgO, Al₂O₃ un SiO₂ saturošām izejvielām. Ir veikti pētījumi, lai kordierīta keramiku iegūtu ar lētākām, dabas, izejvielām, piemēram, talku, māliem, laukšpatiem u.c. Tāpat tiek pētītas kordierīta sintēzes metožu modifikācijas iespējas (sintēzes apstākļi, pulveru sagatavošanas procesa modificēšana piedevas), lai tādējādi varētu samazināt nepieciešamo apdedzināšanas temperatūru [9-13].

Viena no potenciāli lietojamām dabas izejvielām ir magnija oksīdu saturošais dolomīts, kas plaši izplatīts arī Latvijā. Tāpat arī Latvijā sastopami māli ar paaugstinātu MgO saturu, turklāt to lietošana kordierīta sistēmā ienestu papildus Al₂O₃ un SiO₂,

savukārt to sastāvā esošie Na₂O un K₂O darbojas kā kušņi, kam būtu jāpazemina nepieciešamā apdedzināšanas temperatūra, lai iegūtu kordierītu saturošu keramiku.

Šī darba mērķis ir izpētīt dažu Latvijas dolomītu un mālu ietekmi uz kordierīta sintēzes apstākļiem un iegūto keramisko materiālu īpašībām atkarībā no izejvielu pulveru pagatavošanas veida.

II. EKSPERIMENTA GAITA

Lai pagatavotu kordierīta sastāvam atbilstošus pulverus, tika izmantoti tehniskie MgO un Al₂O₃ pulveri, malts silikagēls (SiO₂ saturs > 99%), malti Aiviekstes kreisā krasta, Kranciema un Kalnciema atradņu dolomīti, kā arī Usmas atradnes māli.

Izejvielas tika sajauktas stehiometriskās attiecībās tā, lai pulveri saturētu MgO, Al₂O₃ un SiO₂ molu attiecībās 2:2:5, tas ir, 13,78 % MgO, 34,86 % Al₂O₃, 51,36 % SiO₂ (masas procentos). Ar dolomītiem aizstātā MgO daudzums visos gadījumos bija 40 %. Sagatavotie maisījumi apzīmēti ar A (Aiviekstes kreisā krasta dolomītu saturošs), K (Kalnciema dolomītu saturošs) un X (Kranciema dolomītu saturošs). Balstoties uz iepriekšējos darbos [14] aprakstītajiem rezultātiem, paralēli tika sagatavots paraugs ar Kalnciema dolomīta kompozīciju, papildus tam pievienojot 10 masas % Usmas māla. Šo paraugu apzīmēja ar KU. Pulveru sastāvdaļu saturs masas procentos, balstoties uz literatūrā [15, 16] doto izejvielu ķīmisko sastāvu, redzams 1.tabulā.

Visi pulveri homogenizēti ūdens vidē (ūdens : pulvera attiecība, aptuveni, 1:1) planetārajās Retsch PM 400 dzirnavās ar malšanas ātrumu 300 apgr./min. Tika izvēlēti divi malšanas ilgumi – 3 un 12 stundas. Paraugu apzīmējumi tika papildināti ar skaitļiem „3” un „12”, lai identificētu to atšķirīgos malšanas laikus (piemēram, K12, kas atbilst paraugam ar Kalnciema dolomīta piedevu, kurš malts 12 stundas).

Pēc malšanas maisījumi žāvēti 100 °C temperatūrā vismaz diennakti. Iegūtajiem pulveriem noteikts vidējais daļiņu izmērs ar MAS ZetaPALS Brookhaven iekārtu. Lai iegūtu pēc iespējas precīzākus datus, katrs maisījuma pulveris disperģēts ūdenī un spirtā; katra suspensija pārbaudīta ar trīs dažādām virsmas aktīvajām vielām (VAV) – Pluronic™, etilaktātu un Triton™.

Turpmākiem pētījumiem pulveri tika sapsēti ar hidraulisko galda presi (presēšanas spiediens ≈ 110 bar) cilindriskos (augstums:diametrs attiecība 1:1) un taisnstūra paralēlskaldņa formas (garuma, platuma, augstums dimensijas 20×5×3 mm) paraugos.

Sapsētie paraugi apdedzināti 1200° (jo šajā temperatūrā sāk veidoties kordierīta kristāliskā fāze kā aprakstīts literatūrā [17]). Izturēšanas laiks maksimālajā temperatūrā – 3 stundas, temperatūras celšanas ātrums – 6°C/min.

Apdedzinātajiem paraugiem, izmantojot hidrostatiskās svēršanas metodi, tika noteikta ūdens uzsūce un tilpummasa. Kristāliskais sastāvs analizēts ar Rigaku Ultima+ rentgendifraktometru (CuK α starojums, atstarošanas leņķa 2 θ diapazons – 5 līdz 60 grādi).

Cilindrisko paraugu maksimālās spiedes stiprības (sagraušanas punkts) noteikts ar bīdes un statiskās slodzes mērīšanas iekārtu "Compression Test Plant ToniNorm, ToniTechnik by Zwick" (maksimālā sloģošanas jauda 300 kN, programmatūra "Setsoft 2000").

Taisnstūra paralēlskaldņa formas paraugiem noteikts lineārais termiskās izplešanās koeficients (LITK) temperatūras diapazonā 20 – 1000 °C ar horizontālā dilatometra Linseis-L67/1600 D palīdzību. Temperatūras celšanas ātrums – 10 °C/min, pašdesēšanas režīms.

Paraugiem tika uzņemtas SEM mikrofotogrāfijas, izmantojot iekārtu JEOL JSM-7600F. Lai uzlabotu attēlu kvalitāti, paraugi tika notūrīti un pārklāti ar zeltu. Uzņemti attēli 1000 – 20 000 reižu lielā palielinājumā; izmantotais elektronu paātrinātāja strāvas spriegums 2,00 kV, vakuuma vide, attēla reģistrācija ar LABE detektoru.

