

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 darbs

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 darbs. Rīga: RTU Izdevniecība, 2021. 92 lpp.

Iespiests saskaņā ar RTU Ķīmijas un ķīmijas inženierzinātnes zinātņu nozaru 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!

ANOTĀCIJA

Darbs veltīts poras saturošas kordierīta keramikas izstrādes pētījumam, kā poru veidotājus pielietojot viegli kūstošus divu veidu illītu mālus. Darbs satur klasiskās zinātniskā darba daļas – ievadu, literatūras apskatu, materiālu un metožu aprakstu, rezultātu izklāstu, kā arī secinājumus.

Darba teorētiskajā daļā aprakstīts kordierīts kā svarīga minerālā fāze, tās polimorfisms, kā arī no šīs fāzes veidotas keramikas iegūšana, īpašības un pielietojums. Materiālu un metožu daļā detalizēti aprakstītas darbā izmantotie materiāli un metodes.

Darba praktiskajā daļā aprakstīta kordierīta keramikas iegūšana un tās fizikāli mehāniskās un termiskās īpašības, kā arī veikta iegūto materiālu struktūras analīze. Parādīts, ka variējot sintēzes tehnoloģiskos parametrus iegūstama dažādas morfoloģijas poraina kordierīta keramika. Iegūtie materiāli vērtējami kā ekonomiski izdevīgāka alternatīva jau esošajiem sintētiskajiem materiāliem, turklāt ar uzlabotām materiāla īpašībām – lieces un spiedes stiprību, termiskās izplešanās koeficientu un termisko vadītspēju.

ANNOTATION

This work is dedicated to the study of the development of porous cordierite ceramics, using two types of illite clays as pore formers. The work contains the parts of classical scientific work – introduction, literature review, description of materials and methods, presentation of results, as well as conclusions.

The theoretical part of the thesis describes cordierite as an important mineral phase, its polymorphism, as well as the production, properties and application of ceramics formed from this phase. The materials and methods section details the materials and methods used in the work.

The practical part of the thesis describes the production of cordierite ceramics and its physical-mechanical and thermal properties, as well as the analysis of the structure of the obtained materials. It has been shown that by varying the technological parameters of synthesis, different morphology porous cordierite ceramics can be obtained. The resulting materials are considered to be the most economically viable alternative to existing synthetic materials, with improved material properties – bending and compression strength, thermal expansion coefficient and thermal conductivity.

SATURS

AIZSTĀVĀMĀS TĒZES	8
APZĪMĒJUMI.....	9
IEVADS	10
Tēmas aktualitāte.....	10
Darba mērķis	10
Darba uzdevumi	11
Darba novitāte un nozīmība	11
1. LITERATŪRAS APSKATS.....	12
1.1. Kordierīts: vispārīgs raksturojums	12
1.2. Kordierīta uzbūve un polimorfisms.....	13
α -kordierīts (indialīts).....	13
β -kordierīts	14
Citas kordierīta polimorfās modifikācijas	16
1.3. Kordierīta fizikālas īpašības	17
Lineārais termiskās izplešanās koeficients.....	17
Termiskā trieciena pretestība	19
Elektriskās īpašības	21
Mehāniskās īpašības.....	23
1.4. Kordierīta kristāliskās fāzes sintēze	26
Augsttemperatūras cietfāžu reakcijas	27
Sola-gēla metode	31
Stiklveida kausējumu rekristalizācijas metode	33
Plazmas izsmidzināšana	34
1.5. Kordierīta keramikas izmantošanas iespējas.....	34
Kordierīta keramiskie filtri.....	34
Citi pielietojuma veidi.....	40
2. MATERIĀLI UN METODES	41
2.1. Keramiskā materiāla izgatavošana	41
Izejvielas un priekšapstrāde	41
Paraugu iegūšanas process	42
2.2. Pētīšanas metodes.....	42

Lāzera granulometrija	42
Slāpekļa adsorbcijas analīze	42
Diferenciāli termiskā analīze	43
Ūdens uzsūces, tilpummasas un šķīstāmās porainības noteikšana	44
Spiedes stiprības noteikšana	45
Lieces stiprības noteikšana	45
Elastības moduļa noteikšana	46
Rentgenfāžu analīze	46
Dilatometrija	47
Dzīvsudraba porozimetrija	48
Termisko parametru noteikšana	48
Optiskā stereomikroskopija	49
Skenejošā elektronmikroskopija	49
Cikliska termiskā trieciena ietekmes noteikšana	49
Mērījumu rezultātu statistiskā analīze	50
3. REZULTĀTI UN TO VĒRTĒJUMS	51
3.1. Izejvielu maisījuma izvēles pamatojums un raksturojums	51
Lāzera granulometrija	51
Slāpekļa adsorbcijas analīze	53
3.2. Diferenciāli termiskā analīze un termogravimetrija	54
3.3. Rentgenfāžu analīzes rezultāti	55
3.4. Virsmas struktūranalīze	57
Stereomikroskopija	57
Skenējošā elektronmikroskopija	59
3.5. Keramiskā materiāla poru struktūra	62
Hidrostatiskā svēršana	63
Dzīvsudraba porozimetrija	65
Paraugu slāpekļa adsorbcijas analīze	69
3.6. Mehāniskā stiprība	70
Spiedes stiprība	70
Lieces stiprība	71
Elastības modulis	72

Sakarības starp porainību un mehāniskajām īpašībām.....	74
3.7. Termiskās īpašības	75
Dilatometrija.....	75
Termiskā difūzija, siltumvadītspējas koeficients, īpatnējā siltumietilpība	77
Termiskā trieciena izturība.....	79
SECINĀJUMI	81
CONCLUSIONS	83
IZMANTOTĀ LITERATŪRA	85
DARBA APROBĀCIJA	90

AIZSTĀVĀMĀS 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.

APZĪMĒJUMI

LTIK, α – lineārais termiskās izplešanās koeficients;
Nd:YAG – neodīma aizvietots itrija/alumīnija granāts
 d – diametrs;
 H – augstums;
 R_{Ic} – termiskā trieciena pretestība;
 ΔT_c – kritiskā temperatūru starpība;
 ρ_s – īpatnējā elektriskā pretestība;
 ε – dielektriskā konstante;
 R_C – kapacitatīvā pretestība;
 $\tan(\delta)$ – dielektriskie zudumi;
 θ – leņķis;
 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;
 H_v – Vikera cietība;
 H_k – Knūpa cietība;
SEM – skenējošā elektronmikroskopija;
 E_a – aktivācijas enerģija;
TEOS – tetraetoksisilāns;
DTA – diferenciāli termiskā analīze
 n – Avrami parametrs;
TWC – trīsceļu katalizatoru sistēma;
OSC – katalizatora skābekļa uzkrājums;
MAM – metaakrilamīds;
MBAM – N,N'-metilēn-bis-akrilamīds;
VAV – virsmaktīva viela;
BET – Brunauera-Emeta-Tellera (teorija);
DMA – dinamiski mehāniskā analīze;
 T – temperatūra;
 a – termiskā difūzija;
 λ – siltumvadītspējas koeficients;
 c_p – īpatnējais siltums.

IEVADS

Kordierīts ir dabā sastopams magnija alumosilikāts, kuru 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. Tāpat kordierītam piemīt 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 pētīta kordierīta keramikas iegūšanas iespējas, izmantojot vietējās izcelsmes dabiskās izejvielas – mālus un smiltis, daļēji aizvietojošas nepieciešamās sintētiskās izejvielas. Darbā ir aprakstīta porainas kordierīta keramikas iegūšana atkarībā no sintēzes procesa parametriem. Tāpat šie keramiskie materiāli ir aprakstīti 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 iegūstamu kordierīta keramiku.

Darba uzdevumi

1. Izstrādāt izejas pulveru sastāvus kordierīta keramikas iegūšanai no jaukta sastāva minerālo/sintētisko izejvielu maisījumiem.
2. Analizēt materiāla sintēzes gaitu ar 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.

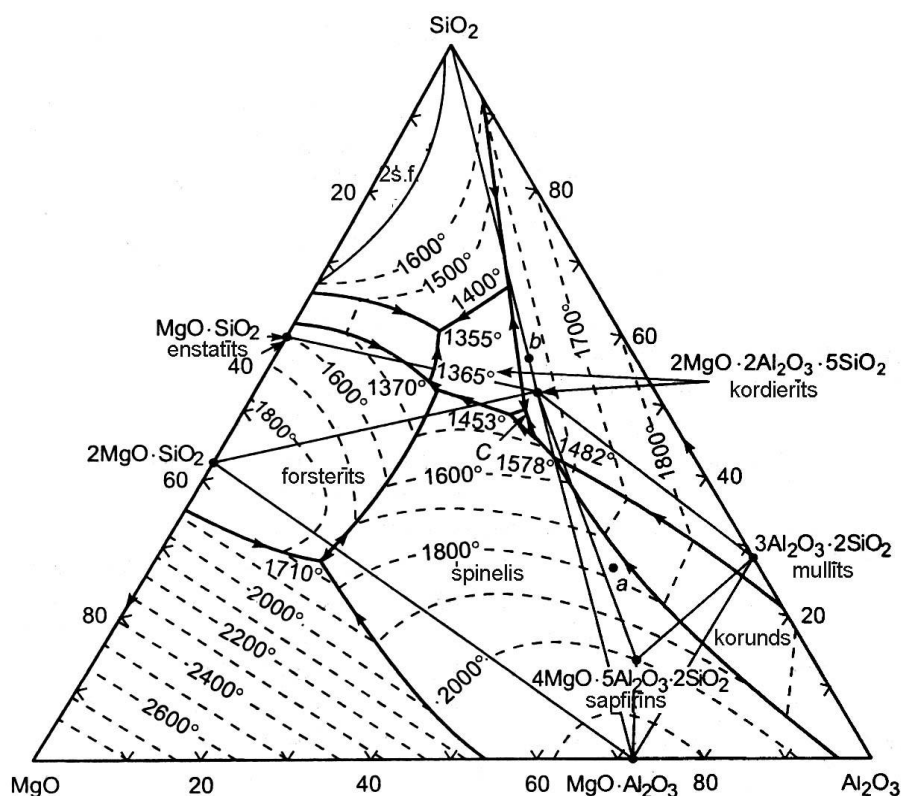
Darba novitāte un nozīmība

Darbā ir 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 analogiem materiāliem. Darba nozīmību arī apliecina izstrādātais Latvijas patents.

1. LITERATŪRAS APSKATS

1.1. Kordierīts: vispārīgs raksturojums

Minerāls kordierīts ir trīs komponentu – MgO , Al_2O_3 un SiO_2 savienojums – magnija alumosilikāts, kas, vadoties pēc tā struktūras, iedalāms pie tectosilikātiem, vienā grupā ar ceolītiem. Sistēmā $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (1.1. attēls) kordierīta stehiometriskais punkts atbilst sastāvam $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$. Šī punkta atrašanās vietā sistēmā blakus sešiem invariantiem punktiem nosaka to, ka jebkāda novirze no stehiometrijas veicina papildu fāzu (visbiežāk – korunda, špineļa, forsterīta un mullīta) veidošanos.



1.1. att. Sistēmas $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ fāžu stāvokļa diagramma (pēc Osborna un Muana) [1]. Kordierīta šauro stabilitātes lauku ieskauj 6 invariances punkti starp SiO_2 (kristobālīta/tridimīta), forsterīta, enstatīta, mullīta, špineļa un korunda fāzēm.

Kordierīts ir viens no sistēmas $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ trīskāršajiem punktiem (otrs šajā sistēmā pieder sapfīrīnam – $4\text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Kordierītu veidojošo oksīdu stehiometriskā attiecība pēc Osborna un Muana [1] ir $2\text{MgO} : 2\text{Al}_2\text{O}_3 : 5\text{SiO}_2$, kas 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+} , bet ir iespējama arī aizvietošana arī ar citiem divvērtīgiem dzelzs grupas joniem, piemēram Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} . Vairāku autoru darbi ir veltīti tieši šādu – nestehiometrisku kordierītu sintēzei [2, 3]. Kordierīta kristāliskā fāze kūst inkongruenti starp 1440–1460 °C, izdalot mullītu un šķidro fāzi. Pilnīga izkušana notiek pie 1550 °C [1, 4].

Dabā esošajā kordierīta minerālā Mg^{2+} valences katjoni var izomorfi aizvietoties ar citiem joniem. Tā, piemēram, pilnīgi aizvietots kordierīta struktūras tipa minerāls ir sekaninaīts (t. i., Fe-analogs), kas ar Mg-kordierītu veido nepārtrauktu cieto šķīdumu rindu ar pieaugošu $\text{Fe}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ attiecību, minerālam pārejot no kordierīta par sekaninaītu – pilnībā aizvietotu divvērtīgā dzelzs alumosilikātu [5]. Tāpat kordierīta struktūrā var nelielā daudzumā ietilpt arī citi katjoni (Na^+ , K^+ , Be^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} u. c.) un gaistoši savienojumi (H_2O , CO_2 , Ar u. c.) [6].

Kā lielākajai daļai komplekso alumosilikātu, arī kordierītam raksturīgs komplekss polimorfisms, kurā dominē divas termodinamiski stabilas (α - un β -kordierīts) un nestabilas formas (μ -kordierīts, “osumullīta” un “petalīta” formas) [1, 7–9]. Kordierīta polimorfi ir stabili pietiekami plašā apkārtējās vides spiediena diapazonā, līdz ar to kordierītu saturoši ieži komplektā ar citu klašu alumosilikātiem (piemēram, piropu, granātu, silimanītu un kvarcu), var tikt izmantoti kā ģeobarometri un ģeotermometri [10].

1.2. Kordierīta uzbūve un polimorfisms

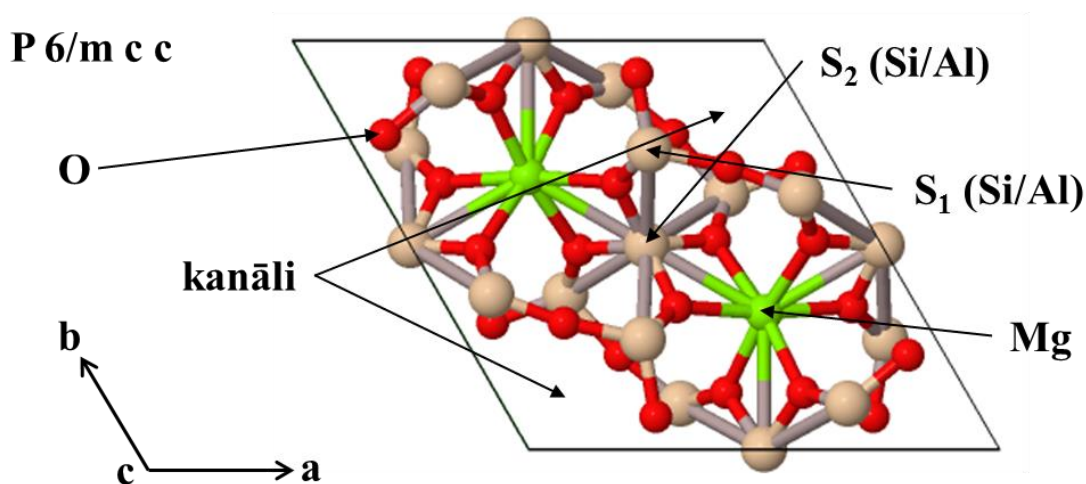
Literatūrā atrodami dati par vairākām kordierīta modifikācijām. Stabilākās ir α (augsttemperatūras) un β (zemtemperatūras) kordierīta modifikācijas, kuras sastopamas dabiskas izcelsmes kordierīta minerālos un iegūstamas cietfāzu reakcijās; pārējās modifikācijas ir metastabilas un ir iegūstamas tikai kā starpfāzes speciskās sintēzēs (kausējumu rekristalizācijā, sola-gēla reakcijās u. c.).

α -kordierīts (indialīts)

Indialīts (apzīmējums radies, jo pirmo reizi šī fāze konstatēta Indijā atrastā kordierīta minerāla paraugā) [11] jeb α -kordierīts ir termodinamiski stabilākā kordierīta modifikācija, tāpēc tā parasti veidojas, ja kordierītu iegūst sintētiski ar cietfāžu sintēzes metodi [12], kā arī ja kristalizē kordierīta stehiometriskajam sastāvam ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) atbilstošu stiklveida kausējumu temperatūru intervālā 1000 – 1300 °C [1]. Hidrotermālā sintēzē indialīta kristāli veidojas temperatūrās virs 830 °C [11]. Šīs kristāliskās fāzes struktūra parādīta 1.2. attēlā. Indialīts veido heksagonālās singonijas kristālus un tā kristāliskā režģa simetrija atbilst $P6/mcc$ telpiskajai grupai (Nr. 192), turklāt pēc Gusnera un Musnuga (1928.) datiem, šī forma ir izotipiska ar minerālu berilu ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$) [13]. Pamatstruktūra 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. Kanālu simetrija ir tuva ideālam regulāram sešstūrim [3]. α -kordierīta struktūra veidota no nesakārtotu Al/Si tetraedru izkārtojuma tā $(\text{Si},\text{Al})_6\text{O}_{18}$ gredzenos. Tā, piemēram, S_1 tetraedriskajā pozīcijā esošie atomi (1.2. attēls) ir ar Al/Si varbūtības attiecību 1/3:2/3 (Si-bagāti), bet S_2 pozīcijās – 2/3:1/3 (Al-bagāti). Gredzenus saista un elektroneitralitāti nodrošina oktaedriskie Me^{2+} katjoni starp tiem, kas ideāla indialīta gadījumā ir Mg^{2+} joni. Bieži vien dabiskas izcelsmes kordierīta struktūras dobajos cilindriskajos tukšumos atrodas mazmolekulāri savienojumi, piemēram, H_2O , N_2 , CO_2 , kā arī lielākie sārmu metālu katjoni (K^+ , Rb^+ , Cs^+), kas gan ir mazāk izteikts indialīta gadījumā [13]. Pateicoties struktūru saistošajiem tetraedriem (Si/Al–O saites garums struktūras tetraedros indialītā ir

1,719±0,005 Å [13]), kas saista tetraedru gredzenus struktūrā, α -kordierīta struktūra mūsdienās tiek klasificēta pie tektosilikātiem, pretstatā vēsturiskajai šī minerāla klasifikācijai pie ciklosilikātiem [7].

Viena no raksturīgākajām indialīta kristālu fizikālajām īpašībām ir to negatīva termiskā izplešanās “c” ass virzienā, t. i., pieaugot vides temperatūra, notiek to saraušanās (kontrakcija) nevis izplešanās, kā rezultātā summārai kordierīta struktūrai piemīt zems termiskās izplešanās koeficients. Šī modifikācija veidojas lielākajā daļā mākslīgo sintēžu, īpaši ja iegūšanas temperatūra ir augsta – virs 1200 °C, un netiek veikta speciāla kristalizācijas inhibēšana. Dabā sastopamie kordierīta kristāli indialīta formā ir reti, galvenokārt atrodamī sakusušos nogulumiežos, kā tas, piemēram, pirmo reizi tika konstatēts paraugos no Indijas Bokaro ogļu laukiem (t. s. “*para-lavas*” nogulumos) [11, 14]. Vēsturiski sintētiska indialīta struktūra tika aprakstīta reizē ar citu, μ -kordierīta struktūru, taču tā kā atkārtoti mēģinājumi pārvērst α formu par μ formu bija neseismīgi, visa sintētiski iegūstamā kordierīta struktūra tika identificēta ar α -kordierītu, apzīmējot to kā “pseidoheksagonālu” un līdzīgu dabiskajai (β -kordierīta) formai, kas sākotnēji lika izvirzīt 5 modifikāciju eksistenci: α/β -indialīta un $\alpha/\beta/\mu$ -kordierīta. Vēlāk gan šīs formas tika samazinātas līdz 3: α -kordierīts (indialīts), β -kordierīts un μ -kordierīts.



1.2. att. Indialīta (α -kordierīta) struktūra¹.