III. REZULTĀTI UN TO NOVĒRTĒJUMS

Pulveru daļiņu efektīvais diametrs

Daļiņu efektīvā diametra noteikšana veikta, lai noskaidrotu malšanas laika ietekmi uz pulveru morfoloģiju. Iegūtie labākie daļiņu efektīvā diametra rezultāti redzami 2. tabulā. Kā redzams, nav noteiktas sakarības, lai pateiktu, kura VAV izmantošana sniedz labākos rezultātus, taču ir skaidrs, ka mazākos daļiņu izmērus izdodas konstatēt, ja kā šķīdinātāju izmanto etilspirtu. Par dispersijas vidi izmantojot ūdeni, tika iegūti krietni lielāki daļiņu izmēri. Lai arī virsmas aktīvo vielu

izmantošana tos samazināja, tomēr visi labākie rezultāti, kā redzams tabulā, iegūti etilspirta vidē, turklāt VAV izmantošana atsevišķos gadījumos daļiņu efektīvo diametru, tieši otrādi, palielināja, tāpēc četros no astoņiem sastāviem labākie rezultāti ir iegūti, neizmantojot virsmas aktīvo vielu.

Pēc 2. tabulas datiem redzams, ka visos gadījumos daļiņu efektīvais diametrs pulveros samazinās līdz ar malšanas laika palielināšanos. Visvairāk tas samazinās pulveriem ar sastāvu KU, gandrīz divas reizes. Vismazākās daļiņu izmēra izmaiņas, palielinot malšanas ilgumu, ir pulveriem ar sastāvu A.

Rentgenfāžu analīze

Paraugu A3, X3, K3 un KU3 rentgenfāžu analīzes aina redzama 1. attēlā. Visos paraugos šajos apsākļos ir izveidojusies kordierīta kristāliskā fāze. Kā blakus fāzes paraugos bez māla piedevs veidojas kvarcs, anortīts un špinelis. Paraugā ar mālu piedevu (KU3) nav konstatējama anortīta kristāliskā fāze, bet ir atrodams korunds. Paraugu A12, X12, K12 un KU12 rentgenfāžu analīzes rezultāti parādīti 2. attēlā. Arī šajos paraugos dominē kordierīta kristāliskā fāze, taču var novērot, ka līdz ar malšanas laika palielināšanos pieaugusi arī šīs fāzes intensitāte. Kvarca un korunda kristāliskās fāzes vairs nav konstatējamas, un arī špineļa fāzes daudzums ir samazinājies, kas norāda uz to, ka kordierīta kristālu augšana notikusi uz kvarca un špineļa fāžu rēķina, kā tas norādīts literatūrā [18]. Pēc šiem rezultātiem var secināt, ka malšanas laika palielināšana ir veicinājusi kordierīta kristālu augšanu, kas skaidrojams ar smalkākām, izejvielu daļiņām, ko apstiprina iepriekš noteiktais pulveru daļiņu efektīvais diametrs.

1. TABULA

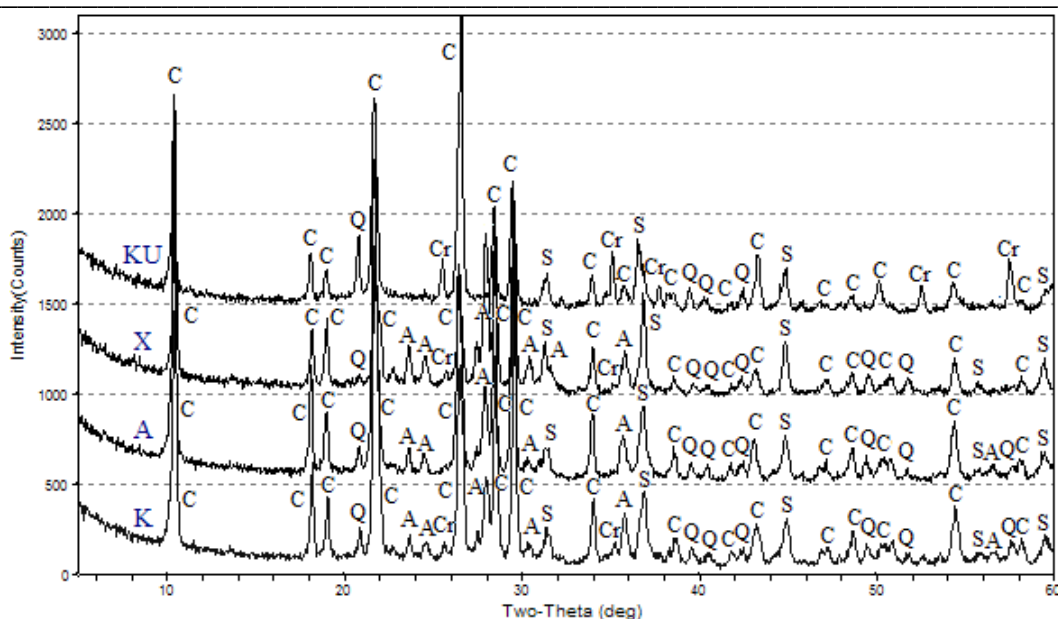
KORDIERĪTA SASTĀVAM ATBILSTOŠO PULVERU SASTĀVS, MASAS %

Paraugš	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	dolomīts	māls
A	6,43	27,34	45,02	21,21	-
K	6,37	27,07	44,59	21,97	-
X	6,40	27,22	44,83	21,54	-
KU	5,59	24,73	38,47	21,21	10,00