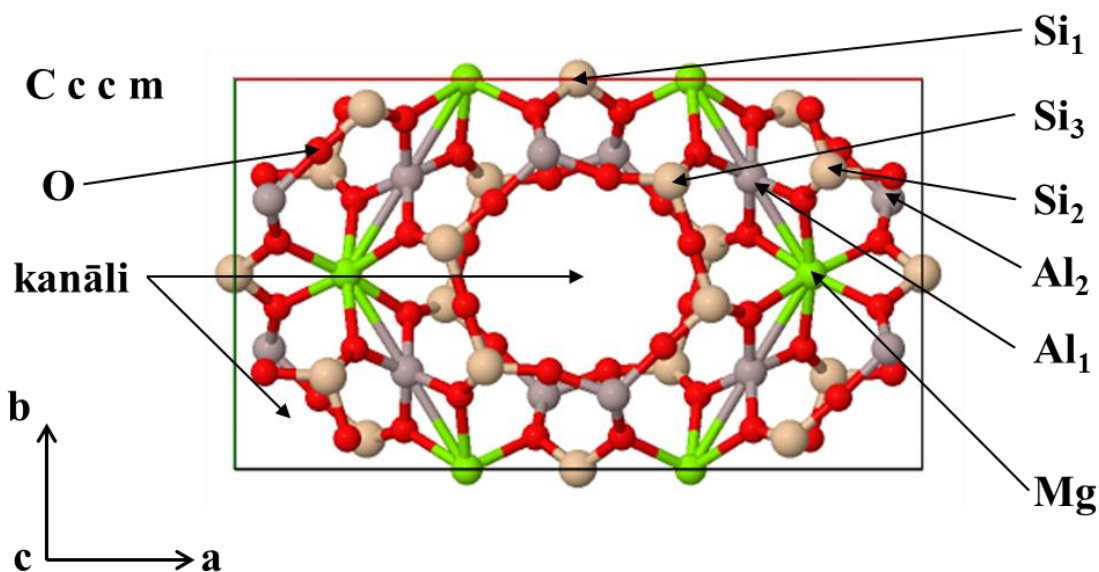
Struktūrai raksturīgs nesakārtots Si/Al skābekļa tetraedru izkārtojums divās pozīcijas – S_1 un S_2 ar atšķirīgu Si/Al varbūtību tajos. Si-O un Al-O tetraedri veido dobus kanālus kristalogrāfiskās “c” ass virzienā, kurus savstarpēji saista Mg joni.

β -kordierīts

Literatūrā šī stabilā modifikācija bieži vien apzīmēta kā zemtemperatūras kordierīts jeb vienkārši – kordierīts, vienlaikus atbilstošo augsttemperatūras (α -kordierīts) modifikāciju dēvējot par indialītu, tādējādi strikti nodalot vienu modifikāciju no otras. Šī modifikācija savas termodinamiskās stabilitātes un eksistencei zemās temperatūrās dēļ dabā sastopama visbiežāk [14].

¹ Struktūra iegūta pēc ruff.geo.arizona.edu/AMS/viewJmol.php?id=09110 datiem

Šīs polimorās modifikācijas kristāli pārstāv rombisko singoniju (1.3. attēls), un, līdzīgi kā indialīta gadījumā, arī šīs formas struktūru veido koncentriski dobi kanāli, kas veidoti no $[\text{AlO}_4]^{5-}$ un $[\text{SiO}_4]^{4-}$ tetraedru struktūrelementiem, kas pamīšus saistīti ar oktaedriskā pozīcijā esošiem Me^{2+} joniem (parasti, Mg^{2+}), kas nodrošina struktūras elektroneitralitāti. Atšķirībā no augsttemperatūras α -kordierīta struktūras, zemtemperatūras β -kordierīta struktūra, lai arī formāli ir ar zemāku simetriju (Cccm telpiskā grupa Nr. 66), 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 3 dažādās pozīcijās (gredzenus veidojošajās Si_1 un Si_2 , un struktūru saistošajās Si_3), bet Al-O – divās (gredzenus veidojošajā Al_1 un struktūru saistošajā Al_2 , skat. 3.att). 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. Oktaedriskās pozīcijas esošie valences Mg^{2+} joni dabā sastopamos paraugos lielākoties ir daļēji heterovalenti aizvietoti ar Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Fe^{2+} un Mn^{2+} , bet strukturālie Si-O un Al-O tetraedri var būt aizvietoti ar Ti-O (piemaisījumu līmenī). Atšķirībā no indialīta struktūras, zemtemperatūras kordierīta gredzenu sistēma ir simetriski deformēta, līdz ar to dobie kanāli ir nedaudz eliptiski izliekti “c” asij perpendikulārā virzienā. β -kordierīta struktūrā ir arī biežāk nekā indialīta kristalos konstatēta mazmolekulārus savienojumu un sārmu metālu katjonu klātbūtne [14].



1.3. att. Zemtemperatūras β -kordierīta struktūra².

Struktūrai raksturīgs sakārtota Si/Al skābekļa tetraedru izkātojums. Si_3 un Al_2 tetraedri veido eliptiskus dobus kanālus kristalogrāfiskās “c” ass virzienā, kurus saista valences Mg joni, kā arī $\text{Si}_{1,2}$ un Al_1 struktūras tetraedri.

Sintētiskā ceļā šo kordierīta modifikāciju parasti iegūst, ja kordierīta sastāvam atbilstošu kausējumu kristalizē temperatūrās zem 950 °C, visbiežāk, izmantojot hidrotermālās apstrādes metodes temperatūrās zem 830 °C [7, 11]. Šī modifikācija ir stabila normālos apstākļos (dabā), taču, karsējot to temperatūrās virs 1000 °C, β -kordierīts šķidrās fāzes klātienē pārveidojas par α -kordierītu [1, 12]. Tiesa, α/β -kordierīta polimorfā pāreja, atšķirībā no

² Struktūra iegūta pēc ruff.geo.arizona.edu/AMS/viewJmol.php?id=08640 datiem

metastabilajām kordierīta fāzēm, ir apgriezeniska, un pēc [13] datiem noris pēc sakārtojuma-nesakārtojuma mehānisma principa, kurā iesaistīti gan struktūras, gan gredzenus veidojošie Si/Al-O tetraedri pēc sekojoša principa: pamatstruktūras tetraedri dalās divās nevienlīdzīgās grupās, bet gredzenu tetraedri – trīs nevienlīdzīgās grupās; kuri transformācijas rezultātā pagriežas ap savu asi par, attiecīgi, 1/6 pamatstruktūrā un 1/3 gredzenu struktūrā.

Literatūrā atrodami dati, ka dabā izplatītākā modifikācija ir β -kordierīts, turklāt autori uzskata, ka lielākajā daļā sintētiski iegūto kordierītu, patiesībā pārsvarā veidojas tieši β modifikācija, ko var konstatēt, ja rentgenfāžu analīzē starp 29° un 30° 2θ grādiem redzami 3 tuvu esoši refleksi, kamēr α -kordierīta gadījumā redzams tikai viens reflekss. Tiesa, lielākajā daļā gadījumu veidojas α un β modifikāciju maisījums, kas rentgenogrammās liek refleksi starp 29° un 30° 2θ grādiem pārķļauties, kas zemas izšķirtspējas gadījumā rada maldīgu priekšstatu, ka redzams ir tikai viens reflekss (t. i., struktūra veidota “tikai” no α -kordierīta), tādējādi apgrūtinot precīzu rentgenfāžu analīzi un, sekojoši, β -kordierīta konstatāciju sintezētajā produktā [4].

Gan augsttemperatūras, gan zemtemperatūras kordierīta kristāliem ir izteikti zems lineārais termiskās izplešanās koeficients virzienā pa to kristalogrāfisko “c” asi, kas saistāma ar struktūrā dominējošo ciešo kovalento saišu uzbūvi [13, 15].

Citas kordierīta polimorfās modifikācijas

μ -kordierīts ir visbiežāk literatūrā minētā kordierīta metastabilā modifikācija. Struktūras ziņā tā ir analoga β -spodumenam ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$). Vēsturiski pirmo reizi (1918. gadā) minēta reizē ar α -kordierīta formu, taču precīzas kristalogrāfiskās un mineraloģiskās informācijas trūkuma dēļ struktūra aprakstīta vien krietni vēlāk [13]. Šī kordierīta kristāliskā forma veidojas temperatūrās zem 925°C un parasti iegūstama sola-gēla reakciju vai stiklveida kausējumu rekristalizācijas ceļā, atmosfēras apstākļos. μ -kordierīta ķīmiskais sastāvs ir mainīgs un variē no $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ (2:2:5) līdz $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ (1:1:3). Temperatūrās virs 925°C μ -kordierīts lēni un neapgriezeniski transformējas par α modifikāciju [3, 13]. Šī fāze plašāk ir zināma vienkārši kā alumīnija magnija silikāts [4].

“Osumilīta” modifikācija vēsturiski tika uzskatīta par vienu no augsttemperatūras kordierīta formām, kas iegūstama kristalizējot stiklveida kausējumiem, kuros ir palielināts SiO_2 saturs [1]. Patiesība osumilīts ir kordierītam līdzīgs minerāls, kas dabiskas izcelsmes kordierītu saturošos iežos sava ārējā izskata dēļ bieži vien tiek sajaukts ar dabiskā kordierīta kristāliem. Osumilītu ($(\text{K},\text{Na})(\text{Fe},\text{Mg})_2(\text{Al},\text{Fe})_3(\text{Si},\text{Al})_{12}\text{O}_{30}$) kā atsevišķu minerālu pagājušā gadsimta vidū identificēja Mijahiro [16] un nosauca to minerāla atrašanas vietas (Osumi province, Japāna) vārdā.

“Petalīta” modifikācija, iespējams, ir metastabila kordierīta polimorfā modifikācija, kas pēc savas struktūras ir analoga filosilikātu minerālam petalītam ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$) [1].

“Osumilīta” un “petalīta” kordierīta modifikācijas dēļ sava metastabilā rakstura un konfliktējošiem datiem ar īstajiem osumilīta un petalīta minerālu kristāliem jaunākajā literatūrā tik pat kā nav aprakstīti.

1.3. Kordierīta fizikālas īpašības

Kordierīta kristāliskajai fāzei piemīt virkne lietderīgu īpašību, kas kalpo par pamatu šīs kristāliskās fāzes mērķtiecīgai veidošanai praktiskās nozīmes materiālos. Vispopulārākā un biežāk pieminētā kordierīta kristāliskās fāzes īpašība ir tās ārkārtīgi zema lineārais termiskās izplešanās koeficients, kas veidojas pateicoties tā negatīvajai vērtībai kristalogrāfiskās “c” ass virzienā. Augsta termiskā trieciena izturība ir no kordierīta zemā LTIK tieši izrietošā īpašība, kas ir īpaši svarīga augsttemperatūras pielietojuma apstākļos. Tāpat kordierīta kristāliskā fāzei piemīt teicamas elektriskās, mehāniskās un ķīmiskās īpašības. Šo un citu īpašību dēļ kordierīta kristālisko fāzi saturoši keramiskie un stiklkeramiskie materiāli ir ar augstu tehniskā pielietojuma nozīmi. Mūsdienās papildu tīra kordierīta fāzes keramiskajiem materiāliem arvien lielāku nozīmi gūst dažādu modifikāciju kordierīta mono- un kompozītmateriāli [7, 17, 18].

Literatūrā minētās un/vai noteiktās kordierīta keramikas īpašības ir stipri atšķirīgas, jo patiesās šo lielumu vērtības iegūtajā keramiskajā paraugā ir atkarīgas no:

- 1) citu savienojumu kristāliskajām fāzēm;
- 2) stiklveida fāzes veida un daudzuma;
- 3) izmantotās sintēzes metodes;
- 4) apdedzināšanas režīma un maksimālās apdedzināšanas temperatūras/laika;
- 5) izmantotajām izejvielām;
- 6) izejvielu pulveru dispersitātes pakāpes, daļiņu izmēra un jēlizstrādājuma kompaktēšanas veida.

Lineārais termiskās izplešanās koeficients

Kordierīta kristālu zema lineārais termiskās izplešanās koeficients (LTIK) ir, šķiet, visplašāk atpazīstamā šī minerāla īpašība, un kopš tā atklāšanas brīža ir bijusi, praktiski, galvenais šī savienojuma praktiskā pielietojuma izpētes iemesls. LTIK parāda materiāla relatīvo izplešanos temperatūras ietekmē pa vienu no tā makroskopiskajām dimensijām. Kordierīta kristālu gadījumā šī vērtība ir izteikti zema, salīdzinot ar citu augsttemperatūras materiālu LTIK vērtībām. Šī iemesla dēļ vēsturiski lielākā daļa literatūras pētījumu veika kordierīta kristālisko fāzi saturošas keramikas ieguvei, kas būtu izmantojama kā iekšdedzes dzinēju izplūdes gāzu attīrīšanas sistēmu komponenti (katalizatoru nesēji un filtri) kā arī augsttemperatūras sistēmu (krāšņu, skursteņu, skuberu u. c. oderējumu) izbūvē – vietās kur nepieciešama maksimāli stabila detaļu dimensiju stabilitāte [19, 20].

Literatūra deklarētās (praktiski noteiktās un/vai toerētiskās) LTIK vērtības variē diezgan plašā diapazonā, t. i., $\alpha_{\text{kord.}} \approx 1,5\text{--}4 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ (vai arī K^{-1} , jo Celsija grādu skala ir lineāri aditīvi saistīta ar Kelvina skalu pēc sakarības $K = ^{\circ}\text{C} + 273,15$) [21]. Tik zema LTIK vērtība ir pateicoties kristalogrāfiskās „c” ass virzienam paralēlā LTIK komponenta (α_c) negatīvajai vērtībai (šīs ass virzienā kordierīta kristāli, temperatūrai paaugstinoties, saraujas, t. i., $\alpha_c < 0$) [22], tāpēc daži pētnieki īpašu uzmanību pievērš kordierīta kristālu orientācijai izstrādājumā, uzsverot ekstrūzijas procesa nozīmi paraugu izgatavošanā [23]. 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.

Teorētiski, keramiska materiāla kopējo LTIK var noteikt, ja saskaita katras atsevišķās fāzes (gan kristāliskās, gan stiklveida) LTIK reizinājumu ar tā aizņemto tilpumdaļu materiālā, jo lineārais termiskās izplešanās koeficients ir aditīvs lielums. Tiesa, noskaidrots, ka patieso koeficienta vērtību ietekmē arī citi faktori, piemēram, nodaļas ievadā minētie, jo teorētiskajā aprēķinā ietverta tikai fāzu ietekme [21], tādēļ praktiskāk ir izmantot dilatometriskās metodes, lai precīzi noteiktu katra konkrētā izstrādājuma LTIK vērtības.

Literatūras dati rāda, ka teju jebkuras citas fāzes klātbūtne kordierīta keramiskajos un stiklkeramiskajos materiālos stipri izmaina produkta LTIK vērtību. Dažkārt citas fāzes kordierīta keramikā tiek apzināti veidotas, lai izmainītu termiskās izplešanās koeficientu vēlamā virzienā. Rūpnieciskā apjomā kordierīta keramiku ražo no dabiskām izejvielām, tāpēc tajā neizbēgami veidojas daudzas citas kristāliskās (piemēram, mullīts, špinelis) un stiklveida fāzes, kas padara šādu kordierīta keramiku par kompleksu “kompozītmateriālu”. Lielākā daļa cita rakstura fāzes 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.. Piemēram, gan anortīta ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), gan mullīta ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) fāžu klātesamība paaugstina keramikas vidējo LTIK, jo $\alpha_{\text{anort.}} = 4,3 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ [24] un $\alpha_{\text{mull.}} = 6 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ [5, 21], bet anortīta fāzes klātbūtne kordierīta keramikā samazina izstrādājuma mehāniskās īpašības un termiskā trieciena izturību lielākā mērā kā mullīta fāze, jo anortītam ir tieksme intensīvi veidot stiklveida fāzi, kuras LTIK ir tuvs tā kristāliskās fāzes vērtībai ($\alpha_{\text{anort.st.f.}} = 4,35 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$), bet mehāniskā izturība ir vājāka [24]. Turpretim, mullīta fāze ir termiski stabila, tai piemīt augstāka mehāniskā stiprība nekā kordierītam vai anortītam, pateicoties tā šķiedrveida uzbūvei, un tāpēc optimālais mullīta fāzes daudzums, lai sasniegtu silīcija kristāliem līdzīgu kopējo LTIK, ir 35 masas %, kas, aptuveni, sakrīt gan pēc eksperimentālajiem, gan teorētiski aprēķinātiem (pielietojot gan Tērnera, gan Kernerā modeļus) datiem [25]. Vairāku autoru darbi apstiprina, ka kordierīta-mullīta kompozītkeramikā ar mullīta daudzumu mazāku par 30 masas %, LTIK galvenokārt nosaka pārākumā esošā kordierīta fāze. Ir bijuši mēģinājumi veidot kompozītkeramiku ar līdz pat 65 masas % mullīta, taču tas nesniedz optimālus LTIK rezultātus, lai arī kopumā pieaug iegūtās kompozītkeramikas mehāniskā izturība [25].

Parasti, pieaugot maksimālajai apdedzināšanas temperatūrai un laikam, termiskā izplešanās koeficienta vērtība kordierīta kristālisko fāzi saturošos materiālos palielinās mazākā mērā nekā karsēšanas sākuma daļā, jo samazinās kopējais poru daudzums, un arī lielākā apjomā no citām fāzēm ar lielāku termiskās izplešanās koeficientu (SiO_2 modifikācijas, dažādi silikāti un alumosilikāti) veidojas kristāliskā kordierīta fāze, un sasniedz zemākos eksperimentāli iegūtos rādītājus ($\alpha \approx 1,6 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ [26]) pie 1350–1400 °C. Izejvielas, no kurām iegūstama keramika ar zemāko LTIK, izmantojot tradicionālo cietfāžu sintēzes metodi, ir kaolīns, MgO un magnija silikāti (tai skaitā – talks ($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)) [26]. Salīdzinājumam, tīra kordierīta keramika, kas iegūta no talka, diatomīta un Al_2O_3 , sasniedz termiskās izplešanās koeficienta vērtību tikai $\alpha = 1,8 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, apdedzinot 1 stundu 1400 °C temperatūrā [27].

Zemākas LTIK vērtības kordierīta keramikai iegūstamas, lietojot citus sintēzes veidus, piemēram, sola-gēla metodi. Ar plazmas izsmidzināšanas metodi iegūtam kordierītam pēc literatūras [28] $\alpha \approx 1,3 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, taču šī vērtība ir noteikta plānam kordierīta parklājumam, nevis atsevišķi funkcionējoš keramiskajam materiālam, līdz ar to tiešs salīdzinājums nav adekvāts.

Termiskā trieciena pretestība

Kordierīta kristālisko fāzi saturošiem materiāliem piemīt izcila termiskā trieciena pretestība, kas tieši izriet no šīs fāzes zemās LTIK vērtības [25, 29, 30]. Termiskā trieciena pretestību kordierīta un kordierīta kompozītu keramikai (jo iegūstot keramiku no dabiskām izejvielām, lielākā vai mazākā mērā vienmēr veidojas arī citas kristāliskās un stiklveida fāzes, piemēram, anortīts, mullīts, špinelis u.c.) visbiežāk nosaka ar ūdens dzesēšanas metodi (piemēram, [31, 32]), kā rezultātā tiek noteikts pēc cik cikliem termisko spriegumu iespaidā izstrādājums saplaisās vai pilnībā sagrūs. Taču rezultātu mainīgā rakstura dēļ (rezultāti starp dažādiem literatūras avotiem mainās atkarībā no testējamā parauga formas, dzesējošās vides, temperatūru diferenciāla un citu iemeslu dēļ) šīs metodes vietā ir ieteikts izmantot citas metodes [33]. Tā, piemēram, ar *Awaji et al.* [34] ieteikto infrasarkanās radiācijas karsēšanas metodi, keramikas termiskos parametrus iespējams aprēķināt pēc vienādojuma:

$$R_{Ic} = \frac{\lambda \cdot \sigma_c}{E \cdot \alpha} = S_{max} \frac{\eta \cdot W}{\pi \cdot l_d \cdot (a/R)^2}, \quad (1)$$

kur R_{Ic} – termiskā trieciena pretestība, W/m;

λ – siltumvadītības koeficients, W/m·K;

σ_c – spiedes stiprība, GPa;

E – Junga elastības modulis, GPa;

α – lineārais termiskās izplešanās koeficients, K⁻¹;

S_{max} – maksimālais termiskais spriegums;

η – lietderības koeficients;

W – iekārtas patērētā elektriskā jauda, W;

l_d – parauga biezums, m;

a – apsildamā laukuma rādiuss, m;

R – parauga rādiuss, m.

Šī metode ļauj iegūt atkārtojamus rezultātus, turklāt ir iegūstami dati par sagrūšanas laiku un termiskiem spriegumiem plaisu reģionos. *Kirchoff et al.* [35] iesaka lāzera apstarošanas metodi, izmantojot 1 kW jaudas Nd:YAG tipa lāzeru, lai apstarotu plānus ($d \gg H$) keramikas diskus, tādējādi nosakot keramikas termiskos parametrus un prognozētu materiāla kalpošanas ilgumu. Ar šo metodi iespējams noteikt termiskā trieciena kvalitatīvo koeficientu, ciklu skaitu, pēc kura materiāls sabrūk un informāciju par bojājumiem keramikas struktūrā, kas rodas augstas temperatūras spriegumu relaksācijas dēļ. *Nishikawa et al.* [36] veicot termisko spriegumu analīzi diskveida paraugiem nonāca pie secinājuma, ka ar straujas atdzesēšanas metodi var ticami novertēt termiskā šoka izraisītās sagrūšanas laiku un termiskos spriegumus tikai sagrūšanas punktā.