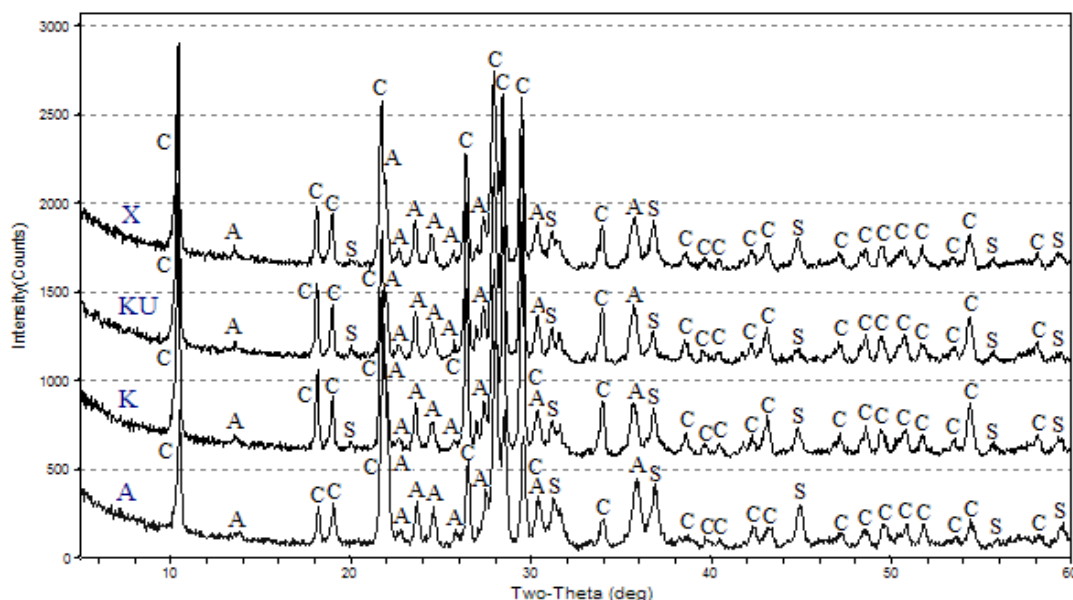
2. TABULA

PULVERA DAĻIŅU EFEKTĪVAIS DIAMETRS (NM) UN POLIDISPERSITĀTES INDEKSS

Paraugš	Dispersijas vide	Virsmas aktīvā viela (VAV)	Efektīvais daļiņu diametrs (nm)	Polidispersitāte
A3	Etilspirts	-	228,3	0,005
K3	Etilspirts	-	241,3	0,005
X3	Etilspirts	Pluronic™	234,3	0,005
KU3	Etilspirts	Etillaktāts	405,6	0,005
A12	Etilspirts	-	135,6	0,005
K12	Etilspirts	-	164,6	0,005
X12	Etilspirts	Etillaktāts	146,2	0,005
KU12	Etilspirts	Triton™	222,5	0,005



1.att. Paraugu KU3, X3, A3 un K3 rentgenfāžu analīze. C – kordierīts, Q – kvarcs, A – anortīts, S – špinelis, Cr – korunds.



2.att. Paraugu X12, KU12, K12 un A12 rentgenfāžu analīze. C – kordierīts, A – anortīts, S – špinelis.

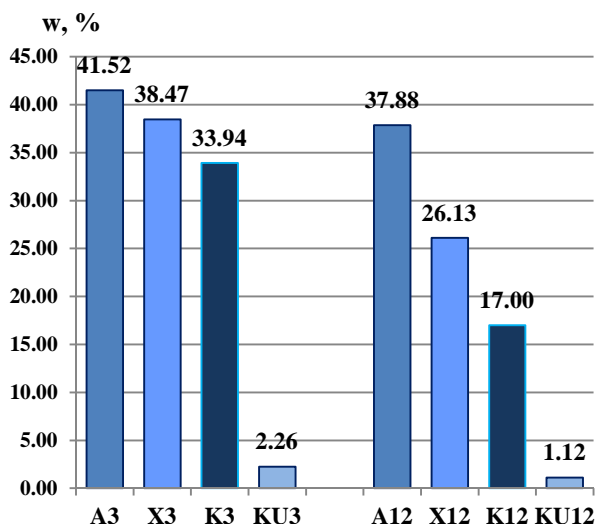
Ūdens uzsūce un tilpummasa

Noteiktā paraugu ūdens uzsūce atkarībā no malšanas laika redzama 3. attēlā. Pēc diagrammas redzams, ka visu sastāvu paraugu ūdens uzsūce līdz ar malšanas laika palielināšanu ievērojami samazinās. Visstraujākais samazinājums ir paraugam ar sastāvu K (Kalciema dolomīta piedeva), bet vismazāk ūdens uzsūce samazinās paraugiem ar sastāvu A (Aiviekstes dolomīta piedeva). Viszemākos ūdens uzsūces rādītājus uzrāda paraugi ar Usmas māla piedevu (KU). Malšanas laika palielināšana ir izraisījusi visu paraugu, kas satur Kalciema dolomīta piedevu (K un KU), gandrīz divkārtu ūdens uzsūces samazināšanos.

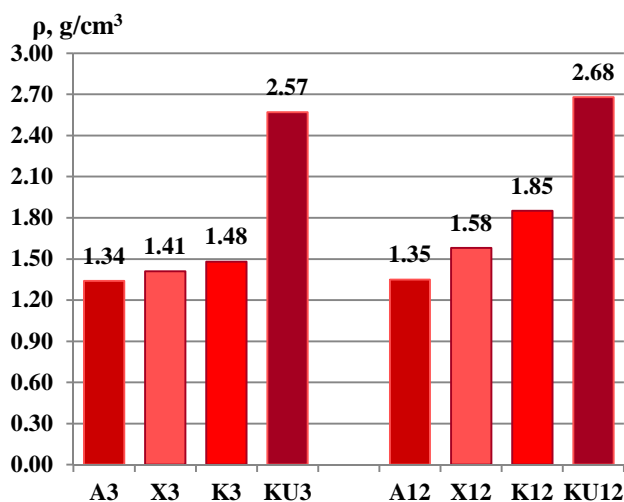
Paraugu A, X, K un KU tilpummasa atkarībā no malšanas laika redzama 4. attēlā. Redzams, ka visu paraugu tilpummasas, palielinoties malšanas laikam, arī palielinās.

Maļot izejas pulverus 3 stundas, iegūst paraugus, kuru tilpummasa ir zem $1,5 \text{ g/cm}^3$ (bez mālu piedevas). Malšanas ilgumam pieaugot līdz 12 stundām, tilpummasa ievērojami palielinās, visvairāk paraugiem ar Kalciema dolomīta piedevu (K).

Paraugi, kuri satur Usmas māla piedevu (KU3 un KU12) ir ar tilpummasas vērtību, kas tuva α – kordierīta teorētiskajam blīvumam ($2,61 \text{ g/cm}^3$) [18]. Tas liecina par to, ka Usmas māla piedeva veicina izejas pulveru daļiņu labāku sablīvēšanos, kas izsauc intensīvāku kristālisko fāžu (piemēram, kordierīta) kristalizēšanos.



3.att. Paraugu A, X, K un KU ūdens uzsūce (%) atkarībā no malšanas laika.