Iepriekš aprakstītās metodes ir, vairāk vai mazāk, destruktīvas un/vai nesniedz pilnvērtīgus datus par termiskā trieciena ietekmi, tāpēc *Chotard* et al. [21] iesaka izmantot ultrasonogrāfisko metodi, kas ir nedestruktīva un tāpēc vairāk piemērota ekonomiskai izstrādājumu testēšanai. Šī metode balstās uz augstas temperatūras ehogrāfijas pulsa un augstas frekvences akustisko viļņu emisijas metožu apvienošanu, kas kopā ar dilatometriskajiem pētījumiem ļauj iegūt precīzus datus par termisko spriegumu izraisīto bojājumu attīstību karsēšanas un dzesēšanas procesa laikā. Ar šo metodi pētīt kordierīta keramikas termisko spriegumu attīstību, autori nonāk pie secinājuma, ka svarīgākā loma deformāciju attīstībai ir keramikas dzesēšanas posmam.

Analogi kā LTIK vērtība ir atkarīga no keramikas fāžu sastāva, veidojošajām izejvielām, porainības un citiem parametriem, arī termiskā trieciena izturība ir atkarīgi no šiem parametriem. Piemēram, pēc literatūras [26] datiem, kordierīta keramika, kas veidota no metakaolīna, MgO (daļiņu izmērs $< 45\ \mu\text{m}$) un pulverveida kvarca (daļiņu izmērs $< 60\ \mu\text{m}$) iztur tikai 3 termiskā trieciena pārbaudes ciklus (ūdens dzesēšanas metode: strauja atdzesēšana no $950\pm 50\ ^\circ\text{C}$ līdz $\approx 23\ ^\circ\text{C}$) līdz materiāls pilnībā sadalās. Šajā pašā darbā paraugs, kurš veidots no kaolīna (daļiņu izmērs $< 25\ \mu\text{m}$), MgO (daļiņu izmērs $< 40\ \mu\text{m}$) un magnija silikāta (talks, daļiņu izmērs $< 45\ \mu\text{m}$) iztur 19 termiskās pārbaudes ciklus, līdz tajā izveidojas 3–4 mikroplaisas. Tā kā abi paraugi apdedzināti vienādos režīmos (maksimālā apdedzināšanas temperatūra $1350\ ^\circ\text{C}$, izturēšanas laiks – 3 stundas), tad atšķirības termiskā trieciena pretestības pārbaudē autori skaidro ar izejas materiālu augsto plasticitāti, izejvielu daļiņu izmēru smalkuma pakāpi un labi izveidojušos kordierīta kristālisko fāzi otrā parauga gadījumā un zemo plasticitāti, kas radusies atūdeņošanās procesa rezultātā pirmā parauga gadījumā.

Pēc literatūras [33] datiem ar infrasarkanās apstarošanas metodi noteiktā termiskā trieciena pretestība (R_{Ic}) tradicionāli pagatavotajiem (cietfāžu sintēzes) kordierīta keramikas paraugiem ir augstāka ($R_{\text{Ic}} = 291\ \text{W/m}$) nekā ar sola-gēla metodi pagatavotajiem paraugiem ($R_{\text{Ic}} = 132\text{--}290\ \text{W/m}$). Salīdzinot porainu kordierīta keramiku ar blīvu kordierīta keramiku, autori nonāk pie secinājuma, ka poraina keramika ne tikai samazina izstrādājuma mehānisko, bet arī termisko izturību pret plaisu veidošanos.

Ir pieņemts, ka tīras kordierīta keramikas kritiskā temperatūru starpība, pie kuras termiskā trieciena rezultātā veidojas plaisas ir $\Delta T_c = 300\text{--}350\ ^\circ\text{C}$, turklāt plaisas veidojas 2–3 sekunžu laikā kopš dzesēšanas/karsēšanas sākuma [37].

Cikliska termiskā trieciena izturīga keramika, kāda ir nepieciešama augsttemperatūras krāsnīm ar darba temperatūru virs $1000\ ^\circ\text{C}$, iegūstama no kordierīta/silīcija karbīda kompozīta (30 masas % kordierīta, 70 masas % SiC); šāda keramika spējīga izturēt līdz pat 36 ūdens dzesēšanas ciklus, saglabājot savu funkcionalitāti [31].

Cirkonija dioksīda (ZrO_2) pievienošana kordierīta keramikai var nedot vēlamu pieaugumu termiskā trieciena izturībai, jo *in situ* veidojas cirkonija silikāti, kas šo parametru nedaudz samazina, taču keramikā paliekošais ZrO_2 var aizkavēt plaisu veidošanos par 3–4 sekundēm [33].

Elektriskās īpašības

Dielektriskā konstante un dielektriskie zudumi ir parametri, kas raksturo materiāla elektrisko efektivitāti. Šos parametrus var samazināt, izmantojot materiālus ar augstu tīrību pakāpi, kontrolējot to daļiņu sadalījumu, veidošanas un apdedzināšanas apstākļus. Šādā veidā ir iespējams iegūt materiālus ar augstu īpatnējo elektrisko pretestību (ρ_s) un zemu dielektrisko konstanti (ϵ) jau istabas temperatūrā. Keramiskajos materiālos to dielektriskā konstante un dielektriskie zudumi ir atkarīgi no parauga kristāliskās struktūras, mikrostruktūras defektiem, piejaukumiem, graudu robežvirsmas, porainības, mikroplaisām un kristalītu gadījuma veida orientācijas, kas nosaka to elektrisko efektivitāti. To iespējams optimizēt, ja tiek stingri kontrolēta keramikas saķepināšanas procesa apstākļi, tiek izmantoti īpaši tīras izejvielas un regulēts iegūtā izstrādājuma daļiņu sadalījums [5].

Materiāliem ar mikroelektronisko pielietojumu, kā, piemēram, integrēto shēmu pamatnes un pakojuma materiāli ir jāpiemīt labām elektroizolējošām īpašībām arī pie augstas frekvences strāvas. Materiāli ar lielu kapacitāti nespēj uzturēt labas izolējošās īpašības pie augstām frekvencēm sakarā ar kapacitatīvās pretestības (R_C) samazināšanos, tādēļ ir jāizmanto keramiskie materiāli ar zemu dielektrisko konstanti [5].

Tīras kordierīta keramikas dielektriskā konstante $\epsilon = 4 - 6$ (atkarībā no darba frekvences), un tās īpatnējā elektriskā pretestība – $\rho_s > 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ [25], tomēr jāņem vērā, ka šie lielumi var stipri mainīties atkarībā no citiem faktoriem. Būtiskākie faktori, kas izmaina materiāla dielektrisko konstanti, ir citu gāzveida, kristālisko un stiklveida fāžu klātbūtne, materiālu veidojošo graudu izmērs un sablīvējuma pakāpe, kā arī poru daļas sadalījums, poru forma u. c. aspekti [27, 38, 39].

Tā, piemēram, palielinoties kordierīta keramikas porainībai (poras veido gāzveida fāze, kuras $\epsilon \approx 1$), novēro dielektriskās konstantes samazināšanos, bet pieaugot mullīta vai anortīta fāzes daudzumam kordierīta keramikā – dielektriskās konstantes un dielektrisko zudumu palielināšanos [27, 38].

Stiklveida fāzes klātbūtne, kā arī piemaisījumi, parasti samazina tās īpatnējo elektrisko pretestību. Praktiskam pielietojumam iegūtas kordierīta keramikas īpatnējā pretestība var pazemināties līdz $\rho_s \approx 3-4 \cdot 10^{-11} \Omega \cdot \text{cm}$ tieši sakarā ar tajā esošo stiklveida fāzi, jo šajā fāzē ir palielināts Mg^{2+} un Al^{3+} jonu daudzums, kas rodas kordierīta fāzei daļēji kūstot [25]. Šī problēma ir izteikta keramiskajiem materiāliem, kuri iegūti tuvu kordierīta eitektiskajam punktam (1440°C), t. i., sintēzes temperatūrās virs 1400°C , kas bieži vien ir nepieciešama, lai notiktu pilnvērtīga α -kordierīta fāzes izveidošanās.

Bez elektriskās konstantes un īpatnējās elektriskās pretestības, svarīgs parametrs ir arī materiāla dielektriskie zudumi $\tan(\delta)$, jo tieši tie nosaka keramiskā materiāla pielietojumu elektroniskajos komponentos, kur jānodrošina laba vadītāju līniju aizsardzība pret elektriskās strāvas “noplūdēm”. Elektroniskam pielietojumam piemēroti komponenti ir tādi, kuru $\tan(\delta) < 0,01$ pie 1 MHz darba frekvences. Tīras, blīvas kordierīta keramikas $\tan(\delta) = 0,0049 - 0,0056$ pie 1 MHz darba frekvences [25]. Paaugstinot darba frekvenci, dielektriskā konstante samazinās. Tas skaidrojams ar to, ka darba frekvences paaugstināšanās izsauc joniskās polarizācijas samazināšanos vai izzušanu materiālā. Savukārt, dielektriskie zudumi, pieaugot frekvencei, gluži pretēji – samazinās. Atbilstoši dažu autoru uzskatam, jonu

migrācija polarizācijas dēļ un elektriskās polarizācijas izzušana var norisēt tikai zemās frekvencēs, turpretim augstās frekvencēs vienīgais dielektrisko zudumu avots var būt jonu termiskās vibrācijas. Papildus tam, dielektriskā konstante, parasti, paaugstinās līdz ar testējamā materiāla apdedzināšanas temperatūras palielināšanos. Tas skaidrojams ar zemākās apdedzināšanas temperatūrās iegūto materiālu augstāku porainību. No tā secināms, ka pieaugot temperatūrai, palielinās paraugu blīvums, samazinās tajā esošo poru un gaisa ($\varepsilon \approx 1$) ietekme materiāla dielektriskās konstantes vērtībā [5]. Tajā pašā laikā, jebkādu poru klātbūtne ievērojami palielina dielektriskos zudumus. Pētījumos noskaidrots, ka šo aspektu vistiešāk ietekmē poru virsmas laukums un forma, bet mazāka ietekme ir materiāla daļiņu izmēram. Saprotais, jo smalkākas ir daļiņas, jo blīvāk tās izkārtojas un, līdz ar to pieaug materiāla dielektriskā konstante un īpatnējā pretestība, vienlaikus samazinās dielektriskie zudumi, taču atsevišķi autori norāda, ka samazinoties daļiņu izmēram, palielinās graudu robežslāņu skaits (īpatnējā virsma), gar kuriem var brīvi pārvietoties elektriskā strāva, kas var izraisīt $\tan(\delta)$ palielināšanos. Šāda strāvas noplūde var notikt, „pateicoties” stiklveida fāzei, kura ar kordierīta kristāliem veido šauru ($\theta = 18^\circ$) slapējošo leņķi; strāvas noplūde visintensīvāk notiek tieši gar materiāla graudu robežvirsmām [25].

Citu vielu (apzināti vai neapzināti ievadītu piemaisījumu) klātbūtne var ietekmēt elektriskās īpašības gan pozitīvi, gan negatīvi. Ja lielākajā daļā gadījumu piemaisījumi ir nevēlami, tad, piemēram, 5 masas % CaO pievienošana kordierīta sintēzei paredzētajām izejvielu maisījumam palielina iegūtā parauga dielektrisko konstanti un samazina dielektriskos zudumus, jo anortīts, kas kā starpfāze veidojas dēļ pievienotā kalcija oksīda, paaugstinot apdedzināšanas temperatūru, aktīvi veido stiklveida fāzi, kas aizpilda poras. Turklāt no anortīta radušās stiklveida fāze ir ar mazākiem dielektriskajiem zudumiem un augstāku dielektriskā konstante, salīdzinot ar kordierīta veidoto stiklveida fāzi, kā arī kalcija oksīdu saturošā stiklveida fāze ir viskozāka par magnija oksīdu saturošo un labāk aizpilda plaisas un poras materiālā. Palielinot apdedzināšanas temperatūrai un izturēšanas laiku, samazinās poru daudzums un lielums, keramikas graudu izmērs palielinās un dielektriskie zudumi materiālā samazinās, un vienlaikus kaut nedaudz, bet pieaug dielektriskā konstante un īpatnējā elektriskā pretestība [38].

Kordierīta keramikas elektriskās īpašības ir tuvas korunda keramikas īpašībām, turklāt kordierīta keramikas iegūšana ir ekonomiski izdevīgāka par korunda iegūšanu, tāpēc norit pētījumi, lai varētu aizstāt korunda izstrādājumus ar kordierīta materiāliem. Tiesa, potenciālajam korunda aizstājējamateriālam jābūt ar augstu mehānisko izturību, taču temperatūrās virs 1200°C kordierīta keramikas mehāniskās īpašības atpaliek no korunda. Turklāt, kordierīta LTIK ir ievērojami zemāks kā korunda kompozītmateriālam elektronikā – silīcijam ($\alpha_{\text{Si}} = 3,0\text{--}3,5 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), kas apgrūtina veiksmīgu šo materiālu apvienošanu vienā struktūrā. Lai šīs problēmas novērstu, tīra kordierīta keramikas vietā cenšas izmantot jauktu un/vai modificētu kordierīta keramiku. Viens no potenciālajiem kompozītmateriāliem ir mullīts ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Šādā keramikā tomēr neizbēgami veidojas paliekoši termiskie spriegumi, abu šo materiālu atšķirīgo LTIK dēļ, kas vairākkārtēju termisko slodzi dēļ (elektroniskajos materiālos liels siltuma daudzums izdalās dēļ materiāla elektriskās pretestības) var sagraut materiālu vai radīt tā funkcionālus traucējumus [40, 41].

Mehāniskās īpašības

Keramisko un stiklkeramisko materiālu mehāniskās īpašības – stiprība (spiedes, bīdes, lieces) un izturība (cietība) – ir atkarīgas no konkrētā izstrādājuma mikrostruktūras. Galvenie parametri, kas nosaka trauslu ķermeņu mehānisko stiprību, ir to plaknes deformācijas lūzumizturība (K_{Ic}), Junga modulis (E) un kritiskie defekti (poras un plaisas) [37].

Kordierīta keramikas mehāniskās stiprības rādītāji starp keramiskajiem materiāliem ir, salīdzinoši, vidēji. Daži literatūrā minētie fizikāli-mehāniskie rādītāji parādīti 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} [42]
Polikristāliska kordierīta lieces stiprība	$\sigma_{f_prakt.}$	88,1 MPa [31]
Monokristāla kordierīta lieces stiprība	$\sigma_{f_teor.}$	245 MPa [19]
Teorētiskais elastības modulis	E_0	134 GPa [43]

Galvenie iemesli, kāpēc pasliktinās keramikas mehāniskā stiprības praktiskie rādītāji, salīdzinot ar teorētiski iespējamajiem, ir tajā esošie kritiskie defekti – poras, kuras neizbēgami veidojas, ja keramisko materiālu iegūst no oksīdu pulveriem, kā arī to rada materiāla polikristāliskums u. c. faktori.

Viens no veidiem kā samazināt porainības ietekmi kordierīta keramiskajos materiālos ir kušņu, piemēram, K_2O , Na_2O , Li_2O , CaO , B_2O_3 , NaF un LiF izmantošana [44–48]. Kušņi ir noderīgi, lai iegūtu blīvāku kordierīta keramiku un uzlabotu prekursora oksīdu reakciju, izveidojot kordierīta kristālisko fāzi. Taču, kušņi palielina keramikas LTIK tiklīdz izveidojas stiklveida fāze. Mehāniskās īpašības kordierīta keramikā nosaka ne tikai poru daudzums (porainība), bet arī poru sadalījums, izmērs un forma. Monofāzes kordierīta keramikas lieces stiprība ir $\sigma_f = 45\text{--}50$ MPa pie, aptuveni, 8 % porainības, bet ja porainību samazina līdz 4,5 %, σ_f palielinās līdz 50–53 MPa [37].

Kordierīta keramika uzrāda labākus rezultātus spiedes stiprības testos (līdz pat $\sigma_c \approx 550$ MPa blīvam izstrādājumam), kuri 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 % [26].

Attiecībā uz kritisko defektu – plaisu radītājiem mehānisko rādītāju samazinājumiem cietos ķermeņos, apzinātas mehāniskās deformācijas analīze ir plaši izmantota materiālu mehānisko īpašību izpētes metode, jo īpaši lai noteiktu plaisu radīto ietekmi uz materiāla spiedes un lieces stiprību. Retāk šo metodi izmanto apvienojumā ar termisko triecienu radīto ietekmi [49]. Deformācijas radītie paliekušie spriegumi, kas veidojas ap deformācijas kontakta vietu apgrūtina datu interpretāciju. Analīze ir vēl jo vairāk sarežģītāka, ja materiāls ir pakļauts augstu temperatūru ietekmei, kā rezultātā šādi apstākļi var veicināt deformācijas plaisu kritisku attīstību. Lielākā daļa pētījumu šajā jomā ir izdarīta ar caurspīdīgiem materiāliem (stikliem), kuros plaisu attīstību var viegli novērot, bet polikristālisko materiālu

izpēte ir necīga [50, 51], taču daži vērā ņemami fakti ir noskaidroti arī šo pētījumu rezultātā. Piemēram, stabila plaisu attīstība materiālā var notikt arī bez paliekošo spriegumu ietekmes, pateicoties radiālo/laterālo plaisu mijiedarbības procesam [52]. Tāpat bieži tiek novērots, ka sākotnējā defekta ģeometrija, notiekot plaisu stabīlai attīstībai, pārveidojas citā formā [53–55]. Apzināti deformētos polikristāliskos materiālos parasti tiek novērota sub-kritiska plaisu veidošanās pat pie neliela spiedes spēka iedarbības, bet veicot šādu paragu termisku pēcapstrādi, šī tendence samazinās [50, 51]. Tomba et al. [56], izpētot kordierīta keramisko materiāla uzvedību pēc iespiestas plaisas izveidošanās zem mehānisko un termisko spēku ietekmes, nonāk pie secinājuma, ka paraugos bez pēcdeformācijas termiskās apstrādes lieces spēka ietekmē notiek nestabila mediānu/radiālu plaisu attīstība, bet paraugos gan ar pēcdeformācijas termisko apstrādi, gan paraugos, kas tika pakļauti termiskam šokam notiek stabila plaisu veidošanās, kam par iemeslu ir termisko efektu izraisīta paliekošo spriegumu modifikācija ap deformācijas vietu paraugā.

Faktisko elastības moduli keramiskā ķermenī var noteikt izmantojot modeļvienādojumu, kuru ieteica izmantot Knudsens un Spriggs [57]:

$$E = E_0 \cdot e^{-bP}, \quad (2)$$

kur E – Junga modulis, GPa;

P – porainība, tilpumdaļās;

b – Puasona koeficients, kas atkarīgs no poru sadalījuma un formas (sfēriskām, slēgtām porām $b \approx 1,9$).

Pēc formulas (2) redzams, ka, pieaugot porainībai, elastības modulis samazinās (vidēji E ir no 123 GPa līdz 116 GPa [57]). Arī Vikera cietība ($8,1 - 6,4$ GPa pie porainības $2,0 - 7,5$ %), kā arī lūzumizturība ($K_{Ic} = 1,90 - 1,67$ MPa·m^{1/2}), līdzīgi kā elastības modulis, pieaugot porainībai, eksponenciāli samazinās [57].

Lūzumizturību (plaknes deformācijas lūšanas izturību) kordierīta keramikai nosaka praktiski, izmantojot virsmas iespiešanas ar Vikera prizmu paņēmieni un aprēķina pēc formulas [58]:

$$K_{Ic} = 0,0824 \cdot P c^{3/2}, \quad (3)$$

kur K_{Ic} – lūzumizturība, MPa·m^{1/2};

P – slogojums, MPa/m^{1/2};

c – ieplaisājuma rādiuss, m

Kordierīta keramikas Vikera cietība (H_v) ir, vidēji, $7,8 - 8,2$ GPa [6], Knūpa cietība (H_k) – $6,6$ GPa [57], taču šie lielumi ir atkarīgi arī no pieliktā slogojuma svara. Vikera cietība pie lielām slodzēm ir krietni lielāka par Knūpa cietību, taču pie nelieliem slogojumiem (< 1 N) Knūpa cietība ir lielāka (≈ 9 GPa) par Vikera (≈ 8 GPa). Kopēja tendence ir, ka palielinoties pieliktajam slogojumam, abi cietību rādītāji samazinās līdz savām vidējām vērtībām. Pagaidām literatūra nesniedz skaidru atbildi par atšķirīgajiem cietību rādītājiem pie nelielām slodzēm [57].

Attiecībā uz keramiku veidojošo mikrograudu izmēru ietekmi uz mehāniskajiem parametriem (cietību un lūzumizturību), literatūrā [57] atrodams, ka šis faktors maz ietekmē kordierīta keramikas mehāniskās īpašības, kas skaidrojams ar to, ka pietiekami homogēnā

struktūrā graudu savstarpējo izmēru atšķirības nav tik lielas, lai būtiski ietekmētu mehānisko spriegumu sadalījumu materiālā.

Iegūstot kordierīta keramiku ar sola-gēla metodi *Suzuki* et al. novērojis, ka kordierīta keramikas sablīvēšanās, izmantojot šo procesu, notiek jau 800–900 °C temperatūrā, neizmantojot nekādus saķepināšanas palīg līdzekļus. Apdedzināšana 12 stundas 1300 °C nodrošina blīvas α -kordierīta keramikas veidošanos ar lieces stiprību ap 120 MPa [59].

Citi veidi, kā paaugstināt kordierīta keramikas mehānisko stiprību, ir izveidot keramikā mehāniski izturīgākas fāzes, piemēram, mullītu, ievadīt smalki dispersu ZrO_2 , kas stabilizētu kordierīta struktūru, nostiprināt keramiskos izstrādājumus ar grafiā, SiC un nerusējoša tērauda stiegrojumu palīdzību, vai arī sārmu oksīdu kušņu vietā izmantot retzemju oksīdu (La_2O_3 , CeO_2) piedevas [47, 60, 61].

Ir grūti izgatavot blīvu kordierīta keramiku ar augstu stiprību, jo starpība starp kordierīta keramikas sablīvēšanās un sadalīšanās temperatūrām apdedzināšanas procesā ir maza [59, 62–64]. No otras puses, kordierīta keramiku ir grūti apstrādāt ar parastiem metāla darbarīkiem dēļ tā cietības un trausluma, līdzīgi kā citem keramiskajiem materiāliem. Uzlabojumi apstrādājamībā ir ļoti vēlami, lai varētu izgatavotu kompleksas formas izstrādājumus ar precīzāku, efektīvāku un lētāku apstrādi. Pievienojot 40 masas% vizlas stikla pulveri pie kordierīta oksīdu izejvielām, *Taruta* et al. ieguva viegli apstrādājamu (t. i., lieces stiprība sasniedza 140 MPa, Vikera cietība – 4,7 GPa, bet lūzumizturība – $2,9 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$) kordierīta keramisko materialu, kura kristalizācija un saķepšana noritēja jau 1000–1100 °C [62].

Cirkonija dioksīda (ZrO_2) elastības modulis ir 200 GPa [37]. Kordierīta keramikas stiprība pieaug, ja ZrO_2 saturs pārsniedz 20 masas % tajā, taču šādā daudzumā izmainās keramikas dielektriskās un termiskās īpašības. Parasti keramikas izturības paaugstināšanai izmanto t- ZrO_2 modifikāciju, taču ir veikti pētījumi [37], izmantojot m- ZrO_2 modifikāciju, lai panāktu, ka apdedzināšanas laikā m- ZrO_2 pārveidojas par t- ZrO_2 pie 1170 °C un veido keramikas struktūrā paliekošus mehāniskos spriegumus, kas dzesēšanas procesa laikā stabilizē keramisko matricu. Cirkonija dioksīda modifikāciju maiņas laikā tā daļiņas palielinās tilpumā par 3–5 tilpuma %, kas lielākos spriegumus rada keramikas materiāla mikroplaisu galos, kas savukārt izmaina tā mehānisko stabilitāti. Noskaidrots, ka ZrO_2 uzlabo mehāniskās īpašības tikai tad, ja tiek izmantota pietiekami ilga un intensīva malšana, kuras laikā daļiņas kļūst pietiekami mazas, lai apdedzināšanas procesa laikā tās veidotu pēc iespējas blīvāku keramiku ar iespējami zemu porainību, kas, protams, arī paaugstina keramikas mehānisko izturību [37].

Mullīta ievadīšana kordierīta keramikā līdz pat 30 masas % izsauc visu galveno parametru paaugstināšanos, kas pamatā tiek skaidrots ar mullīta kristālisko uzbūvi. Keramikai ar mullīta piedevu, atkarībā no tā satura, Vikera cietība paaugstinās no 8,2 GPa (0% mullīta) līdz 8,8–9,9 GPa, Knūpa cietība no 6,6 GPa līdz 7,6–8,9 GPa, elastības modulis no 119 GPa līdz pat 158 GPa, lūzumizturība no $1,79$ līdz $2,08 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$. Keramikā ar mullīta saturu virs 30 % novēro porainības un stiklveida fāzes palielināšanos, kas noved pie H_v , H_k , E un K_{Ic} vērtību samazināšanās, tāpēc autori neiesaka lielāku mullīta fāzes saturu [57].

Cērija joni (Ce^{4+}) spēj sablīvēt stiklveida un kristālisko fāzi keramikā, padarot to stabilāku, pateicoties šī jona lielajai valencei un lielajam koordinācijas skaitlim. Pievienojot Ce^{4+} saturošus savienojumus kordierīta keramikas sintēzes procesā, iegūtajos materiālos

viegli izkristalizājas CeO_2 , kas koncentrējas uz kordierīta fāzes graudu robežvirsmām, izraisot efektu, kas līdzinās ZrO_2 ietekmei. Tas iespējams, pateicoties Ce^{4+} jona nenozīmīgajai šķīdībai kordierīta kristāliskajā fāzē, un Ce^{4+} un kordierīta savstarpējo reakciju neesamībai [47, 60]. Noteikta daudzuma Ce^{4+} pievienošana samazina amorfās fāzes mīksttapšanas temperatūru, tādēļ keramikas blīvums pieaug līdz ar Ce^{4+} daudzuma palielināšanu [60]. No otras puses, liels CeO_2 daļiņu daudzums kavē keramikas sablīvēšanos, efektam pastiprinoties līdz ar satura un daļiņu lieluma palielināšanos [47]. Optimāls Ce^{4+} saturs keramikā ir ap 10 masas %; šādai keramikai lieces stiprība ir augstāka kā kordierīta-mullīta (15,6–25,8 MPa) un kordierīta-SiC (11,2–15,1 MPa) kompozītiem, bet atpaliek no kordierīta- ZrO_2 lieces stiprības (ap 100 MPa) [19].

Paraugi ar La_2O_3 piedevu parasti ir ar augstu porainību, taču atšķirības blīvumos (starp paraugiem ar La_2O_3 piedevu un bez) netiek novērotas, kas skaidrojamas ar iespējamu šķidrās fāzes veidošanos, ko veicina lantāna oksīds, radot stabilas un plānas poru sienīņas. Alternatīvs skaidrojums ir, ka viskozā plūsma, kas veidojas no pievienotā La_2O_3 nav pietiekoši spēcīga, lai savērtu un izjauktu poru tīklu. Vienlaicīga porainības un mehāniskās stiprības palielināšanās var rasties arī no tā sauktā „vietas sametināšanas” efekta. Lantāna oksīda veidotā šķidrā fāze nav pietiekoša, lai veicinātu komponentu sablīvēšanos. Šķidrā fāze izkārtojas starp graudiem un sacietē dzesēšanas laikā, ievērojami palielinot kordierīta graudu saistību. Apstiprinājums tam tiek rasts SEM attēlos, kuros redzama kaklveida savienojumi starp graudiem. Šie savienojuma punkti darbojas kā metinājums, lai savienotu divas vai vairākas kordierīta graudus kopā, uzlabojot paraugu mehāniskos rādītājus, vienlaikus nesamazinot porainību [61].

1.4. Kordierīta kristāliskās fāzes sintēze

Kordierīta mākslīga sintēze ir izplatītākais tā iegūšanas veids, un tas tiek veikts 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.

Lai arī kordierīta sintēzes temperatūra ir augsta (līdz 1400 °C), no tehnoloģiskā viedokļa tā ir samērā zema, salīdzinot ar tehniskai lietošanai nepieciešamo līdzīgo savienojumu (korunda, mullīta, forsterīta, enstatīta u. c.) iegūšanas temperatūrām. Šo „zemo” sintēzes temperatūru nosaka kordierīta trīskomponentu sastāvs, kas nobīda tā veidošanās eitektisko temperatūru nedaudz zem divkomponentu savienojumu veidošanās temperatūrām (piemēram, tipiskas mullīta veidošanās temperatūras ir ne mazāk kā 1400 °C, enstatīta – vairāk nekā 1500 °C).

Ir vairākas metodes, lai sintezētu kordierītu, tādas kā cietfāzu reakcijas, sola-gēla process un kristalizēšana no stikla kausējumiem. Starp šīm metodēm visvairāk lietotās ir augsttemperatūras cietfāzu reakcijas, iegūstot kordierītu no stehiometriskiem MgO , Al_2O_3 un

SiO₂ oksīdu pulveru maisījuma temperatūrās starp virs 1350 °C, un kristalizēšana no stikla pulveriem [8].

Daudzos darbos aprakstīta kordierīta pulveru iegūšana, izmantojot sola-gēla un līdzīgas metodes [9, 18]. Douy [65] izmantoja rūpīgi izstrādātu organiskā gēla metodi (ar un bez citronskābes), lai iegūtu kordierīta pulveri. Ir jāpiemin arī pašaizdegšanās paņēmieni kordierīta sintēzei. Katrai no šīm metodēm ir savas priekšrocības un trūkumi.

Pēdējos gados zemas temperatūras kordierīta keramikas iegūšana ir piesaistījusi lielu uzmanību dēļ samazinātajām izmaksām. Lai gan blīva kordierīta keramika ir iegūstama no alkoksīdiem ļoti zemās temperatūrās, izejvielas ir ļoti dārgas, un izgatavošanas process – sarežģīts. Tā vietā lai izmantotu alkoksīdus, kordierīta iegūšanas izmaksas var samazināt izmantojot lētākus izejmateriālus – oksīdus, hidroksīdus un minerālus – kaolinītu un talku. Bieži tiek izmantotas dažādas piedevas – mineralizatori (kristalizācijas veicinātāji) un kušņi, piemēram, B₂O₃, Li₂O, CeO₂ u.c., lai veicinātu sintēzes reakciju [23, 66, 67] un modificētu iegūstamās kordierīta keramikas īpašības [48, 68].

Kordierīta keramiku iegūst no dažādām izejvielām, kuras dažādos daudzumos satur MgO, Al₂O₃ un SiO₂. Līdzīgi arī, dažādas ir iegūšanas metodes, kas izriet gan no izejvielu veida, gan no vēlamā fāzu veida un sastāva, blīvuma, porainības un citiem aspektiem.

Lai gan dominantā metode kordierīta keramikas sintēzei joprojām ir augsttemperatūras cietfāžu reakcijas [15, 37, 69], taču, saistībā gan ar procesa izmaksām, gan ar iegūstamās keramikas tīrības pakāpi, ir pētīti vairāki šai metodei alternatīvi sintēzes veidi, piemēram, sola-gēla tehnoloģija [26, 33], stiklveida kausējumu rekristalizācija [26, 38], kā arī mazāk izplatīti sintēžu veidi, kā, piemēram, plazmas izsmidzināšanas process [28]. Porainas keramikas iegūšanai tiek lietotas gan poras veidojošas piedevas (karbonāti, māli), gan speciāli keramikas izstrādāšanas paņēmieni, piemēram, polimēra sūkļa piesūcināšana ar kordierīta sastāvam atbilstošu šlikeri un tā pakļaušana termiskai apstrādei, lai sūklis izdegtu un veidotu izteikti porainu kordierīta keramisko struktūru [30].

Augsttemperatūras cietfāžu reakcijas

Cietfāžu reakcijām lietotie izejmateriāli ir gan sintētiski iegūtie magnija, alumīnija un silīcija oksīdi, gan dabas izejvielas, no kurām visbiežāk izmantotās ir talks (3MgO·4SiO₂·2H₂O), kaolinīts (Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O) un kvarca smiltis (SiO₂). Papildus tam izmanto arī citus dabiskas izcelsmes materiālus, piemēram, kālija laukšpatu (KAlSi₃O₈), forsterītu (2MgO·SiO₂), sepiolītu (4MgO·6SiO₂·8H₂O), magnezītu (MgCO₃), andaluzītu (SiAl₂O₅), stīvensītu (Si₄Mg₃O₁₀) u. c. [17, 22, 29]. Šīs izejvielas sajauc stehiometriskā, kordierīta fāzei atbilstošā proporcijā, veidojot izejas maisījumus no:

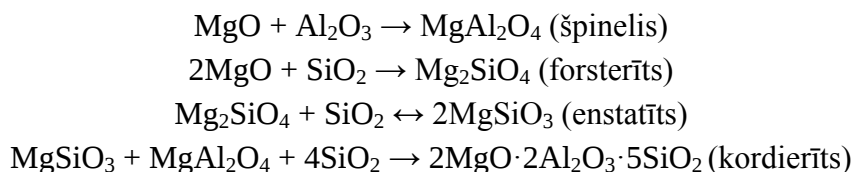
- vienkāršām vielām – oksīdiem, hidroksīdiem un karbonātiem;
- dubultkompozītiem – mālvielām (pārsvarā, kaolīna māliem), talka vai steatīta, sepiolīta, špineļa (MgO·Al₂O₃), forsterīta;
- trīskāršiem kompozītiem, piemēram, hlorītu māliem [70].

Dažādi procesi ievērojami ietekmē cietvielu reaģētspēju [69]. Mehāniskā apstrāde ir svarīga tik ilgi kamēr tā spēj palīdzēt izmainīt cietvielu daļiņu tekstūru un struktūru, izraisot

to samazināšanos un, līdz ar to, sintēzes temperatūras pazemināšanos [71]. Maisījumus parasti homogenizē maļot sausā vai slapjā veidā (malšanas vide – destilēts ūdens vai spirti) ložu, planetārajās [70] vai beršanas dzirnavās [57]. Ir veikti plaši pētījumi [37, 70], lai noskaidrotu malšanas laika un intensitātes ietekmi uz kordierītu saturošas keramikas veidošanos. Palielinoties malšanas ilgumam, pakāpeniski samazinās daļiņu lielums, tādēļ, jo labāk sablīvējas prekursorie oksīdi un palielinās daļiņu īpatnējā virsma, jo lielākā mērā palielinās to konversijas pakāpe [8, 12]. Turklāt, jo mazākas ir izejvielu daļiņas, jo zemākās apdedzināšanas temperatūrās izdodas veiksmīgi sintezēt kordierītu. Piemēram, noskaidrots, ka maļot izejvielas (talku, kaolīnu un $\text{Al}(\text{OH})_3$) 60 minūtes ar ātrumu 300 apgriezieni minūtē, kordierīta keramiku izdodas sintezēt jau pie 1150 °C un 4 stundu apdedzināšanas, bet nemalti paraugi, pārējiem apstākļiem paliekot nemainīgiem, kordierītu neveido [70].

Pulveri, parasti tiek vai nu sapsesēti, vai arī pārvērsti šlikera tipa masās un, piemēram, izmantojot lentas liešanas paņēmieni pārvērsti par neapdedzinātiem paraugiem. Lai arī lentas liešanas paņēmieni var izmantot kā alternatīvu presēšanai, tomēr ar šādu metodi iegūti kompozītmateriāli ir ar zemākiem fizikālajiem un mehāniskajiem rādītājiem. Tāpēc literatūrā iesaka lentas liešanas paņēmieni izmantot tīra kordierīta materiālu izgatavošanai, bet sauso presēšanu – kompozītceramikas (piemēram, kordierīta-mullīta) iegūšanai [23].

Gatavos izstrādājumus pakļauj termiskai apstrādei, tas ir, apdedzināšanai temperatūrās, kas pārsniedz 1200 °C un sniedzas līdz pat tā inkongruentās kušanas temperatūrai (1440 °C) [24, 72]. Pēc cietfāžu metodes iegūstams kordierīts, pārsvarā ir α modifikācijā, retāk β modifikācijā. Kā blakus fāzes parasti veidojas špineļi, kvarcs vai kristobalīts, korunds, kā arī mullīts un ievērojams daudzums stiklveida fāzes, kas pamatā satur SiO_2 . Kristālisko fāžu veidošanās secība, pieaugot apdedzināšanas temperatūrai no 1000 °C līdz 1300 °C, ir šāda [73]:



Iespējama arī reakcija, kurā kordierīts veidojas sekojoši [39]:



Ja tiek noskaidrots, ka bez kordierīta kristāliskās fāzes veidojas arī špinelis un kāda no SiO_2 modifikācijām, tad, visticamāk, maisījums nav atbilde stehiometriskajām attiecībām, sastāvs ir nehomogēns, vai arī kordierīta sintēzes reakcija nav noritējusi līdz galam temperatūras un/vai sintēzes ilguma dēļ [58].

Izmantojot cietfāžu reakcijas ir grūti iegūt blīvu kordierīta keramiku dēļ tā šaurā saķepināšanas intervāla, kas tuvs tā inkongruentās kušanas temperatūrai, izņemot, ja tiek izmantotas saķepināšanas palīgvielas. No otras puses šīs vielas palielina izstrādājuma LTIK un dielektrisko konstanti. Šī iemesla dēļ pēdējā laika pētījumi kordierīta keramikas jomā vairāk fokusēti uz smalku, reaktīvu pulveru ķīmisku pagatavošanu, kurus iespējams apdedzināt zemākās temperatūrās bez piedevu izmantošanas [9].

Oksīdu pulveru sintēze ir dominantā metode kordierīta keramikas pagatavošanā, tomēr pastāv daži apgrūtinājumi, piemēram, augsta sintēzes temperatūra, augsta porainība un zema mehāniskā stiprība, kā arī pavadošās špineļa un kvarca fāzes keramikajā izstrādājumā [68]. Lai uzlabotu apdedzināšanas apstākļus un palielinātu iegūtās keramikas blīvumu ir izmantotas tādas metodes kā sekundārās/stiprinošās fāzes ievadīšana [74, 75], zemas kušanas temperatūras palīgvielu ievadīšana [76] un visbeidzot, intensīva pulveru malšana [70].

Izejvielas. Rūpnieciska mēroga ugunsizturīgu produktu ražošanā parasti izmanto dabiskos minerālus, piemēram, talku, kaolīnu, diatomītu, laukšpatu un sepiolītu [6, 66]. Atkarībā no lietotajām izejvielām reakcijas, kuru rezultātā veidojas kāda no kordierīta polimorfajām formām, reizēm mēdz atšķirties. Reakcijas tiek veicinātas, ja izveidojas pietiekams daudzums šķidrās fāzes, kas paātrina jonu difūziju, tāpēc maisījumiem mēdz pievienot K_2O , Na_2O un Li_2O saturošus savienojumus. Tomēr, to pievienošana izraisa nevēlamu stiklveida fāžu veidošanos gatavajos produktos, kas samazina produkta ķīmiskās, dielektriskās un termiskās īpašības [6]. Jebkura papildu fāze, kura veidojas apdedzināšanas laikā, apgrūtinā jonu transportu kordierīta veidošanai, tāpēc optimālajam apdedzināšanas laikam ievērojami jāpārsniedz kordierīta kristalizācijai nepieciešamais laiks [39]. Apdedzināšanas laiks maksimālajā temperatūrā starp dažādiem literatūras avotiem atšķiras – sākot no 1 [27] līdz 6 stundām [39], taču pēc šiem avotiem redzams, ka jo ilgāks ir apdedzināšanas laiks un, jo augstāka ir apdedzināšanas temperatūra, jo tīrāka (tikai α -kordierītu saturoša) un blīvāka (porainība tuvojās 0%) kordierīta keramika veidojas [6, 15, 17, 24, 26, 27, 30, 39]. Piemēram, apdedzinot maisījumu 1 stundu $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ tikai, izdodas sasniegt tādus pašus rezultātus kā apdedzinot 5 stundas $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrā [27]. Bieži tieši ar apdedzināšanas laika palielināšanu izdodas kompensēt zemu apdedzināšanas temperatūru, kas ir iespējams, pateicoties kristalizācijas inerces efektam [27].

Potenciāls SiO_2 avots kordierīta keramikas iegūšanai ir rīsu sēnalu pelni, kuri satur vismaz 25 masas % sīkdispersa SiO_2 . Rīsu sēnalas ir pārtikas rūpniecības atkritums bez specifiska pielietojuma, tāpēc tas ir izdevīgs izejmateriāls [77]. To galvenās sastāvdaļas ir lignīns, celuloze un cukurs, kas dod oglekli, ja to termiski sadala inertā atmosfērā, un silīcija dioksīds (20-25%), kā arī neliels daudzums piemaisījumu. Lai rīsu sēnalas varētu izmantot kā SiO_2 aizstājēju, tās ir jāattīra (parasti, ar HCl šķīdumu) un jāapdedzina (lai atdalītu organisko daļu). Pēdējā laikā rīsu sēnalu pelni ir kļuvuši par konkurējošu izejmateriālu dažādu silīcija izstrādājumu izgatavošanā, piemēram, saules paneļu līmeņa silīcija [78], silīcija karbīda (SiC) [79], silīcija nitrīda (Si_3N_4) [80], ceolīta, cementa virsmaktīvām vielām [81] un mīkstā porcelāna, kas iespējams dēļ to lielā virsmas laukuma, augsta satura amorfā silīcija dioksīda un mazā daļiņu izmēra dēļ. Izmantojot šo izejvielu, kordierīta sintēzes procesā veidojas tridimēna fāze, turklāt kordierīta veidošanās notiek zemākās temperatūrās (jau pie $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$), pateicoties izejvielai (pelnu) sīkdispersajai dabai, kas to nodrošina ar lielu virsmas laukumu un, tādējādi, lielu reaģētspēju [18, 61]. Kordierīta kristalizācijai nepieciešamā aktivācijas enerģija (E_a), nosakot pēc Kisindžera metodes ir 480 kJ/mol . Tieši tāda pati aktivācijas enerģija nepieciešama, ja kordierīta fāzi iegūst no stiklveida kausējumiem. Izmantojot rīsu čaulas kā izejvielu, šo lielumu izdodas samazināt līdz 205 kJ/mol , kas ir nozīmīgi, ja jāapsver sintēzes enerģētiskā ieguldījuma lietderība [18].