4.att. Paraugu A, X, K un KU tilpummasa (g/cm³) atkarībā no malšanas laika.

Spiedes stiprība

1200 °C apdedzināto paraugu spiedes stiprība attēlota 5. attēlā. Kā redzams, tad paraugi, kas malti 3 stundas, ir ar zemu mehānisko stiprību, tas ir, nepārsniedz 50 MPa. Tikai paraugam ar sastāvu KU izdodas pārsniegt 100 MPa robežu jau šajos parauga sagatavošanas apstākļos, kas vēlreiz apliecina māla piedevas pozitīvo iedarbību, lai uzlabotu, šajā gadījumā, kordierīta keramikas mehānisko stiprību.

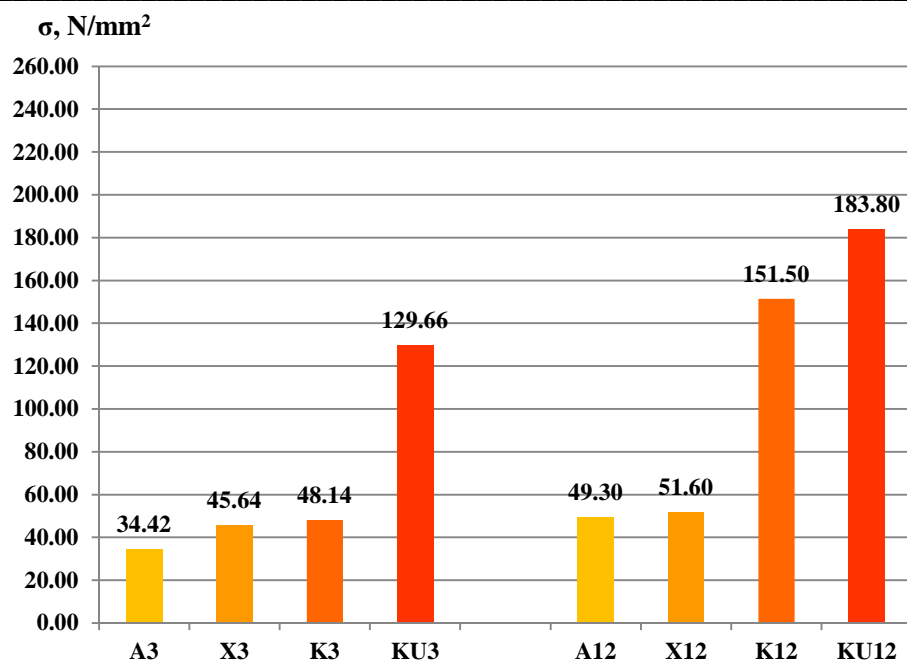
Palielinot malšanas laiku līdz 12 stundām, redzams, ka paraugu A un X mehāniskā stiprība palielinās tikai nedaudz (par, aptuveni, 15 un 6 MPa, attiecīgi). Taču vislielākos uzlabojumus parāda paraugs K, kura mehāniskā stiprība pārsniedz 150 MPa, pārspējot KU3 uzrādītos stiprības rezultātus. Tiesa, parauga ar KU kompozīciju mehāniskā stiprība, palielinot malšanas laiku, arī pieaug, pārsniedzot 180 MPa. Paraugu ar sastāvu K un KU, kas malti 12 stundas, rezultāti ir vērtējami kā apmierinoši, ja salīdzina ar literatūrā

doto kordierīta keramikas spiedes stiprību. Jāatzīmē, ka parauga K12 uzrādītie mehāniskās stiprības rezultāti ir pārsteidzoši augsti, ņemot vērā, ka šajos paraugos ir aptuveni 27 % poru. Tas nozīmē, ka šķidrās fāzes palielinātā veidošanās ir ar sekundāru nozīmi (poru aizpildīšana un stiklveida fāzes veidošana) stiprības sniegšanā, bet lielāku ieguldījumu dod daļiņu samazinājums maļot, kas izraisa intensīvāku izturīgu kristālisko fāžu (kordierīta) veidošanos un daļiņu labāku savstarpējo sablīvēšanos, kas līdz ar to palielina izstrādājuma mehānisko stiprību.

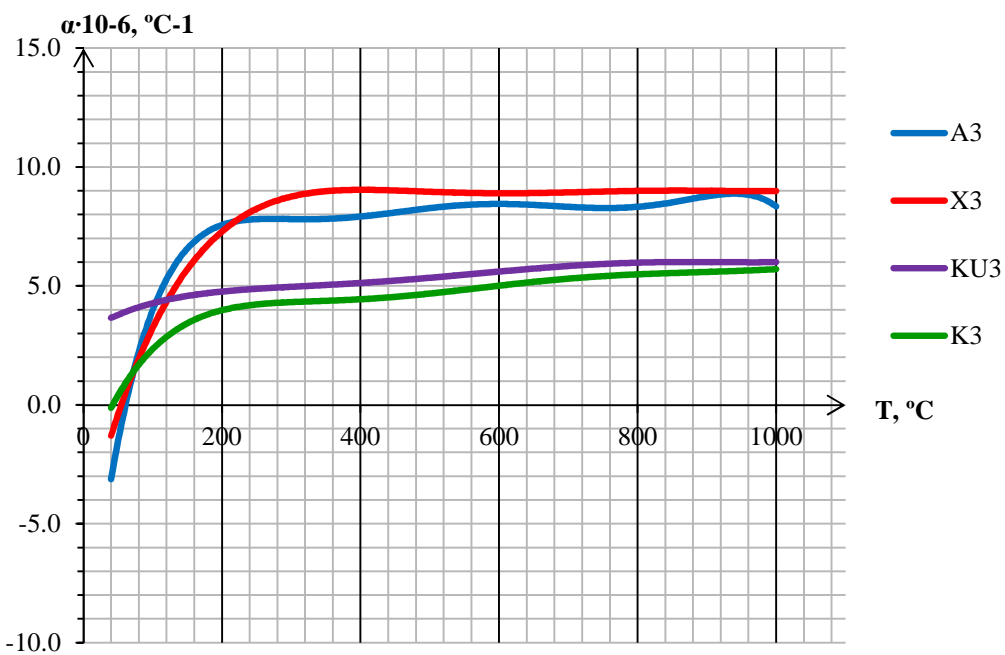
Lineārais termiskās izplešanās koeficients