Piedevas. Atslēgas punkts, lai izgatavotu augsta blīvuma un augstas stiprības kordierīta keramiku ir tā sintēze ar šķidrās fāzes klātbūtni oksīdu pulveru sintēzes laikā. Piedevas tiek lietotas, lai, iespējams, pazeminātu nepieciešamo apdedzināšanas temperatūru. Ļoti bieži sastopamas kušņu piedevas augsttemperatūru sintēzes maisījumiem ir, piemēram, K_2O , Na_2O , Li_2O , CaO , B_2O_3 , NaF un LiF [47]. Kušņi ir noderīgi, lai iegūtu blīvu kordierīta keramiku un uzlabotu oksīdu transformāciju par kordierītu, bet tie palielina keramikas LTIK tiklīdz veidojas stiklveida fāze.

Potenciāli labākas piedevas ir B_2O_3 un P_2O_5 saturošas. Labākie rezultāti šajā jomā pēc literatūras ir, lietojot 5 masas % $Mg(BO_3)_2$ piedevu, kā rezultātā izdodas samazināt apdedzināšanas temperatūru līdz pat $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ [21], vienlaikus ievērojami palielinās šādas keramikas mehāniskā stiprība – lieces stiprība pieaug gandrīz līdz 200 MPa [62]. Vēl vairāk apdedzināšanas temperatūra tiek pazemināta, pievienojot tīrus B_2O_3 [82] P_2O_5 [83], daļēji upurējot lieces stiprības rādītājus.

Retzemju metālu oksīdu pievienošana kordierīta keramikai var samazināt tās apdedzināšanas temperatūru un porainību [84], veicināt kordierīta veidošanos un daudz mazākā mērā palielināt LTIK [85]. Piedevu izmantošanai vajadzētu uzlabot kontaktu starp reaģējošajām daļiņām. Šī tipa piedevas, parasti, uzlabo iegūtās keramikas īpašības, piemēram, mehāniskās izturības rādītājus, kas saistīts ar retzemju elementu lielo jonu rādīšus, kā dēļ tie nespēj inkorporēties kordierīta kristālu struktūrā, tā vietā veidojot zemās temperatūrās kūstošas stiklveida fāzes, kas veicina saķepšanas procesus un kordierīta kristālu augšanu [86].

Zema lieces izturība, viens no poraina kordierīta trūkumiem, varētu tikt uzlabota, izmantojot viskozās plūsmas aģentus sintēzes procesā, kādi ir, piemēram, retzemju oksīdi. Atrodami vairāki pētījumi par retzemju elementu oksīdu (La_2O_3 , Bi_2O_3 , CeO_2) pozitīvo ietekmi uz kordierīta fāzes veidošanos [8, 18, 61]. Vēl jo vairāk, kordierīta keramiku var stiprināt ar grafitu, SiC un nerūsējošā tērauda stiegrojumu vai arī ar mullīta vai cirkonija oksīda sekundāro fāzi [75, 87, 88]. Lai kordierīta keramika būtu efektīga, piedevām būtu ne tikai jāpalielina mehāniskās īpašības, bet arī jāierobežo LTIK. Shi *et al.* [60, 68] ir atklājis cērija jona un cērija oksīda pozitīvo ietekmi uz apdedzināšanas procesu gan oksīdu pulveru sintēzē, gan sola-gēla metodē. Noskaidrots, ka CeO_2 tik pat kā nešķīst kordierīta fāzē kā arī nereaģē ar to [89]. Sekojoši, ir iespējama CeO_2 fāzes eksistēšana kā sekundārajai fāzei kordierīta keramikas matricā [60].

Ir veikti dažādi mēģinājumi uzlabot kordierīta keramikas saķepināšanas spējas, izmantojot palīg līdzekļus [83, 90, 91] vai izmantojot kordierīta pulverus ar prognozējamāku apdedzināšanas rezultātu [92]. Palīgvielu izmantošana noved pie pazeminātas temperatūras, kurā iegūstama kordierīta keramika un augstāka tās blīvuma, taču šie palīg līdzekļi izraisa LTIK un dielektrisko īpašību pavājināšanos. Šī iemesla dēļ pēdējā laika kordierīta sintēzes pētījumi koncentrējas uz tādu piedevu izmantošanu, kas vienlaikus samazina saķepināšanas temperatūru un jūkami neizmaina iegūstamā materiāla īpašības [5].

Sola-gēla metode

Sola-gēla metodi lieto, lai iegūtu augstas tīrības kordierīta keramiku. Sola-gēla process ir noderīga metode, lai ražotu vairākus tehnoloģiski svarīgus stikla izstrādājumus, stiklkeramiku un kristāliskus materiālus ar augstu tīrību un labu daļiņu izmēra kontroli [93].

Izejvielas, kuras nepieciešamas šai metodei, ir Mg un Al alkoksīdi un sāļu šķīdumi (visbiežāk $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ un AlCl_3 vai to hidrāti) un gēlveida SiO_2 vai tetraetoksisilāns (TEOS) [6, 15, 23, 25]. No šiem šķīdumiem iegūst vienfāzes, divfāžu vai trīsfāžu solus, no kuriem, žāvējot tos $100\text{ }^\circ\text{C}$, iegūst homogēnus gēlus [26]. Kā pH līmeņa regulātorus lieto amonjaka vai sālskābes šķīdumus un gēla novecināšanas process ilgst 8 [33] līdz 48 stundas [26]. Pēc gēla novecināšanas seko tā skalošana, lai atbrīvotos no NO_3^- un Cl^- joniem un gēlu žāvēšana, lai iegūtu kordierīta sastāvam atbilstošus pulverus [26], vai arī gēlus pārvērš par aerogēliem un kriogēliem [33].

Aerogēlu iegūšanai gēlus skalo ar absolūto spirtu, lai aizvāktu ūdens molekulas, tad seko gēla kritiskā žāvēšana autoklāvā pie etanola kritiskā punkta $250\pm 10\text{ }^\circ\text{C}$ un 8 MPa spiediena. Iegūtais aerogēls ir viegls, balts pulverveida materiāls. Kriogēlu iegūst, ja novecināto gēlu izkausē un cietina kriogēniskos apstākļos [33] un augstā vakuumā vismaz 120 stundas. Iegūto kriogēlu žāvē $100\text{ }^\circ\text{C}$ un samal līdz pulverveida stāvoklim.

Izmantojot sola-gēla metodi ar kompleksiem alkoksīdiem [82] un emulsiju procesiem [64], blīva α -kordierīta keramika ir iegūstama $1050\text{--}1100\text{ }^\circ\text{C}$, kamēr α -kordierīts, lielākajā daļā gadījumu, augsttemperatūru sintēzes rezultātā tiek iegūts pie vismaz $1200\text{--}1350\text{ }^\circ\text{C}$.

Metodi, kurā izmanto alkoksīdu, piemēram, Mg-izopropoksīdu ($\text{Mg}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$) hidrolīzi protiskā šķīdinātājā, piemēram, ūdenī sauc par hidrolītisko sola gēla metodi. Metodes trūkums ir grūti prognozējamais hidrolīzes laiks. Tādēļ, lai iegūtu kordierīta keramiku Jankovic et al. iesaka izmantot tā saukto nehidrolītisko sola-gēla metodi. Daudzi pētījumi ir veltīti dažādu gēlu un metālu oksīdu sintēzei izmantojot nehidrolītisko sola-gēla metodi, piemēram, Al_2O_3 , mullīta, SiO_2 , TiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{ZrO}_2\cdot 2\text{WO}_3$, alumīnija titanātu un cirkonija titanātu. Šo metodi var lietot, lai izvairītos no problēmām, ko rada alkoksīdu dažāda hidrolīzes laiks hidrolītiskajos sola-gēla procesos; metode balstās uz prekursoru tiešu kondensāciju aprotiskā šķīdinātājā [9].

Nehidrolītiskais sola-gēla process iekļauj reakcijas starp alkoksīdiem un halīdiem (Al, Si, Ti u. c.) vai arī starp halīdiem un organiskiem skābekļa savienojumiem (ēteriem, aldehīdiem, ketoniem u. c.). Reakciju laikā pārtrūkst saite starp O–R, izraisot skābekļa tiltna –O– un jaunu halogēnsavienojumu veidošanos:

- 1) $\equiv\text{Si-O-R} + \text{X-Si}\equiv \rightarrow \equiv\text{Si-O-Si}\equiv + \text{R-X}$;
- 2) $2(\equiv\text{Si-X}) + \text{R-O-R} \rightarrow \equiv\text{Si-O-Si}\equiv + 2\text{R-X}$;
- 3) $2(\equiv\text{Si-X}) + \text{R}'\text{-C=O} \rightarrow \equiv\text{Si-O-Si}\equiv + \text{R}'\text{-CX}_2$;
- 4) $\text{Al}(\text{O-R}')_3 + \text{AlX}_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{R}'\text{-X}$;
- 5) $2\text{AlX}_3 + 3\text{R-O-R} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{R-X}$,

kur X = Cl, Br; R', R'' = izopropil-, sec- vai terc-butyl- grupas.

Metodē svarīgi ir ievērot bezūdens apstākļus un inerti vidi, tāpēc izejvielas savstarpēji samaisa tā saucamajā cimdu kastē (“*glove box*”) – izolētā kamerā, kas aprīkota ar piekļuvi no ārpusēs ar gumijas cimdu starpniecību. Metodes trūkums ir dārgas izejvielas.

Pēc sola-gēla metodes iegūtos pulverus presē un apdedzina temperatūrā diapazonā 950–1350 °C; gaistošo komponentu izdedzināšana noris 650 °C [33]. Apdedzinot paraugus 1225 °C izdodas iegūt α -kordierīta kristālisko fāzi saturošus paraugus, jo pēc sola-gēla iegūto pulveru daļiņas ir ļoti smalkas un šādiem paraugiem veiksmīgāk noris atoms-atoms nukleācija, līdz veidojas stabilā indialīta fāze [26]. Vairāki autori pēc diferenciāli termiskās (DTA) un rentgenfāžu difrakcijas analīzēm secina, ka no sola gēla pulveriem iegūtajos paraugos sākotnēji mēdz veidoties μ -kordierīts (≈ 967 °C temperatūrā), kurš pāriet par α -kordierītu pie ≈ 1200 °C. Pētot kordierīta sintēzi ar sola-gēla metodi sīkāk [93–95], ir pierādīts, ka no koloidāla trīsfāžu gēla kristalizējas kristobalīts un špinelis, kuri savstarpējas reakcijas rezultātā veido α -kordierītu, savukārt no homogēna vienfāzes gēla kristalizējas μ -kordierīts, kurš temperatūras ietekmē pāriet par α -kordierītu [5].

Lielums, kas nosaka kristālu dīgļu veidošanās un augšanas mehānismu ar sola-gēla metodi iegūtos gēlos, ir Avrami (*Avrami*) parametrs n . eksperimentāli to nosaka ar Ozava (*Ozawa*) metodi no sekojošas sakarības:

$$\log(-\ln(1 - \alpha)) = n \cdot \log(K(T - T_0)) - n \cdot \log Q, \quad (4)$$

kur α – transformācijas pakāpe,

Q – temperatūras celšanas ātrums °C/t,

T_0 – sākuma temperatūra, °C,

T – temperatūra pēc noteikta laika t , °C,

K – konstante;

n – Avrami parametrs.

Grafiski attēlojot $\log(-\ln(1 - \alpha))$ atkarībā no $\log Q$ iegūst taisni, no kuras slīpuma var noteikt n vērtību. α vērtība tika noteikta no DTA līkņu sērijas pie dažādiem temperatūras celšanas ātrumiem no sekojošas sakarības:

$$\alpha = S/S_0, \quad (5)$$

kur α – transformācijas pakāpe,

S – pīķa laukuma daļa no tā sākuma līdz izvēlētai temperatūrai, m²;

S_0 – pīķa kopējais laukums, m².

Avrami skaitlis gēliem, kas iegūti ar nehidrolītisko metodi ir ap $n = 2,1$. Līdz ar to nevar teikt, ka α -kordierīts veidojas tikai no μ -kordierīta pārejas, jo tādā gadījumā $n = 4$ (kas atbilst trīsdimensionālai graudu augšanai no vienfāzes homogēna gēla) kā tas izriet no Petrovic et al. [93] pētījuma, kas veikti ar alkoksīdu gēliem, kuri iegūti hidrolīzes ceļā; $n = 3$ atbilst gēlam, kurš kristalizējas ar μ -kordierīta dīgļiem, $n = 2,7-3,1$ – kristalizācijai bez μ -kordierīta dīgļiem. Līdz ar to, šajā gadījumā notikusi graudu divdimensionāla augšana uz to virsmas. μ -kordierīta kristalizēšanās, acīmredzot notikusi starp vienfāzes gēla kristalizēšanās ($n = 4$) un virsmas kristalizēšanās ($n = 1$) posmu, turklāt, iespējams, šo skaitli ietekmējusi špineļa paralēla kristalizēšanās, tāpēc autori uzskata, ka patiesā μ -kordierīta kristalizēšanās kinētika ir vairāku mehānismu ieguldījums [58].

Ar sola-gēla metodi iegūtie kordierīta materiāli, kopumā, ir ar augstu tīrības pakāpi un labu daļiņu izmēru kontroles iespējām. Tāpat ir diezgan vienkārši izveidot nepieciešamā

priekšmeta formu. Metodes galvenais trūkums ir tā izejvielu (TEOS, metālu alkoksīdu, bezūdens halogenīdu) lielā dārdzība [18], kas neļauj metodi pilnvērtīgi izmantot plašākai ražošanai. Šī iemesla dēļ *Zhiming* et al. [19] iesaka apvienot sola-gēla metodi ar klasisko cietfāžu reakciju, tas ir, daļu svarīgāko komponentu pagatavot ar sola-gēla metodi, pārējo – ar augsttemperatūras cietfāžu sintēzes palīdzību, tādējādi samazinot abu metožu trūkumus. *Suzuki* et al. [59, 63] novērojis, ka kordierīta keramikas sablīvēšanās, izmantojot šo procesu, notiek jau pie 800–900 °C, neizmantojot nekādas saķepināšanas palīgildzēkļus, bet apdedzināšana pie 1300 °C 12 stundu ilgumā nodrošina blīvas α -kordierīta keramikas veidošanos ar lieces stiprību ap 120 MPa.

Koloidālā apstrāde tiek uzskatīta par efektīvu metodi sterhiometriskā kordierīta iegūšanai no izejvielām, kuras ir lētākas par alkoksīdiem, un, tajā pašā laikā, samazina nepieciešamo apdedzināšanas temperatūru un palielina iegūstamo paraugu blīvumu, bet nesamazina citas to īpašības [58, 95, 96].

Stiklveida kausējumu rekristalizācijas metode

Kordierīta stiklkeramiskos materiālus iegūst no ļoti tīriem MgO, Al₂O₃ un SiO₂; kā piedevas pievieno BaCO₃ (viskozitātes modifikators) un V₂O₅ (nukleācijas piedeva). Procesa pamatā ir šo vielu stehiometriskā sajaukšana un kausēšana korunda tīģeļos temperatūrās, kas pārsniedz kordierīta un mullīta kušanas temperatūru (> 1550 °C). Kausējums tiek atlaidināts līdz 600 °C un atkārtoti karsēts virs 800 °C līdz pat kordierīta kristalizācijas temperatūrai; paraugu kristāliskums – 70–78 % [38, 40]. Pārsvarā tiek iegūtas α -kordierīta un kristobalīta fāzes, taču ar šo iegūšanas veidu ir izdevies iegūt arī kordierīta β un μ modifikācijas, ja atlaidināto stiklu karsē līdz šo modifikāciju teorētiskajām kristalizācijas temperatūrām [1]. Svarīgs faktors ir iespējami zema kausējuma viskozitāte, lai vieglāk varētu notikt kordierīta kristalizācija.

Ir veikti pētījumi, lai noskaidrotu CaO lomu kordierīta stiklkeramisko materiālu kausējumu viskozitātes ietekmē, daļēji aizstājot MgO ar CaO. Tā kā Ca²⁺ ir modificējošs jons, tas ir spējīgs piesaistīt lielāku daudzumu nesaistītu O²⁻ jonu, kas padara kausējuma struktūru „vaļīgāku”, palielinot viskozitāti, tādējādi samazinot stikla transformācijas temperatūru un palielina kordierīta kristalizācijai nepieciešamo temperatūru. Noskaidrots, ka ir iespējama < 5 masas % aizstāšana ar CaO (kordierīts ir spējīgs veidot cieto šķīdumu ar CaO līdz pat 4,84 masas %), bet 10 masas % jau atstāj negatīvu efektu uz kordierīta kristālu augšanu [38].

Stiklkeramiskie materiāli izceļas ar salīdzinoši augstu lieces izturību (σ_f = 125–160 MPa), kas skaidrojams ar lielu daudzumu mullīta kristāliskās fāzes veidošanos, kas uzlabo elastības rādītājus, un ļoti zemo porainību (faktiski, 0 %) [40]. Pozitīvais aspekts ir ļoti zema galējā rekristalizācijas temperatūra, kas ir nedaudz virs/tuva 1000 °C. Tas paplašina iespējamu kordierīta stiklkeramisko materiālu izmantošanu, taču nepieciešamas ir augstas tīrības izejvielas (dabas izejvielu lietošana nav iespējama), kā arī liela to izkausēšanas temperatūra, kas, savukārt, sadārdzina procesu, taču *Okamura* et al. ir atklājis, ka ar La₂O₃ piedevu var iegūt blīvu kordierīta stiklkeramiku 1355–1420 °C temperatūrā [97].

Plazmas izsmidzināšana

Kordierīta kristālisko fāzi saturošus pārklājumus iespējams iegūt ar plazmas izsmidzināšanas paņēmieni. Kā izejmateriālus lieto defektīvus kordierīta izstrādājumus, kurus atkārtoti samal līdz daļiņu izmēram 90 μm un izsmidzina plazmā, lai iegūtu apmēram 2,5 mm biezus pārklājumus. Iegūtajos pārklājumos dominē amorfa, kordierīta sastāvām atbilstoša fāze, ar kristāliska kordierīta zīmēm. Kopējā porainība pārsniedz 12 % un tā mehāniskā izturība ir neliela; lieces izturība $\sigma_f = 34\text{--}40$ MPa. Ar plazmas izsmidzināšanu 830 °C temperatūrā iegūtajos paraugos konstatēta μ -kordierīta modifikācija, kas virs 1000 °C neatgriezeniski pārveidojas par α modifikāciju [28].

1.5. Kordierīta keramikas izmantošanas iespējas

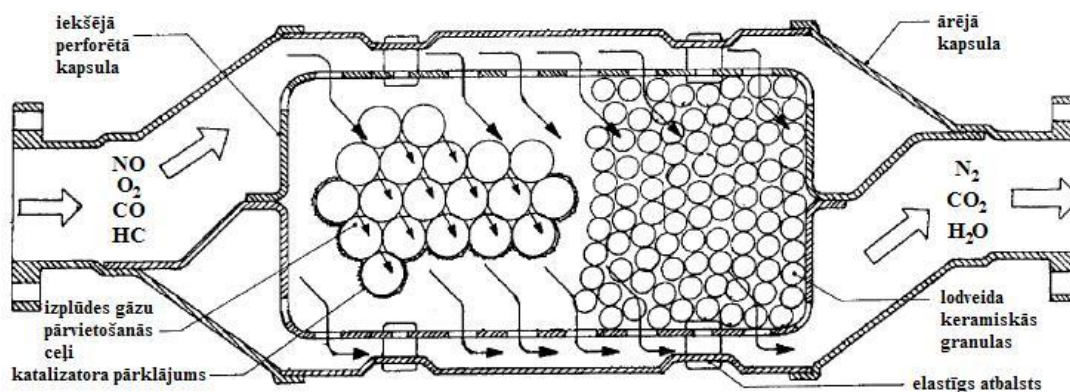
Kordierīta keramikas pielietošana izriet no tā īpašībām. Tā zemais lineārais termiskās izplešanās koeficients ($\alpha = 1,5\text{--}4 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), kā arī ķīmiskā un termiskā izturība ir iemesls tā izmantošanai augstas temperatūras (>1000 °C) apstākļos kā izplūdes gāzu, kausētu metālu filtru un katalītisko konverteru substrātmateriālu [6]. Zemā dielektriskā konstante ($\epsilon = 4$ pie 1 MHz frekvences) un augstā īpatnējā elektriskā pretestība ($\rho_s > 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$) sniedz iespēju ar kordierīta keramiku aizstāt korunda (Al_2O_3) izstrādājumus mikroelektronikā [25], t. i., lietot kā mikroshēmu pamatņu elementu apvienojumā ar silīcija komponentēm. 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 pielietošanas iespējas, ir daudzu zinātnisko darbu galvenais mērķis [17, 31, 26, 38].

Kordierīta keramiskie filtri

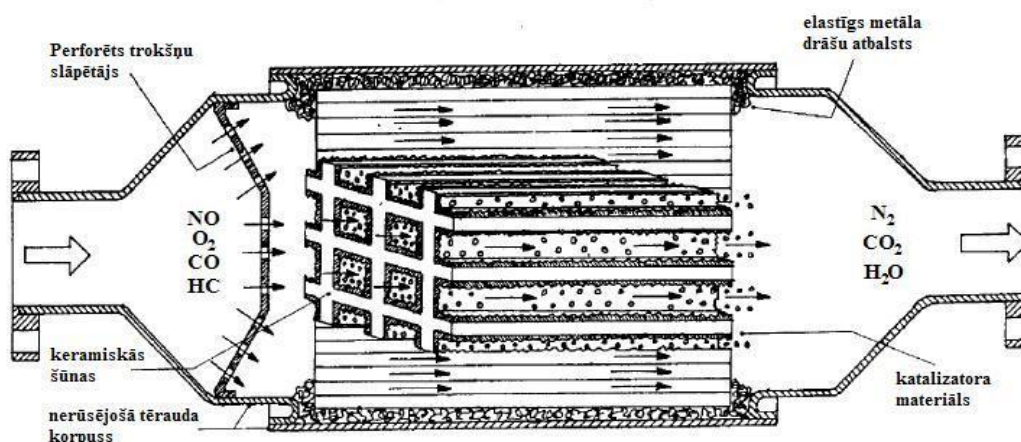
Keramiskos šūnveida filtrus lieto automobiļu izplūdes gāzu sistēmās, lai ar oksidēšanās-reducēšanās reakciju palīdzību pārvērstu ogļūdeņražus (C_xH_y) un CO par CO_2 un H_2O . Porains kordierīts ir materiāls ar zemu LTIK, tāpēc to bieži izmanto augstas temperatūras katalizatoru nesējmateriālos, lai attīrītu automobiļu izplūdes gāzes [98, 99]. Šādos filtros kā katalizatorus lieto platīna un palādija pārklājumus uz porainas keramikas izstrādājumiem ar mērķi novērst CO un C_xH_y daļiņu nokļūšanu atmosfērā, samazinot kaitīgo izplūdes gāzu daudzumu no iekšdedzes dzinējiem līdz 0,13 mg/W·h [30]. Šūnveida katalizatorus, kuri veidoti no kordierīta keramikas, pašreiz uzskata par vadošajiem šajā jomā [26]. To šūnu sadalījums ir 15–30 šūnas/cm², sienīņu biezums – 0,3 mm un filtrēšanas efektivitāte ir 60–80 % [30].

Automobiļu izplūdes gāzes ir nopietni ietekmējušas atmosfēras kvalitāti. Katalītiskie konverteri jeb pārveidotāji ir vienīgais ekonomiskais veids, lai efektīvi kontrolētu iekšdedzes dzinēju izmešus. Katalītiskie konverteri sastāv no monolīta keramisko šūnu materiāla, uz kura uzklāts katalizators. Kordierīta keramika ir labs kandidāts šim mērķim tieši dēļ tā zemā LTIK [20]. Ar konvertera palīdzību nevēlamie savienojumi, līdz zināmai robežai var tikt aizvākti

vienlaicīgi; šādu sistēmu sauc par trīsceļu (*three way*) katalizatoru sistēmu jeb TWC [60]. Lai uzturētu pietiekami augstu konversijas pakāpi, ir jābūt noteiktai gaisa/degvielas attiecībai, apmēram, 14,7 [100], kā dēļ ir pietiekams skābekļa daudzums gan N_xO reducēšanai, gan CO un H_xC_y oksidēšanai. Taču, pie pašreizējiem iekšdedzes dzinēju sadedzināšanas kontroles iespējām ir grūti uzturēt šādu attiecību [60]. 1.4. un 1.5. attēlos redzamos konverterus izgatavo cilindriskus vai ovālus no nerūsējošā tērauda un ievieto izplūdes gāzu sistēmās tieši pirms iekšdedzes dzinēju automobiļu izpūtēja.



1.4. att. Katalītiskais konverters ar granulveida substrātmateriālu (shematisks šķērs griezums) [26].



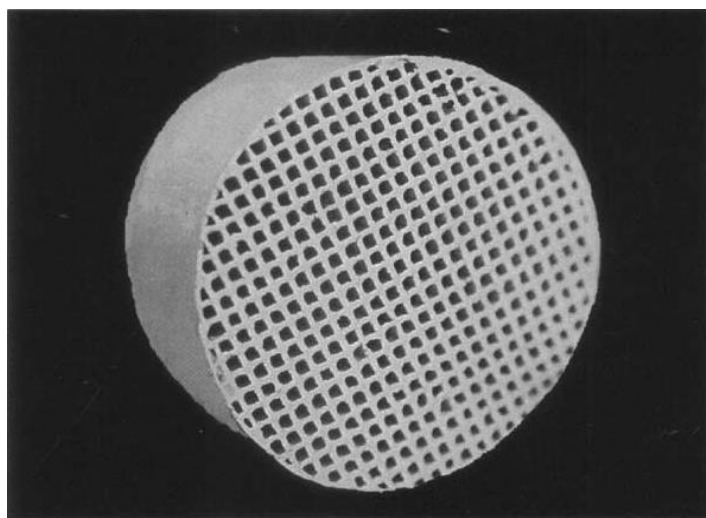
1.5. att. Katalītiskais konverters ar šūnveida substrātmateriālu (shematisks šķērs griezums) [26].

Kordierīta keramiskie filtri tiek galvenokārt ražoti ar izostatiskās presēšanas vai ekstrūzijas paņēmieni. Šajos gadījumos kordierīta keramikas filtru porainība tiek nodrošināta ar dažādu faktoru kombināciju, piemēram, ar izejvielu daļiņu izmēru un ķīmisko sastāvu, ar formēšanas metodi un tai sekojošo apdedzināšanas režīmu. Kombinējot šos faktorus ir iespējams iegūt filtru materiālu ar dažādu poru struktūru un noteiktu poru gradējumu, lai samazinātu caurplūstošo gāzu spiediena zudumus. Ražotāji cenšas optimizēt spiediena zudumus veidojot filtrus pēc noteiktām ģeometriskajām figūrām, piemēram, „bišu šūnu” un

dubultslāņu porainajām struktūrām [2]. Tiek ziņots, ka slāņainie porainie filtri ir ar labvēlīgām izmantošanas iespējām negatīvā spiediena gāzes vadu līnijās vai jebkur citur, kur spiediena samazinājums jāuztur iespējami tuvu absolūtajam minimumam. To ir demonstrējuši Zievers et al. [101], kuri izgatavoja slāņaino poru filtru, kas sastāv no smalkām porām filtra priekšpusē, kas savienots ar rupjām porām pamatnē, un ir izrādījušies efektīvi putekļu savācējsistēmās ar piemērotu samazinājumu spiediena zudumos. No otras puses, šūnu tipa filtri ir ar izmantošanas priekšrocībām dīzeļa daļiņu filtrēšanā. Šī tipa filtros priekšroka tiek dota tam, ka caurumotā daļa (šūnu struktūra) ir cieši savienota ar substrātu, tādējādi nodrošinot pietiekoši augstu izturību. Taču, tradicionālās metodes filtru izgatavošanā, savienojot filtra priekšdaļu ar caurumoto daļu, ir ar ierobežojumiem, kas rada nepieciešamību atrast jauna veida procesu turpmākiem uzlabojumiem [2].

Uz substrātmateriāliem, kuri ievietoti konverteru vidusdaļā, perforētā korpusā, ķīmiski nogulsņē plānu katalizatora (Pt vai Pd daļiņas) slāni. Katalizatora skābekļa uzkrājumiem (OSC) ir izšķiroša nozīme izplūdes gāzu attīrīšanā. Tā kā CeO_2 ir ar unikālām skābekļa uzkrāšanas īpašībām [102], tas tiek izmantots kā piedeva katalizatoram, lai regulētu skābekļa koncentrāciju [103]. Notiekot nelielām izmaiņām gaiss/degviela attiecībā CeO_2 saturošs katalizators var viegli pielāgot skābekļa līdzsvaru, taču ja svārstības ir lielas, ar tik nelielu O_2 papildināšanu nepietiek. Vēl jo vairāk, katalizatoru pārklājums un kordierīta pamatne ir ar noteiktu porainību. Ja CeO_2 fāze būtu vienmērīgi un smalki sadalīta pa ķeramikas virsmu un porām, varētu būt vēlams, ka OSC tiek piemērots kordierīta pamatnēm.

Izmantojot kordierīta keramiku, var tikt veidoti gan šūnveida substrātmateriāli (1.6. attēls), gan granulveida substrātmateriāli (1.7. attēls). Šūnveida keramikas formu izveido ar ekstrūzijas paņēmieni. Pirms apdedzināšanas keramisko pulveri pagatavo pastas veidā, kā saistvielu izmantojot metilcelulozi un ūdeni. Kā plastifikatoru lieto polietilēnglikolu. Granulveida substrātmateriālu (4–5 mm diametrā) izvieto vairākos slāņos vienu virs otra tā, lai izplūdes gāzes plūstu starp granulām pa to veidotajiem tukšumiem. Kordierīta keramikas substrātmateriāli ir izturīgi pret berzi un triecieniem ekspluatācijas laikā [26].



1.6. att. Šūnveida katalizatora substrātmateriāls no kordierīta keramikas [26].



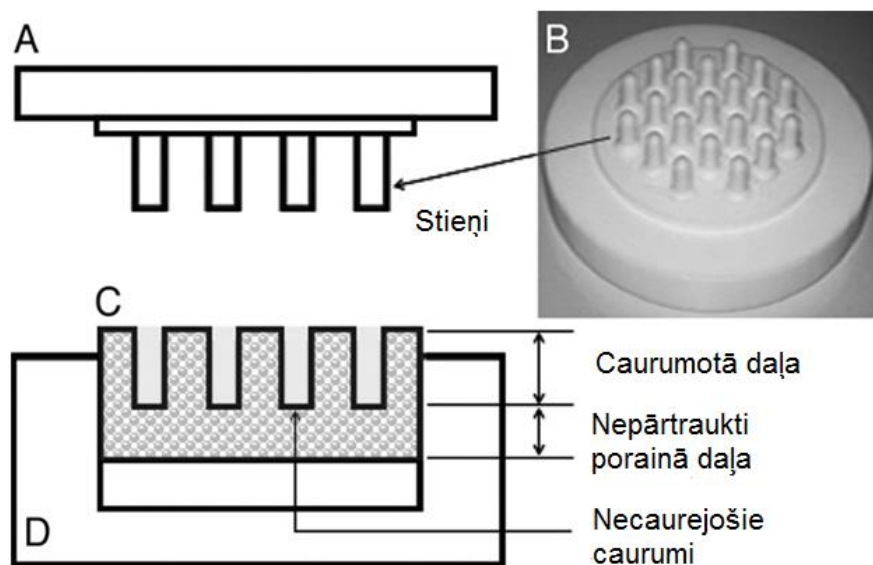
1.7. att. Granulveida katalizatoru substrātmateriāls no kordierīta keramikas [26].

Alternatīva granulveida un šūnveida substrātmateriāliem ir keramisko putu un keramisko sūkļu materiāli. Keramiskās putas iegūst, ja keramiskajam jēlizstrādājumam (izejas maisījumam) pievieno putu veidotājus, kuri uzpūš izstrādājumu tā apdedzināšanas laikā. Taču, keramiskajām putām, lai arī ir liela kopējā porainība, tomēr vaļējā porainība ir neliela, tādēļ šāds materiāls ir neefektīvs. Daudzsološāki ir kordierīta keramikas sūkļveida materiāli, īpaši veidojot kompozītus ar SiC keramiku [17, 31]. Tos iegūst no kordierīta izejas maisījumam atbilstoša šlikera, piesūcinot ar to polimērmateriālu sūkļus, kuri apdedzināšanas laikā izdeg, atstājot keramikai sūkļveida struktūru. Šādam materiālam ir augsta vaļējā porainība ($> 68\%$) un filtrēšanas efektivitāte ($> 95\%$), filtrējot daļiņas, kuru izmērs $> 0,1\ \mu\text{m}$. Tāpēc keramiskos sūkļveida substrātmateriālus var lietot ne tikai automobiļu izplūdes gāzu sistēmās, bet arī sadedzinātāju un virstošā slāņa sadedzināšanas kameru izmešu attīrīšanai. Keramisko sūkļveida materiālu trūkums ir kvēpi, kuri aizpilda materiāla poras, tādējādi samazinot filtrēšanas jaudu un pazemina izturību pret termisko triecienu [30].

Alternatīva metode sūkļa izdedzināšanai, lai iegūtu porainu kordierīta keramisko materiālu priekš filtriem iesaka Fuji et al [2]. Tā ir gēla liešanas (*gelcasting*) metode. Šo metodi, oriģināli, izstrādāja Oukridžas pētījumu laboratorija, lai ražotu blīvu keramiku. Metode apvieno ūdens šlikera, kas satur neorganisko pulveri, putošanu N_2 atmosfērā ar organisko monomēru *in situ* polimerizēšanu uzputotajā šlikerī [104]. Šajā metodē izmanto sagatavotus kordierīta pulverus, kurus disperģē iepriekš izveidotā maisījumā (no organiskā monomēra un destilēta ūdens). Disperģents – polikarboksilāta amonija sāls, organiskais monomērs – metaakrilamīds (MAM) un N,N'-metilēn-bis-akrilamīds (MBAM) kā šķērssaistošais monomērs. Polimerizācijas reakciju iniciē ar amonija peroksodisulfātu un katalizē ar N,N,N',N'-tetrametiletilēndiamīnu. Monomēru *in situ* polimerizēšana ir izrādījies efektīvs nostiprināšanas mehānisms, lai saglabātu uzputotās keramikas suspensijas struktūru. Tādēļ šī metode ir interesanta, lai ražotu dubultslāņu porainās struktūras [105], savienojot divas identiskas šlikeru kompozīcijas ar dažādām putu formām. Atslēgas punkti šajā veidošanas metodē ir piemērotu virsmaktīvo vielu (VAV) izmantošana, gelēšanas aģentu un šlikera temperatūras kontrole. Šie punkti nosaka, ka pastāv dažādi veidi kā iegūt keramiskos

filtrus ar augstu caurlaidību vienlaikus saglabājot to strukturālo integritāti. Dīzeļa filtru izgatavošanas gadījumā ir vēlams izmantot augstas porainības un šūnu tipa struktūras kombināciju, lai samazinātu spiediena zudumus un panāktu pietiekošu stiprību, kas izturētu vibrāciju radīto slodzi.

Šlikers tiek iegūts maļot maisījumu polietilēna tvertnē 12 stundas un vakuumējot 10 minūtes, lai aizvāktu ierautos gaisa burbulišus. Tad šlikeri apstrādā ar trietanolamīna polioksietilēna laurilsulfātu, kuru lieto kā putu aģentu, kam seko mehāniska šlikera putošana slāpekļa atmosfērā 3 minūtes. Pirms putošanas tiek pievienots 10% polimerizācijas iniciatora šķīdums un katalizators, lai sāktu *in situ* polimerizēšanu 3 stundas 25 °C. Pēc tam šlikers tiek liets teflona veidnēs (1.8. attēls), kuras pārsedz ar vākiem, kuros izveidoti dažāda skaita un izkārtojuma stienīši, lai materiālā izveidotu necaurejošus atvērumus ar garumu un diametru, attiecīgi, apmēram, 13 un 5 mm. Caurumotā filtra daļa (9 mm) nodrošina filtra pamatni un atbalsta filtra izmazgāšanas iespēju no ārpuses, turpretim porainā, nepārtrauktā filtra daļa (5 mm) ir filtra priekšpuse. Caurumu raksts tiek veidots līdzīgs bišu šūnu struktūrai, kādi redzami iepriekš aprakstītajos dzinēju izplūdes gāzu filtros. Iegūtie paraugi tiek izņemti no veidnēm un pakļauti 4 dienu žāvēšanai, samazinot mitruma saturu no 90 % līdz 60 % ar mitruma samazināšanas ātrumu 10 % dienā. Izžāvētie materiāli tiek karsēti 2 stundas 700 °C temperatūrā, lai aizvāktu saistvielu, pēc tam seko 3 stundu apdedzināšana 1250–1400 °C, lai optimizētu izstrādājuma stiprību un porainību. Šādā veidā ir izveidota šūnu tipa poraina filtra struktūra, izveidojot necaurejošus caurumus mehāniski uzputotā šlikērī, kas tiek sekojoši *in situ* nocietināts ar polimerizācijas reakcijas palīdzību. Šī metode ir vienkāršs veids kā savienot filtra priekšpusi ar caurumoto vai substrāta daļu vienlaikus saglabājot pietiekošu izturību. Ir paredzēts šo metodi izmantot sarežģītas formas keramisko filtru izgatavošanā, ņemot vērā iespējas uzlabot šķidrumu filtrēšanas veiktspēju, filtru pamatņu stiprības palielināšanu un ekonomiski izdevīgu veidošanas paņēmieni ieviešanu [2].

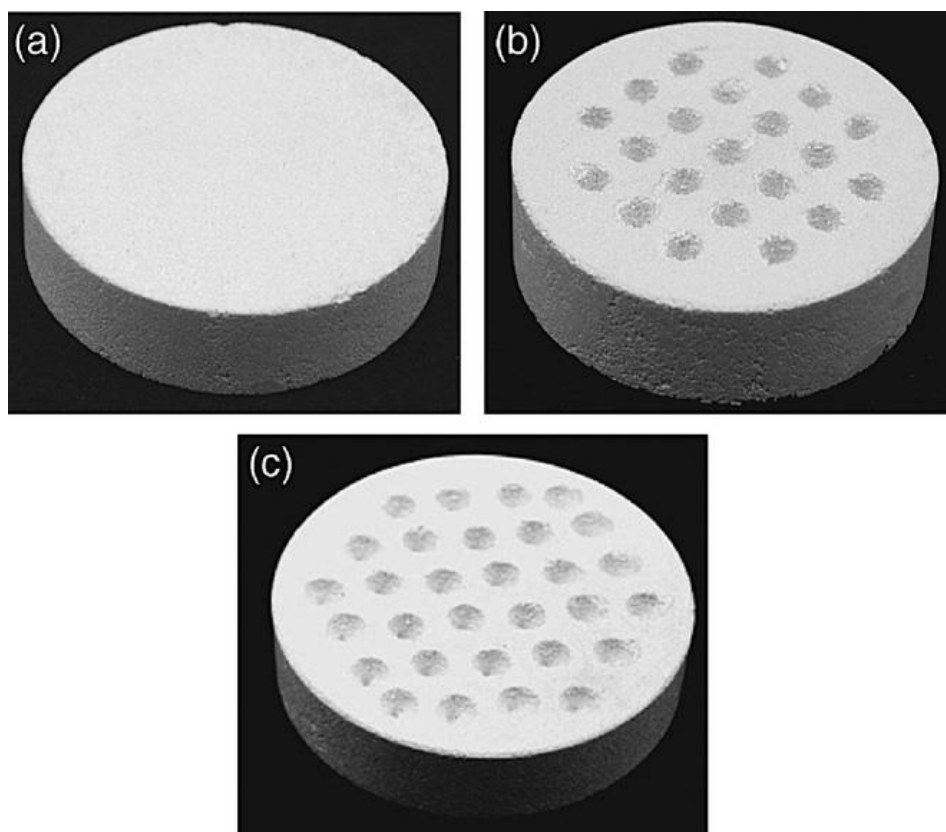


1.8. att. Teflona veidne filtru izgatavošanai. A – teflona vāka šķērss griezums, B – vāka sānskats, C – keramikas filtra izstrādājums, D – teflona veidnes šķērss griezums [2].

Iegūto keramisko filtru paraugi redzami 1.9. attēlā. Šādi izstrādājumi nodrošina, apmēram, 10 MPa lieces stiprību ar 70 % kopējo porainību, kas ir labāks rādītājs kā izstrādājumiem, kas iegūti ar polimēra sūkļa izdedzināšanas paņēmieni. Mikroporu eksistence keramikā nodrošina labāku gāzu difūziju caur filtra materiāla sienām, kas ir vēlams.

Jebkurā filtrēšanas procesā ir pēc iespējas vairāk jāsamazina spiediena zudumi, jo ir nepieciešama papildu enerģija ne tikai lai šķidrums (gāze) plūst, bet arī lai spētu caurspiesties fiziskām barjerām. Lai panāktu iespējami mazus spiediena zudumus, materiāla porām jābūt savienotām, kā arī jāņem vērā filtra biezums.

Filtra caurlaidība ir apgriezti proporcionāla spiediena zudumam, kas nozīmē, ka filtram jābūt maksimāli plānam un porainam. Šādiem izstrādājumiem šie parametri ir konstanti, taču tiek mainīts ar necaurejošo atvērumu izkārtojumu, lai tādējādi samazinātu spiediena zudumus, bet vienlaikus saglabātu pietiekamu izstrādājuma stiprību.



1.9. att. Kordierīta keramiskie filtri, kas iegūti ar gēla liešanas paņēmieni. (a) – bez necaurejošajiem caurumiem, (b) – ar 21 daļēju caurumu, (c) – ar 30 daļējiem caurumiem [2].