Ar dilatometriju pārbaudu palīdzību iegūtās LITK (α) vērtības parādītas 6. un 7. attēlā. Pirmajā diagrammā attēlotas α vērtības paraugiem, kas malti 3 stundas. Kā redzams, tad visos gadījumos līdz ar temperatūras paaugstināšanos LITK palielinās un ir pozitīva vērtība temperatūru diapazonā no 80 – 1000 °C. Iegūtās α vērtības ir salīdzinoši lielas – tuvojoties 1000 °C robežai to vērtības pārsniedz $5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Zemākās (un arī vēlamākās) α vērtības uzrāda paraugi K3, vidēji, $5 \cdot 10^{-6}$, kas norāda, ka šajā paraugā ir lielāks daudzums kordierīta, kas lielākoties ir atbildīgs par zemu LITK materiālā. Tikai nedaudz augstākas ir parauga KU3 vērtības, kas skaidrojams ar, iespējams, nedaudz lielāku stiklveida fāzes saturu paraugā. Paraugu A3 un X3 α vērtības ir krietni lielākas par paraugu ar Kalciema dolomītu (K un KU) vērtībām – vidēji $8 \cdot 10^{-6}$ un $9 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Visas šīs vērtības vairākkārti pārsniedz teorētisko kordierīta keramikas LITK ($\alpha \approx 1,5 - 4 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$), kas norāda, ka, iegūstot paraugus ar šādu malšanas laiku, tajos veidojas nepietiekams daudzums kordierīta kristāliskās fāzes un ir jūtama blakusfāžu (anortīta, špinela, kvarca un stiklveida fāzes) ietekme, kā rezultātā ir pieaudzis LITK.

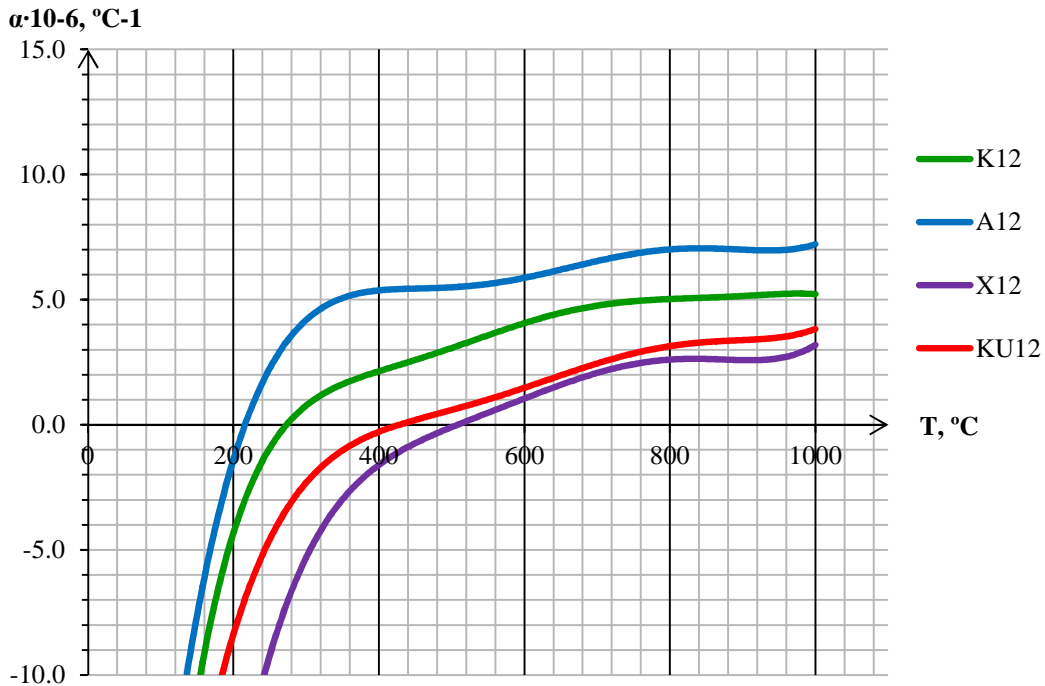
Otrajā diagrammā (7. attēls) redzami paraugu, kas malti 12 stundas, α vērtības atkarībā no temperatūras. Salīdzinot ar 3 stundas maltajiem paraugiem, šiem paraugiem LITK vērtības kļūst pozitīvas vien pēc 200 – 500 °C, kas norāda, ka šajos paraugos daudz lielākā mērā ir veidojusies kordierīta kristāliskā fāze. Pārsteidzoši, bet labākos rezultātus uzrāda sastāvs X12, kura vidējā α vērtība temperatūru diapazonā 500 – 1000 °C, vidēji ir $2,2 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, kas ir ļoti labs rezultāts un atbilst literatūrā minētajam α -kordierīta LITK. Līdzīgus rezultātus uzrāda arī paraugs K12, kura α vērtība 1000 °C ir vien $4 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, bet vidēji – $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Palielinot malšanas laiku arī paraugu K un A termiskā izplešanās koeficienta vērtības uzlabojas līdz $4 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ un $6 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, kas norāda, ka lielāks malšanas laiks ir radījis pulvera daļiņu lielāku sasmalcinājumu/deformāciju veidošanos, kas savukārt ir veicinājis labāku kordierīta kristāliskās fāzes veidošanos, un līdz ar to, zemākas LITK vērtības. Kopumā 12 stundas maltajiem paraugiem, ņemot vērā to fāžu sastāvu (kordierīts kopā ar anortītu un špineli, kuru LITK ir lielāki), α vērtības ir pietiekoši zemas, lai spētu izturēt vairākkārtējus termiskā trieciena ciklus.



5.att. Paraugu A, X, K un KU mehāniskā stiprība atkarībā no malšanas laika. (1 N/mm² = 1 MPa)



6.att. Paraugu A3, X3, K3 un KU3 lineārā termiskās izplešanās koeficienta (LITK) α vērtības atkarībā no temperatūras.

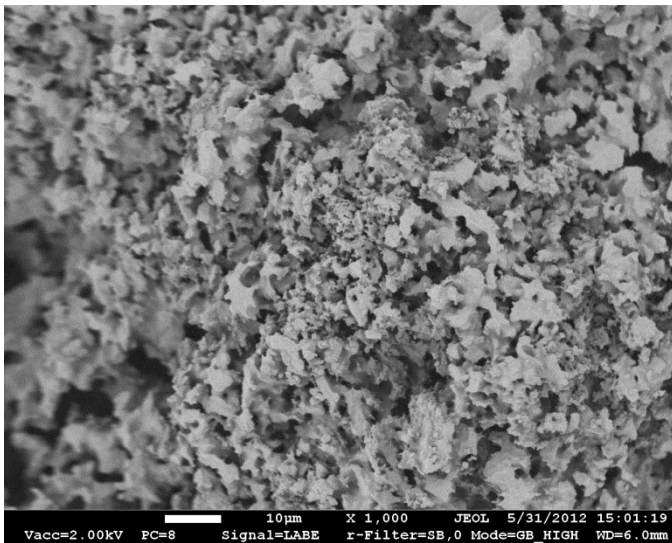


7.att. Paraugu A12, X12, K12 un KU12 lineārā termiskās izplešanās koeficienta (LITK) α vērtības atkarībā no temperatūras.

Skenējošās elektronmikroskopijas attēli

Paraugiem K12 un K3 uzņemti SEM attēli (paraugu lūzumā). Šie paraugi izvēlēti, lai novērtētu vienīgās to atšķirības, malšanas laika ietekmi.

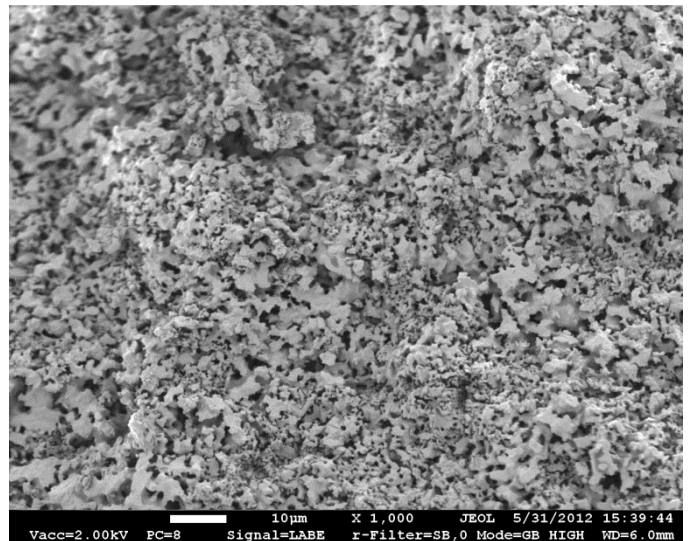
Tūkstoškārtīgā palielinājumā iegūtie attēli redzami 8. (K3) un 9. attēlā (K12). Salīdzinot abus attēlus, redzams, ka abos eksistē dažāda izmēra poras, struktūras ir samērā atvērtas un izteikta sablīvēšanās nav notikusi, taču paraugs K3 ir daudz poraināks nekā paraugs K12, kā to arī apstiprina ūdens uzsūces dati. K12 struktūra ir blīvāka, tam nav raksturīgi $> 10 \mu\text{m}$ atvērtu poru kanāli, kā tas ir paraugā K3.



8.att. Parauga K3 SEM attēls, 1000 \times palielinājums.

Paraugā K12 arī pārsvarā ir atvērta tipa poras; tās ir ar diametru zem $1 \mu\text{m}$ un ap $2 - 5 \mu\text{m}$. Poru struktūra nav

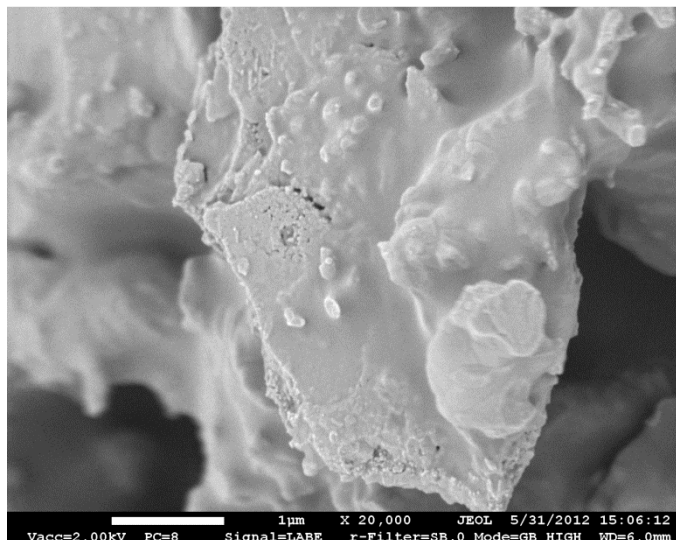
homogēna, un sfēriska poru forma raksturīga tikai mazākajām porām. Tieši šis faktors arī nosaka šo paraugu, salīdzinot ar blīvu kordierīta keramiku, zemos elastības moduļa un mehāniskās stiprības rādītājus.



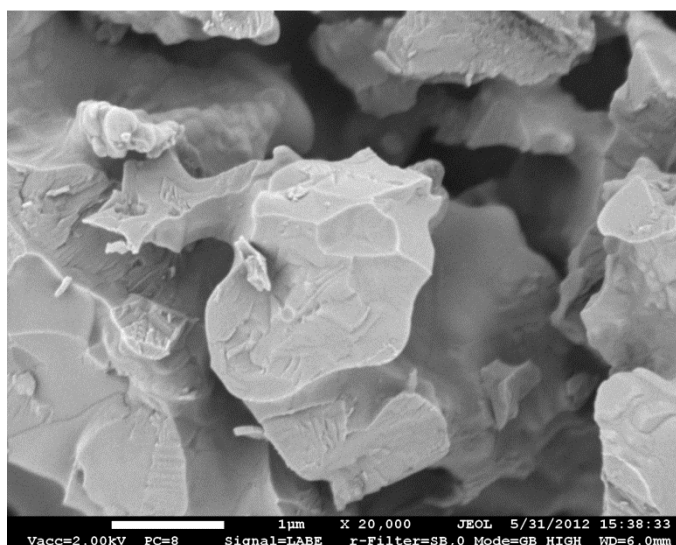
9.att. Parauga K12 SEM attēls, 1000 \times palielinājums.