Analizējot izstrādājuma spiediena zudumus atkarībā no caurumu skaita tajā, saprotams, ka visu paraugu spiediena zudumi būs mazāki nekā bez caurumiem, taču nav atrodama tieša sakarība starp parauga caurumu skaitu un spiediena zudumiem. Iemesls nav noskaidrots, bet tas, iespējams, irniecīgu biezuma atšķirību un/vai poru izkārtojumu dēļ, kam tomēr ir lielāka nozīme spiediena zudumu radīšanā nekā necaurejošajiem caurumiem. Savādāk ir ar caurlaidību, kura ir atkarīga no caurumu skaita. Autoru skatījumā vislabākais ir diska variants „b” (skat. 1.9. attēlu). Pretēji caurplūstamībai, labāku putekļu aizturēšanas spēju uzrāda diski

bez necaurejošajiem caurumiem (a), taču par spīti tam, abi pārējie disku veidi uzrāda putekļu caurlaidību mazāku kā 10 mg/m^3 , kas atbilst standartu prasībām. Jo lielāks filtrēšanas ciklu skaits, jo vairāk filtri piepildās ar daļiņām, un daļiņu filtrācijas spēja palielinās, kas saistīta ar lielu daļiņu (virs $8 \text{ }\mu\text{m}$) nosēšanos uz pirmajiem 10–15 % no filtra biezuma [2].

Citi pielietojuma veidi

Mikroelektronisko shēmu pamatnes. Otrā plašākā kordierīta keramikas pielietošanas sfēra ir elektronika. Pateicoties kordierīta zemajai dielektriskajai konstantei ($\epsilon \approx 4$), tas ir teicams aizvietotājs korunda materiāliem, kuri to iegūšanas dēļ ir dārgāki par kordierīta keramiku. Korunda izstrādājumus parasti lieto kompozītos kopā ar silīciju, t.i., no tiem izgatavo mikroshēmu pamatnes. Tā kā silīcija lineārais termiskais koeficients ($\alpha_{\text{Si}} \approx 3,5 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) ir augstāks kā kordierītam ($\alpha_{\text{kord.}} = 1,5\text{--}4 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), tad kordierīta keramiku cenšas veidot kompozīcijās ar mullītu, kura termiskā izplešanās koeficienta dēļ ($\alpha_{\text{mull.}} = 4\text{--}6 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) vidējā kompozīta α vērtība līdzinās silīcija uzrādītajam lielumam [38]. Mikroelektronikā keramiskajiem materiāliem jābūt blīviem, bez porām, lai tā dielektriskā konstante un lineārais termiskais izplešanās koeficients būtu stabili lielumi, un ekspluatācijas laikā tiktu novērstas kompozītu atdalīšanās iespējas [40]. Šādu keramiku iegūt ar cietfāžu reakcijām ir sarežģīti, tāpēc elektronikai nepieciešamos materiālus iegūst ar stiklveida kausējumu rekristalizācijas metodi, iegūstot stiklkeramiskos kordierīta-mullīta kompozītmateriālus, kuru porainība, graudu augšana un mikrostruktūra ir vieglāk kontrolējama [40]. Kordierīta kausējuma pilnīgas izkuššanas temperatūra ir ļoti augsta ($\approx 1600 \text{ }^\circ\text{C}$), tāpēc, lai kordierīta stiklkeramiskos materiālus varētu izmantot kopā ar zelta, sudraba vai alumīnija kausējumiem uz tā pamatnes (mikroshēmu elektrību vadošā daļa), nepieciešams pazemināt kausēšanas temperatūru līdz $\approx 1100 \text{ }^\circ\text{C}$. Šādu iespēju sniedz daļēja MgO aizvietošana ar CaO kordierīta izejas maisījuma sastāvā [38].

Kompozīti ar vizlu. Bieži kordierīta keramika tiek sintezēta mērķtiecīgi ar citu fāžu veidošanos, iegūstot kompozītus. Visbiežāk tādi ir iepriekš aprakstītie mullīta-kordierīta kompozīti, taču iegūti ir arī kordierīta-enstatīta un kordierīta-vizlas kompozīti. Pēdējais ir speciāls gadījums, jo šāda kompozīta LTIK gandrīz precīzi atbilst silīcija izplešanās koeficienta vērtībai ($\alpha_{\text{komp.}} \approx 3,5 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$). Pēc Taruta et al. aprakstītās metodes, vizlas sastāva stikla pulveris tika sajaukts magnija, alumīnija un silīcija oksīdu pulveriem, atbilstoši kordierīta sastāvam. Autori paredz, ka pēc vizlas kristalizēšanās, kordierīta veidošanās un saķepšana būs atvieglota, pateicoties pāri palikušās vizlas stikla veidotajai šķidrajai fāzei. Rezultātā samazinās sintēzes temperatūra, kam par iemeslu, pēc autoru domām, ir HF un AlF_3 gāzveida fāžu izdalīšanās procesam, kas notiek apdedzināšanas laikā no vizlas (fluoroflogopīta – $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$). Papildus tam vizla veido zemi kustošu stiklveida fāzi, kas atvieglo kordierīta fāzes sintēzes procesu. Kordierīta-vizlas kompozīti ir ar labām mehāniskajām īpašībām, pateicoties vizlas caurvijošajai (“kāršu namiņa”) struktūrai materiālā [62].

2. MATERIĀLI UN METODES

2.1. Keramiskā materiāla izgatavošana

Izejvielas un priekšapstrāde

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 attiecībā 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	-

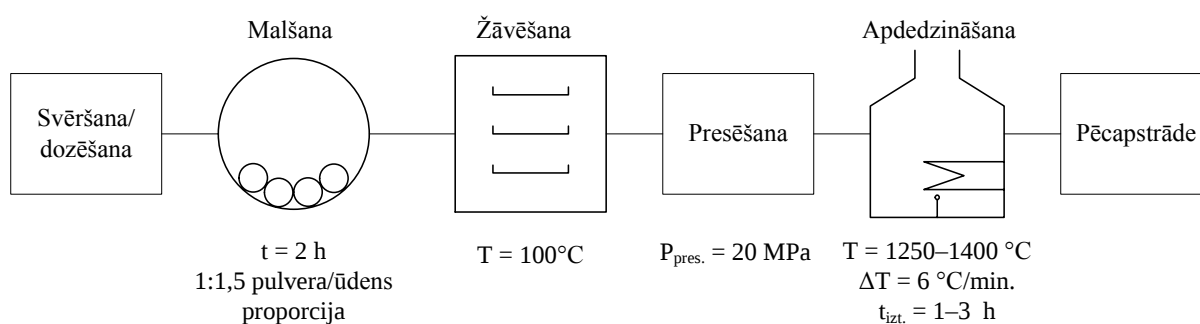
Iegūtie sausi pulveri tika formēti, izmantojot sausās presēšanas paņēmieni, taisnstūra paralēlskaldņa tērauda formās. Presēšana tika veikta ar rokas presi, un presēšanas spiediens bija ≈ 200 bar (20 MPa).

Paraugu iegūšanas process

Pēc formēšanas iegūtie paraugi tika apdedzināti mufelkrāsnī, normāla atmosfērā un spiedienā. Temperatūras celšanas ātrums visos gadījumos bija $6\text{ }^{\circ}\text{C/min}$. Tika variēts maksimālais izturēšanas ilgums un maksimālā izturēšanas temperatūra. Izturēšanas laiks tika mainīts no 1–3 stundām. Salīdzinājuma (K0) paraugs tika apdedzināts $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ un izturēts maksimālajā temperatūrā 3 stundas. Sastāviem ar mālu saturu, maksimālā temperatūra tika mainīta no $1200\text{--}1350\text{ }^{\circ}\text{C}$, diapazonā no $1250\text{--}1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūru mainot ik pa $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (t.i., tika iegūti paraugi A5 1250, A51275, A5 1300, u.t.t.).

Pēc atdzišanas apdedzinātie paraugi tika sagriezti ar dimanta griezdīdiska (diska biezums – $0,4\text{ mm}$) palīdzību atkarībā no konkrētajam mērķim nepieciešamo paraugu dimensijām.

Shematiskais paraugu iegūšanas process parādīts 2.1. attēla.



2.1. att. Kordierīta keramisko paraugu vispārēja iegūšanas shēma.

2.2. Pētīšanas metodes

Lāzera granulometrija

Lāzera granulometrija balstās uz Fraunhofera (*Fraunhofer*) difrakcijas teoriju, kura apgalvo, ka izkliedētās gaismas intensitāte ir tieši proporcionāla izkliedi radījušo daļiņu izmēriem – caurgājušā starojuma staru leņķis ir apgriezti proporcionāls daļiņu izmēram; jo lielākas ir daļiņas, jo šaurāks ir attiecīgais leņķis, un otrādi. Ar lāzeru apstarojot parauga suspensiju iegūst izkliedētās gaismas leņķa-intensitātes datus, kurus izanalizējot, var iegūt attiecīgās suspensijas daļiņu izmēra sadalījumu. Process nav atkarīgs no suspensijas tilpuma plūsmas ātruma.

Šajā darbā tika izmantota “*CILAS 930 Particle Size Analyzer*” iekārta, kura mēra izmēru sadalījumu daļiņām ar $0,2$ līdz $500\text{ }\mu\text{m}$ diametru. Analizēti tika sausi (izžāvēti) paraugi.

Slāpekļa adsorbcijas analīze

Slāpekļa adsorbcijas analīzes metode balstās uz Langmūra (*Langmuir*) teorijas atvasinājumu, kurā pieņem ka ideālas gāzes monoslānis līdzsvara stāvoklī bezgalīgi izklāj cieta materiāla virsmu, un attiecīgā adsorbāta monoslāņa svars ir tieši proporcionāls noklātajai virsmai.

Īpatnējā virsmas laukuma noteikšanai tika izmantota Brunauera-Emeta-Tellera (BET) teorijā izstrādātā metode, kura balstīta uz vienādojumu:

$$\frac{1}{W((P/P_0)-1)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} (P/P_0), \quad (6)$$

kur W – adsorbētās gāzes svars pie relatīvā spiediena P/P_0 , g;

W_m – adsorbāta monoslāņa, kas pārklāj parauga virsmu, svars, g;

C – BET metodes konstante, kas saistīta ar adsorbētā slāņa enerģiju.

Īpatnējā virsmas laukuma aprēķināšanai tika izmantota daudzpunktu (multipoint) BET metodes versija, kurā virsmas laukumu nosaka grafiski lineāra $1/[W(P/P_0) - 1]$ un P/P_0 parametru attiecība. Kā adsorbents tiek izmantota slāpekļa gāze. Izmantots zems izoterma relatīvā spiediena (0,05–0,35) apgabals, kas ir tipisks mikroporainiem materiāliem un pulveriem.

Adsorbāta monoslāņa svaru W_m nosaka no grafika, izmantojot sakarību:

$$W_m = \frac{1}{s+i}, \quad (7)$$

kur s – taisnes slīpums;

i – taisnes krustpunkts uz ordinātu ass

Kopējais parauga virsmas laukums tiek aprēķināts pēc vienādojuma:

$$S_t = \frac{W_m N_A A_{cs}}{M}, \quad (8)$$

kur S_t – kopējais virsmas laukums, m^2 ;

W_m – adsorbāta monoslāņa svars, g;

N_A – Avogadro skaitlis;

M – adsorbāta (slāpekļa) molekulas masa, g/mol;

A_{cs} – adsorbāta molekulas šķersgriezuma laukums, m^2 .

Adsorbāta molekulas šķersgriezuma laukums A_{cs} tiek noteikts no slāpekļa heksagonālā blīva sakārojuma monoslāņa pie 77 K, t. i., $16,2 \text{ \AA}^2$.

Īpatnējais virsmas laukums katram paraugam tiek aprēķināts attiecinot kopējo virsmas laukumu „ S_t ” pret parauga iesvaru „ w ”:

$$S = S_t/w, \quad (9)$$

kur S – īpatnējais virsmas laukums, m^2 ;

S_t – kopējais virsmas laukums, m^2 ;

w – parauga iesvars, g.

Visi slāpekļa adsorbcijas testi darbā tika veikti ar “*Quantachrome Instruments Pore Size Analyser Nova 1200 E*” iekārtu.

Diferenciāli termiskā analīze

Diferenciāli termiskā analīze (DTA) ir termoanalītiskās izpētes metode, kurā testējamais paraugs tiek pretstatīts inertam references materiālam. Abiem paraugiem (testa un references) caurejot vienādam termiskajam ciklam (karsēšanai un dzesēšanai) tiek registrētas temperatūru (un masas) atšķirības starp tiem. Attēlojot siltuma/masas izmaiņas pret paraugu temperatūru iegūst DTA jeb termogramu līknes. Tā kā references materiāla parametri ir zināmi, testējamā materiāla rezultātus iegūst atskaitot nost references materiāla datus. Ar šo metodi reģistrējami materiāla endotermiskie (negatīva siltumplūsma) un eksotermiskie (pozitīva siltumplūsma) efekti, kas norāda uz materiālā termiskā cikla laikā noritējušiem kristalizācijas, sadalīšanās, kušanas un sublimācijas procesiem.

Šajā darbā izejas maisījumu pulveru DTA līknes tika iegutas ar “*SETSYS Evolution TGA-DTA/TMA SETARAM*” iekārtu, izmantojot inertu vidi un lietojot korunda pulveri (Al_2O_3) kā references materiālu.

Ūdens uzsūces, tilpummasas un šķietamās porainības noteikšana

Ūdens uzsūce, tilpummasa un šķietamā porainība tika noteikta izmantojot Arhimēda hidrostatiskās svēršanas metodi. Paraugi tika sadalīti sīkākās daļās ar atsegtu iekšējo virsmu (tā sauktajās keramikajās lauskās) un nosvērti. Pēc tam paraugi tika ievietoti destilētā ūdenī un vārīti 4 stundas. Atdzisuši paraugi tika piesardzīgi nosusināti un atkārtoti nosvērti, tādējādi nosakot to masu esot piesūcinātiem ar ūdeni, kā arī šie paši paraugi tika nosvērti tiem atrodoties brīvi iekārtā stāvoklī ūdens rezervuārā, aptuveni tā vidusdaļā. Pēc Arhimēda likuma, šķidrumā iegremdēti priekšmeti izspiež tādu tilpuma daudzumu, kas ir ekvivalents tā tilpumam, izņemot to daļu, kas ir vieglāka par ūdeni, t. i. – slēgtās poras. Paralēli tika mērīti pieci paraugi no katra sastāva.

Ūdens uzsūce ir vārīšanas laikā parauga uzņemtā ūdens daudzuma attiecība pret sausa materiāla masu; tās noteikšanai tika izmantota formula:

$$W = \frac{g_1 - g_0}{g_0} \cdot 100, \quad (10)$$

kur W – parauga ūdens uzsūce, %;

g_0 – sausa parauga masa, g;

g_1 – ar ūdeni piesūcināta parauga masa, g.

Ūdens uzsūce W , līdz ar to, izsaka parauga uzsūktā ūdens daudzuma (vaļējo poru tilpuma) attiecību pret tā sauso masu.

Tilpummasa (šķietamais blīvums) ir sausa parauga masa, attiecināta pret piesūcināta parauga izspiesto šķidruma tilpumu. Pieņemot, ka paraugs izspiež savai masai proporcionālu tilpumu šķidrumā, tilpummasa tika aprēķināta, izmantojot formulu:

$$\rho = \frac{g_0}{g_2}, \quad (11)$$

kur ρ – parauga tilpummasa, g/cm^3 ;

g_0 – sausa parauga masa gaisā;

g_2 – ar ūdeni piesūcinātu paraugu svārs ūdenī, g.

Tilpummasa ρ šajā gadījumā izsaka sausa parauga kopējo masu attiecībā pret tā tilpumam ekvivalentu svaru, neskaitot poras.

Kopējā porainība ir paraugā visu esošo poru tilpums, attiecināts pret parauga kopējo masu. Kopējā porainība sastāv no vaļējās (šķietamās) un slēgtās porainības. Ar hidrostatiskās svēršanas metodi iespējams noteikt tikai šķietamo porainību, izmantojot formulu:

$$P = \frac{g_1 - g_0}{g_1 - g_2} \cdot 100, \quad (12)$$

kur P – šķietamā porainība, %;

g_0 – sausa parauga masa, g;

g_1 – ar ūdeni piesūcināta parauga masa, g;

g_2 – ar ūdeni piesūcinātu paraugu svārs ūdenī, g.

Šķietamā porainība parāda parauga vaļējo poru tilpuma/masas ($g_1 - g_0$) procentuālo daudzumu pret parauga ārējo tilpumu ($g_1 - g_2$).

Spiedes stiprības noteikšana

Materiāla spiedes stiprības noteikšana tiek veikta pieliekot pastāvīgi pieaugošu slodzi perpendikulāri testējamā parauga plakanparalēlajām virsmām līdz tā sagraušanas punktam, ko teorētiski nosaka kā strauju monotonitātes maiņu slogojuma-deformācijas līknē, bet praktiski – pēc plaisu izveidošanās (parauga sagraušanas), ko reģistrē vizuāli vai ar iekārtas sensoru sistēmas palīdzību. Spiedes stiprība tiek aprēķināta kā konkrētā parauga sagraušanas punktā iekārtas izdarītā slogojuma (spēka) attiecība pret tā virsmas laukumu pēc vienādojuma:

$$\sigma_c = \frac{F}{A}, \quad (13)$$

kur σ_c – spiedes stiprība, MPa;

F – pieliktais spēks (slogojums) parauga sagraušanas brīdī, N;

A – parauga plakanparalēlās atbalsta virsmas laukums, mm²;

Paraugu maksimālās spiedes stiprības (sagraušanas punktā) noteikšanai tika izmantota bīdes un statiskās slodzes mērīšanas iekārta “*Compression Test Plant ToniNorm, ToniTechnik by Zwick (200 kN)*”; programmatūra “*Setsoft 2000*”. Testējamie paraugi bija kubveida, ar augstums:garums:platums attiecību, aptuveni, 1:1:1. Visos mehānisko īpašību testos paralēli tika mērīti trīs paraugi.

Lieces stiprības noteikšana

Lieces stiprības noteikšanas tests balstās uz trīspunktu metodes principu, kurā paraugs tiek novietots garenvirzienā uz diviem atbalsta punktiem, tā lai attālums starp atbalsta punktiem būtu $\geq 85\%$ no tā garenvirziena dimensijām, un pakāpeniski tiek deformēts parauga garenvirzienam perpendikulārā virzienā tā viduspunktā. Par maksimālo lieces stiprības punktu uzskata mirkli, kurā izveidojas kritiskas plaisas, t. i., paraugs sagraust (fiksējot to vizuāli vai ar iekārtas/programmatūras palīdzību pēc slogojuma-deformācijas līknes). Lieces stiprību pēc trīspunktu metodes aprēķina pēc vienādojuma:

$$\sigma_f = \frac{3 \cdot F \cdot l}{2 \cdot b \cdot h^2}, \quad (14)$$

kur σ_f – lieces stiprība, MPa;

F – pieliktais spēks (slogojums) parauga sagraušanas brīdī, N;

l – attālums starp balstiem, mm;

b – parauga platums, mm;

h – parauga augstums, mm.

Pēc datiem, kas iegūti šajā testā iespējams aprēķināt arī materiāla elastības moduli pēc vienādojuma:

$$E_f = \frac{l^3 \cdot F}{4 \cdot b \cdot h^3 \cdot d} \quad (15)$$

kur E_f – elastības modulis lieces režīmā, Pa;

F – pieliktais spēks (slogojums), N;

l – attālums starp balstiem, m;

b – parauga platums, m;

h – parauga augstums, m.

d – parauga deformācija, m.

Keramiskiem materiāliem lieces stiprības testa rezultātā noteiktā elastības moduļa vērtība ir tuva to pilnajam (Junga) elastības moduļim.

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 aptuvenām dimensijām garumam, platumam, biezumam esot attiecībā 90:8:6 (atbilstoši ASTM C1161, t. i., garums/platums attiecība > 10 un garums/biezums attiecība > 15).

Elastības moduļa noteikšana

Paraugu elastības moduļa noteikšana paralēli tika veikta arī ar dinamiski mehāniskās analīzes palīdzību. Šim mērķim tika izmantota “*Mettler Toledo DMA/SDTA 861^{er}*” iekārta. Metode balstās uz līdzīgu principu kā trīspunktu lieces stiprības noteikšanas gadījumā, taču ar šo metodi paraugs netiek sagrauts. Elastības modulis tiek aprēķināts no elastiskajām svārstībām ko rada materiāls tam esot pakļautam oscilējošām mehāniskajām svārstībām ko kontrolē tausts, kas novietots parauga viduspunktā. Attiecīgi, elastības modulis pēc šīs metodes tiek aprēķināts pēc vienādojuma:

$$E_d = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon(t)} \quad (16)$$

kur E_d – dinamiskais elastības modulis, Pa;

$\sigma(t)$ – pieliktā slodze laika vienībā, Pa;

$\varepsilon(t)$ – deformācija laika vienībā, m/m;

Deformācija DMA testa iekārtā tiek mērīta pēc vienādojuma:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(t \cdot \omega), \quad (17)$$

kur $\varepsilon(t)$, deformācija laika vienība m/m;

ε_0 – deformācija laika momentā $t = 0$, m/m;

t – laiks, s;

ω – harmonisko oscilāciju frekvence, Hz;

Paraugi, kas tika izmantoti šajā metodē bija taisnstūra paralēlskaldņu (plāksnīšu) formā ar aptuvenajiem garuma, platuma un biezuma izmēriem esot $40 \times 12 \times 3$ mm. Tika izmantota “fiksēto galu” metode trīspunktu konfigurācijā un paraugi tika testēti četrās dažādās harmonisko oscilāciju režīmos (0,1, 1, 10 un 100 MHz).