Attēli, kas uzņemti 20 000 reižu lielā palielinājumā (10. un 11. attēls) apliecina, ka abi paraugi nav pilnībā sasnieguši savas maksimālās sablīvēšanās iespējas (jo apdedzināšanas temperatūra bija tikai $1200 \text{ }^\circ\text{C}$), un kristāliskā fāze ir samērā vāji izteikta paraugā K3. Paraugs K12 ir ar ģeometriski pareizu kristālu veidošanās pazīmēm un ar lielākiem kristāliem, lai arī individuāli monokristāli šajā palielinājumā nav identificējami, kas netieši norāda, ka 12 stundu malšanā iegūtie pulveri spēj veidot augstāka blīvuma/kristāliskuma pakāpes izstrādājumus, kuru mehāniskās īpašības pārspēj 3

stundu maltu pulveru izstrādājumu īpašības. Nepārtrauktās cietās fāzes apgabali mikrofotogrāfijās ir ar līdzīgiem izmēriem, kas arī parāda, kāpēc LITK šiem paraugiem atšķiras tikai nedaudz ($5 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ un $4 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$); tas nozīmē, ka LITK vērtību vairāk ietekmē paraugu poru struktūra, kas ir šo paraugu galvenā atšķirība.



10.att. Parauga K3 SEM attēls, 20 000 × palielinājums.



11.att. Parauga K12 SEM attēls, 20 000 × palielinājums.

SECINĀJUMI

Iegūstot kordierītu saturošu keramiku, nepieciešamo MgO daudzumu var veiksmīgi aizstāt ar 40 masas % dolomīta piedevu, kas ļauj iegūt to jau 1200 °C apdedzināšanas temperatūrā. Malšanas laika palielināšana samazina iegūstamo sākuma pulveru daļiņu efektīvo diametru.

Apdedzinātajos paraugos galvenā kristāliskā fāze, kas veidojas, ir kordierīts; kā blakus fāzes veidojas anortīts, špinelis un korunds. Kristāliskā kvarca fāze ir konstatējama paraugos, kas iegūti no 3 stundas maltiem pulveriem.

No pārbaudītajiem Latvijas dolomītiem labākos rezultātus mehāniskās izturības ziņā uzrāda paraugi ar Kalnciema

dolomīta piedevu; viszemākos stiprības rādītājus uzrāda paraugi ar Aiviekstes dolomīta piedevu; paraugiem ar Kranciema dolomīta piedevu labākie rezultāti nepārsniedz ≈ 60 MPa. Usmas atradnes mālu piedeva uzlabo paraugu sablīvēšanos un paaugstina līdz, apmēram, 240 MPa paraugu mehānisko stiprību.

Malšanas laika palielināšana paaugstina visu paraugu mehānisko izturību, visvairāk paraugiem ar Kalnciema dolomīta piedevu, bet vismazāk paraugiem ar Kranciema dolomītu piedevu.

Lineārās izplešanās temperatūras koeficients paraugiem ievērojami atšķiras. Izmantojot pulverus, kas malti 3 stundas, LITK ir virs $4 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, bet 12 stundu maltajiem paraugiem robežās no $2,2 \cdot 10^{-6}$ līdz $6,0 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, kas vairāk atbilst literatūrā minētajām vērtībām.

SEM mikrofotogrāfijas atklāj, ka paraugi, kas iegūti no 12 stundas maltiem pulveriem, ir ar blīvāku struktūru nekā paraugi, kas iegūti no 3 stundas maltiem pulveriem, kas izskaidro atšķirības starp paraugu mehānisko stiprību, ūdens uzsūci un blīvumu.

LITERATŪRAS SARAKSTS

- [1] **Z.Acimovic, L.Pavlovic, L.Trumbulovic, L.Andric, M.Stamatovic.** Synthesis and characterization of the cordierite ceramics from nonstandard raw materials for application in foundry. *Mater. Lett.*, 2003, 57(18), 2651–2656.
- [2] **M.D.Karkhanavala, F.A.Hummel.** The Polymorphism of Cordierite. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, 36(12), 389–392.
- [3] **I.Šperberga, U.Sedmalis, G.Sedmale.** *Silikātu un grūti kūstošu nemetālisku materiālu fizikālā ķīmija*; Rīgas Tehniskā universitāte: Rīga, 2010, 169 lpp.
- [4] **R.Goren, C.Ozgun, H.Gocmez.** The preparation of cordierite from talc, fly ash, fused silica and alumina mixtures. *Ceram. Int.*, 2006, 32(1), 53–56.
- [5] **C.Ghitulica, E.Andronescu, O.Nicola, A.Dicea, M.Birsan.** Preparation and characterization of cordierite powders. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2007, 27(2-3), 711–713.
- [6] **E.Ozel, S.Kurama.** Effect of the processing on the production of cordierite-mullite composite. *Ceram. Int.*, 2010, 36(3), 1033–1039.
- [7] **M.A.Camerucci, G.Urretavizcaya, M.S.Castro, A.L.Cavalieri.** Electrical properties and thermal expansion of cordierite and cordierite-mullite materials. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2001, 21(16), 2917–2923.
- [8] **A.Yamuna, R.Johnson, Y.R.Mahajan, M.Lalithambika.** Kaolin-based cordierite for pollution control. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2004, 24(1), 65–73.
- [9] **F.A.Costa-Oliveira, J.Cruz-Fernandes.** Mechanical and thermal behaviour of cordierite – zirconia composites. *Ceram. Int.*, 2002, 28(1), 79–91.
- [10] **R.Goren, H.Gocmez, C.Ozgun.** Synthesis of cordierite powder from talc, diatomite and alumina. *Ceram. Int.*, 2006, 32(4), 407–409.
- [11] **T.D.Senguttuvan, H.S.Kalsi, S.K.Sharda, B.K.Das.** Sintering behavior of alumina rich cordierite porous ceramics. *Mater. Chem. Phys.*, 2001, 67(1-3), 146–150.
- [12] **D.U.Tulyaganov, M.E.Tukhtaev, J.I.Escalante, M.J.Ribeiro, J.A.Labrincha.** Processing of cordierite based ceramics from alkaline-earth aluminosilicate glass, kaolin, alumina and magnesite. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2002, 22(11), 1775–1782.
- [13] **S.Tamborenea, A.D.Mazzoni, E.F.Aglietti.** Mechanochemical activation of minerals on the cordierite synthesis. *Thermochim. Acta*, 2004, 411(2), 219–224.
- [14] **Rundāns M.** Sintēzes apstākļu un minerālo piedevu ietekme uz kordierīta keramikas īpašībām. *Maģistra darbs (Mg.sc.ing.)*, Rīga, 2012.
- [15] **Kondratjeva S., Hodireva V.** *Latvijas dolomīti*; Valsts ģeoloģijas dienests: Rīga, 2000, 79 lpp.
- [16] **U.Sedmalis, I.Šperberga.** Porainu keramzīta tipa materiālu ieguve no kārtainiem silikātiem tos termiski apstrādājot 600-1250 °C

- temperatūras intervālā. RTU Zinātniskie raksti: 19.sējums, 2009, 88.–92.lpp.
- [17] **Rundans M., Sperberga, I., Sedmale G., Stinkulis G.** Latvijas dolomītu un mālu ietekme uz kordierīta keramikas veidošanos un īpašībām. RTU Zinātniskie raksti: 24.sējums, 2011, 39.–45.lpp.
- [18] **N.M.El-Buaishi, I.Jankovic-Castvan, B.Jokic, D.Veljovic, D.Janackovic, R.Petrovic.** Crystallization behavior and sintering of cordierite synthesized by an aqueous sol-gel route. *Ceram. Int.*, 2012, 38(3), 1835–1841.

Maris Rundans received Master's degree of Chemical Engineering at Riga Technical university, Faculty of Material Science and Applied Chemistry in 2012. Currently he is undertaking Doctoral level studies at Riga Technical university, Faculty of Material Science and Applied Chemistry.

His current field of professional studies includes high temperature ceramics and their synthesis methods using raw natural materials.

Address: Azenes Str. 14/24, LV- 1048, Riga, Latvia

Phone: + 371 29324526

E-mail: marisr87@inbox.lv

Ingunda Sperberga, Dr.sc.ing. (1998), Assoc.Prof./leading researcher at Riga Technical university, Faculty of Material Science and Applied Chemistry, Institute of Silicate Materials. The author of more than 75 publication including 5 monographs and textbooks concerning crystallography, mineralogy, mineral raw materials of Latvia and physical chemistry of silicates.

Address: Azenes Str. 14/24, LV- 1048, Riga, Latvia

Phone: + 371 67089266, Fax: + 371 67615765

E-mail: sperberga@ktf.rtu.lv

Girts Stinkulis, Dr. geol., Associate Professor

Faculty of Geography and Earth Sciences, University of Latvia

Address: Alberta Street 10, LV-1010, Riga, Latvia

Phone: +371 67332704; Fax: +371 67332704

E-mail: Girts.Stinkulis@lu.lv

Maris Rundans, Ingunda Sperberga, Girts Stinkulis. Influence of Mineral Additives and Raw Material Dispersy on the Properties of Cordierite Ceramics

It is possible to obtain cordierite ceramics with high temperature synthesis, using both synthetic and natural materials. This paper discusses the possibilities to obtain cordierite ceramics, replacing part of required oxides with raw materials from various Latvian deposits of dolomite and clay. The obtained raw cordierite powders were ground in two modes (3 and 12 hours) and fired at 1200 °C. Effective particle diameter for resulting powders was determined. Results show that increase in grinding time from 3 to 12 hours reduces mean particle diameter for samples with KU composition to about twice the size. Ceramic samples were also characterized by the hydrostatic weighting method; their crystalline phase composition was studied by XRD. Results show that that all of the prepared samples contain cordierite as main crystalline phase. Small amount of spinel, corundum and anorthite as secondary phases were also observed. Obtained samples were evaluated by their mechanical (compressive) strength and linear coefficient of thermal expansion (CET). Results show that increase in grinding time causes samples to density and promote formation of cordierite crystalline phase which corresponds to increase in total compressive strength and decrease of CET values. CET values of samples ground for 12 hours conform to that of mentioned in literature. SEM image analysis was made for samples with K3 and K12 composition and the results have been discussed in this paper. SEM image analysis points to the positive impact of grinding time increase which causes formation of less porous structure and promotes grain compaction.

Марис Рунданс, Ингунда Шперберга, Гиртс Стинкулис. Влияние минеральных добавок и дисперсности исходных материалов на свойства керамики кордиерита

Имеется возможность получить керамику кордиерита с помощью синтеза высокой температуры, используя как синтетические, так и натуральные исходные материалы. В статье обсуждаются возможности получения керамики кордиерита, заменив часть необходимых оксидов с сырьем из различных латвийских доломитов и глин. Полученное сырье кордиерита размалывались в порошки в двух режимах (3 и 12 часов) и обжигались при 1200 °C. Были определены эффективный диаметр частиц полученных порошков. Результаты показывают, что увеличение времени помола от 3 до 12 часов понижает средний диаметр частиц для образцов с составом KU примерно в два раза. Керамические образцы были также характеризованы методикой гидростатического взвешивания, их кристаллический фазовый состав определен с помощью РСА. Результаты показывают, что все подготовленные образцы содержат кордиерит в качестве основной кристаллической фазы. В качестве вторичной фазы наблюдалось небольшое количество шпинели, корунда и анортит. Полученные образцы были оценены по их механической (прочность на сжатие) прочности и коэффициенту линейного теплового расширения (КЛТР). Результаты показывают, что увеличение времени помола приводит к уплотнению образцов и помогает формированию кордиерита кристаллической фазы, что вызывает увеличение общей прочности на сжатие и уменьшение величины КЛТР. Величина КЛТР образцов, молотых 12 часов, соответствует результатам, указанным в литературе. Сделан анализ СЕМ-изображений для образцов с составом К3 и К12, и результаты были обсуждены в этой статье. СЕМ анализа изображений указывает на положительное влияние увеличения времени измельчения, которое вызывает формирование менее пористой структуры и помогает уплотнению зерен.