Rentgenfāžu analīze

Rentgenfāžu analīze (rentgendifrakcija) balstās uz t. s. Brega vienādojumu:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (18)$$

kur n – vesels skaitlis (līniju kārtas numuri – 1, 2, 3 ...);

λ – starojuma viļņa garums, nm;

d – kristāla starpplākšņu attālums, nm;

θ – starojošā viļņa difrakcijas stara leņķis attiecībā pret krišanas plakni (kristāla plāksni).

Rentgendifrakcijas iekārta nosaka intensitāti starojumam, kas atstarojas no līdzena, pulverveida parauga pie maziem krītošā stara leņķiem ($\theta = 2,5\text{--}30,0^\circ$). Polikristālisku pulveru maisījumā atrodami pietiekami daudzi kristālu ar vienādojumam (18) atbilstošu stāvokli, lai ar pietiekami lielu ticamības pakāpi varētu noteikt to klātbūtni šajā maisījumā. Atstarotā starojuma intensitāte ir proporcionāla šīs fāzes īpatsvaram pār cita veida kristāliem. Kristālisko fāzi identificē pēc izteiktas intensitātes (pīķa) pie noteiktiem krišanas leņķiem (vismaz 3 intensīvākās līnijas) salīdzinot to ar tīru, standarta vielu datubāzi. Šādi tiek noteikts pulvera kvalitatīvais sastāvs.

Kristālisko fāžu sastāvs sasmalcinātiem pulverveida paraugiem tika noteikts ar iekārtas “Bruker D8 Advance X-Ray” palīdzību. Tika izmantots $\text{CuK}\alpha$ starojuma ($\lambda = 0,15406$ nm) avots; rentgena difrakcijas aina tika uzņemta ar ātrumu $4^\circ/\text{min}$ 2 teta (2θ) leņķu diapazonā no $5\text{--}60$ grādiem.

Kvantitatīvais fāžu sastāvs tika aprēķināts izmantojot Rītvelda (*Rietveld*) analīzi, kas balstās uz mazāko kvadrātu metodi, kurā matemātiski izveidotu ideālu rentgendifrakcijas spektru salīdzina ar eksperimentāli iegūtajiem datiem. Šī metode ir piemērojama, ja dažādo kristālisko fāžu skaits paraugā ir neliels. Tā kā metode ir balstīta uz aprēķiniem izmantojot ideālus modeļus, kristālisko fāžu kvantitatīvā sastāva ticamība nav lielāka par $\pm 1\%$ [58].

Dilatometrija

Keramiskā materiāla dimensiju palielināšanos temperatūras ietekmē raksturo tā lineārais termiskās izplešanās koeficients α , kuru definē kā:

$$\alpha = \frac{1}{l_0} \cdot \frac{dl}{dt} \quad (19)$$

kur α – lineārais termiskās izplešanās koeficients, $^\circ\text{C}^{-1}$;

l_0 – parauga garums pirms mērījuma, m;

dl – parauga garuma izmaiņa, izmanoties temperatūrai, m;

dt – vides temperatūras izmaiņa, $^\circ\text{C}$.

Lielumu dl/dt praksē iespējams aizstāt ar pietiekoši mazu temperatūras (Δt) un garuma (Δl) izmaiņu.

Dilatometriskajiem pētījumiem tika izmantots horizontālais bīdes stieņa dilatometrs “*Linses L67 Platinum Series*”. Kā bīdes stieņa materiāls tika izmantota kvarcs. Tika izmantoti taisnstūra paralēlskaldņa formas paraugi ar aptuvenajiem izmēriem garums, platums, augstums, apmēram, $20 \times 5 \times 5$ mm. Dilatometriskās līknes tika uzņemtas $20\text{--}1000^\circ\text{C}$ diapazonā ar temperatūras celšanas ātrumu $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Lineārā termiskās izplešanās koeficienta vērtības tika aprēķinātas ar dilatometra datu apstrādes programmas “Evaluation” palīdzību, izmantojot relatīvās izplešanās (l/l_0) un izplešanās koeficienta (α) līkņu datus.

Dzīvsudraba porozimetrija

Dzīvsudraba porozimetrija ir analītiska metode, ar kuras palīdzību var noteikt parauga poru diametru, poru tilpumu, virsmas laukumu un blīvumu. Metode balstās uz materiālu neslapējoša šķidruma (šajā gadījumā – dzīvsudraba) iespiešanos materiālā pie mainīga ārējā spiediena; līdz ar to, materiāla poru izmēru nosaka balstoties no intrūzijai nepieciešamā spiediena attiecību pret dzīvsudraba virsmas spraigumu, kurš cilindrisku poru gadījumā izsakāms ar Vašburna (*Washburn*) vienādojumu:

$$D = - \frac{4 \cdot \sigma \cdot \cos \theta}{P}, \quad (20)$$

kur D – poru diametrs, m;

σ – iespieošā šķidruma virsmas spraigums, N/m;

θ – iespieošā šķidruma kontakta leņķis, grādi;

P – iespiešanai nepieciešamais spiediens, Pa.

Pieaugot spiedienam, pieaug arī kopējais poru tilpums. Nolasot kopējo poru tilpumu pie puses no izdarītā relatīvā spiediena (50 %) tiek, attiecīgi, noteikts vidējais poru tilpums u.c.

Dzīvsudraba porozimetrija tika veikti paraugu neliela izmēra (efektīvais diametrs < 1 cm) keramikajām lauskām, un izmantojot “*Quantachrome Instruments Pore Master 33*” iekārtu.

Termisko parametru noteikšana

Paraugu siltumvadītspējas koeficients tika noteikts izmantojot lāzera “flash” analīzes metodi. Metode balstās uz lāzera izraisītu enerģijas impulsa vienas parauga puses uzsildīšanu, un laikā izteismē izmērītās temperatūras izmaiņu otrā parauga pusē. Jo augstāka ir parauga termiskā difūzija (un vadītspēja), jo ātrāk siltumenerģija sasniedz parauga otru (auksto) pusi. Metodes aprēķina princips balstās uz viendimensionāli adiabatisku (ļoti strauju), siltumenerģijas pānesi pēc vienādojuma:

$$a = 0,1388 \frac{d^2}{t_{1/2}}, \quad (21)$$

kur a – termiskā difūzija, m²/s;

d – parauga biezums, m;

$t_{1/2}$ – laiks, kurā tiek sasniegts pusmaksimums, s.

Siltumvadītspējas koeficientu aprēķina pēc vienādojuma:

$$\lambda = a \cdot \rho \cdot c_p, \quad (22)$$

kur λ – siltumvadītspējas koeficients, W/m·K;

a – termiskā difūzija, m²/s;

ρ – parauga blīvums, kg/m³;

c_p – parauga īpatnējais siltums, J/K.

Šī paša testa laikā tika noteikts arī paraugu īpatnējais siltums. Analīzei tika izmantoti plānas kvadrātveida plāksnītes (ar aptuvenām dimensijām 10×10×2 mm), kuras tika pārklātas ar plānu (< 0,1 mm) homogēna grafīta slānīti, lai novērstu siltuma izkliedi. Tā kā šīs (a , λ , c_p) vērtības ir atkarīgas no vides temperatūras, siltumvadītspējas koeficients tikai noteikts temperatūru diapazonā no 20 līdz 600 °C.

Optiskā stereomikroskopija

Stereomikroskopija ir vizuāla paraugu virsmas palielinājuma analīzes metode, kurā tiek izmantota redzamā gaisma. Šī metode ir modificēts optiskās mikroskopijas variants, kurā, aršķirībā no klasiskās mikroskopijas, tiek izmantota no apskatāmā objekta atstarotā nevis objektam caurejošā gaisma. Apskatāmie objekti tiek izgaismoti ar ārēju gaismas avotu, bet attēlu uztver un analizē ar kompleksu lēcu/objektīvu sistēmas palīdzību. Stereomikroskopija ir piemērota izpētei neliela palielinājumā, ļaujot interpretēt paraugu makroskopiskos lielumus – makrostruktūru un poras, virsmas stāvokli, graubu robežvirsmas, plaisas u. c. defektus.

Šajā darbā paraugu virsmas analīze tika veikta izmantojot “Zeiss” stereomikroskopu “*SteREO Discovery.V12*”, aprīkotu ar “ZEN” un “*AxioVision*” vizualizācijas un attēlu apstrādes programmatūrām.

Skenejošā elektronmikroskopija

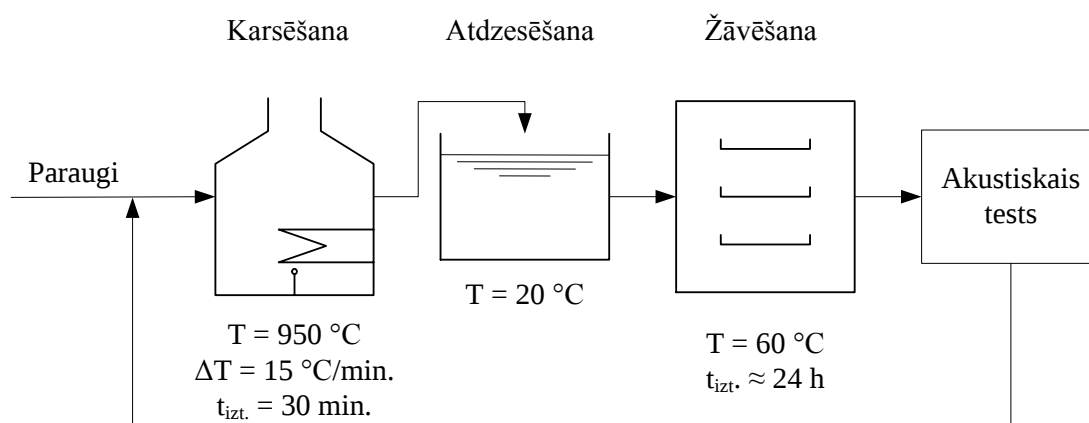
Skenējošā elektronmikroskopija ir elektronmikroskopijas veids, kurā paraugs tiek apstarots ar augstas enerģijas (≥ 5 kW) fokusētu elektronu staru kūli. Elektroni mijiedarbojas ar paraugā esošajiem atomiem, radot dažādus signālus, kas satur informāciju par parauga virsmas topogrāfiju un sastāvu. Elektronu stars tiek ieskenēts rastra skenēšanas modelī, un, lai iegūtu attēlu, staru kūļa atrašanās vieta tiek apvienota ar noteiktā signāla intensitāti, tādējādi tumšo toņu (zemas intensitātes/maza atomskaitļa elementiem vai porām) skaita attiecība pret gaišajiem (augstas enerģijas/lielāka atomskaitļa elementiem) nosaka iegūtā attēla pelēkuma pakāpes gradāciju. Sekundārie elektroni, kurus izstaro atomi, kurus ierosina elektronu stars tiek reģistrēti izmantojot sekundāro elektronu detektoru. Detektējamo sekundāro elektronu skaits, tātad arī signāla intensitāte, cita starpā, ir atkarīga no parauga topogrāfijas.

Šajā darbā paraugi tika pētīti ar augstas izšķirtspējas lauka emisijas (Šotki) zema vakuuma elektronu mikroskopa “FEI Nova NanoSEM 650” un skenējošā elektronu mikroskopa “*Hitachi TableTop Microscope TM3000*” palīdzību.

Atsevišķu paraugu virsmas stāvoklis tika uzlabots izmantojot pulēšanu un ķīmisko kodināšanu pēc sekojošas metodes: tika pagatavots 10 tilp. % HF-ūdens šķīdums, kurā uz 10 sekundēm tika iegremdēti paraugi. Pēc izņemšanas no kodināšanas šķīduma, paraugi tika skaloti ar destilētu ūdeni līdz neitrālai reakcijai. Pēcāk paraugi tika žāvēti laboratorijas žāvskapī 60 °C līdz sausam stāvokli. Kodinot tiek pieņemts, ka kodināšanas šķīdums daļēji šķīdina materiālā esošo stiklveida fāzi, spēcīgāk izdalot paraugu kristālisko fāžu robežvirsmas un struktūru.

Cikliska termiskā trieciena ietekmes noteikšana

Cikliska termiskā trieciena efekts iegūtajiem paraugiem tika noteikts pēc modificētas ASTM C1525 metodes. Taisnstūra paralēlskaldņa formas paraugi ar izmēriem 40×10×4 mm tika uzkaršēti mufelkrāsnī līdz 950 °C, izturēti šajā temperatūrā vismaz 30 min., lai panāktu vienmērīgu temperatūras izlīdzinājumu. Pēc tam, paraugi tika izņemti no krāsns un strauji atdzesēti istabas temperatūras ūdens vannā. Pēc paraugu atdzesēšanas, lai novērstu dzesēšanas ūdens klātbūtni materiālā, tie tika žāvēti līdz sausam stāvoklim apmēram diennakti. Process shematiski ir parādīts 2.2. attēlā.



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

Izžāvētu paraugu stāvokļa izmaiņas tika reģistrētas nosakot to dinamiskā Junga elastības moduļa izmaiņas ar akustiskā impulsa izkliedes metodi. Elastības modulis tika noteikts ar sistēmas “*Buzz-o-Sonic 5.0*” palīdzību, kurā elastības modulis tiek aprēķināts pēc vienādojuma:

$$E = 0,9465 \cdot \frac{\rho \cdot l^4 \cdot f^2 \cdot T}{t^2} \quad (23)$$

kur E – dinamiskais Junga elastības modulis, GPa;

ρ – parauga tilpums (aprēķināts pēc tā dimensijām un masas), kg/m³;

l – parauga garums, m;

f – rezonanses frekvence, Hz;

T – formas faktors, kas atkarīgs no Puasona koeficienta;

t – parauga augstums (biezums), m.

Paraugs tika balstīts uz trīsstūrveida formas poliuretāna švammes gabaliem tā rezonanses punktos, kas atbilst 0,224 l attālumiem no parauga galiem. Akustiskais impulss testējamā parauga vidusdaļā tika ierosināts ar tērauda lodītes, kas iestiprināta polietilēna turētājā, palīdzību. Mikrofons, kas atradās tieši virs testējamā parauga uztvēra radušos skaņas viļņus, kurus nodeva “*Buzz-o-Sonic*” sistēmai, un kura iegūtajam signālam veica Furjē transformāciju un parādīja iegūto rezonanses frekvenču spektru šauru pīķu veidā. Attiecīgais elastības modulis pēc vienādojuma (23) tika aprēķināts pie visintensīvākās rezonanses frekvences spektrā. Visi aprēķini tika veikti, pieņemot, ka Puasona koeficients materiālam ir 0,3. Paralēli tika testēti divi paraugi no katra sastāva.

Mērījumu rezultātu statistiskā analīze

Visiem mērījumiem, kuros tika testēti vairāk kā viens paralēls paraugs (keramiskās un mehāniskās īpašības) mērījumu kļūdas vērtības tika noteiktas ar *Microsoft Excel* programmas statistiskās analīzes funkcijas “STDEV” palīdzību. Iegūtās vērtības ir 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

Kā redzams no izejas maisījumu sastāvu datiem (2.2. tabula, 41. lpp) porainās kordierīta keramikas izstrādei izmantoti divi pamatsastāvi A5 un N5, kuri atšķiras no tradicionāli pielietotiem sastāviem kordierīta sintēzei galvenokārt ar viegli kūstošo divu veidu illītu mālu klātiem (Latvijas Apriķu un Nīcgales atradņu māli). Šie māli ir raksturojami ar visai līdzīgu ķīmisko sastāvu – to divu galveno komponentu SiO_2 un Al_2O_3 masas attiecība sastāviem ir robežās no 3,25–3,10, kā arī tiem ir relatīvi augsts Fe_2O_3 saturs – ap 6,0–6,3 %. Galvenā šo mālu atšķirība ir saistāma ar to mineralogisko frakciju sastāvu. Kā vieniem tā otriem mālu minerālu frakcija ir pārstāvēta ar illītiem ar 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 % [106]. Jāatzīmē arī atšķirīgā putekļainās frakcijas klātie, ko galvenokārt pārstāv karbonātus saturoši minerāli – Apriķu mālos vidēji tā tiek vērtēta ap 11,7 %, bet Nīcgales ap 22,0 %. Kopumā mālu klātie poru keramikas izejas maisījumos, īpaši – mālaino minerālu frakcija, galvenokārt saistīta ar šķidrās fāzes veidošanās apdedzināšanas procesā, kas ir saņemšanas procesu veicinošs faktors. Tam ir arī dominējoša nozīme paredzamo fāžu (galvenokārt amorfās un gāzveida) veidošanās 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.

Sagatavoto pamatsastāvu A5 un N5 homogenizētie maisījumi ir raksturoti ar daļiņu dispersitāti – daļiņu sadalījumu pēc 2 stundu malšanas planetārajās dzirnavās (lāzera granulometrija), kā arī pielietojot slāpekļa adsorbcijas analīzi (aprēķini pēc BET metodes), nosakot īpatnējās virsmas laukumu iegūtajiem pamatizejvielu pulveru maisījumam. Savukārt, maisījumu pārvērtības temperatūru intervālā no 20 °C līdz 1350 °C ir raksturotas ar diferenciāli termisko un termogravimetrijas analīzi.

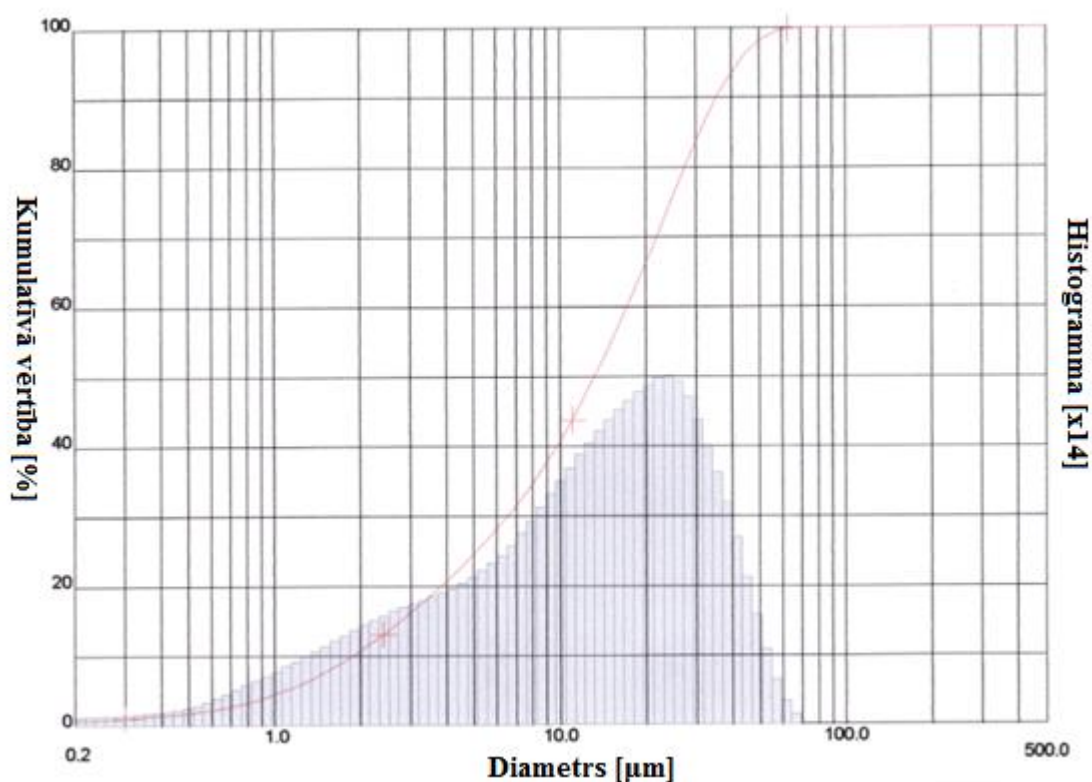
Lāzera granulometrija

Malto izejvielu daļiņu sadalījuma raksturojums, kas iegūts ar lāzera granulometrijas metodes palīdzību redzami 3.1.–3.3. attēlos. Lāzera granulometrija sniedz statistiski pilnīgu un tiešu informāciju par daļiņu izmēru sadalījumu maisījumos. Kā redzams 3.1. attēla histogrammā, pēc 20 stundu malšanas Bāles smilšu izejvielā vidējais daļiņu izmērs (mediāna) ir 14,0 μm, apakšējā kvartile (25 %) – 5,5 μm, augšējā kvartile (75 %) – 25,5 μm, un starpkvartiļu diapazons – 20,0 μm.

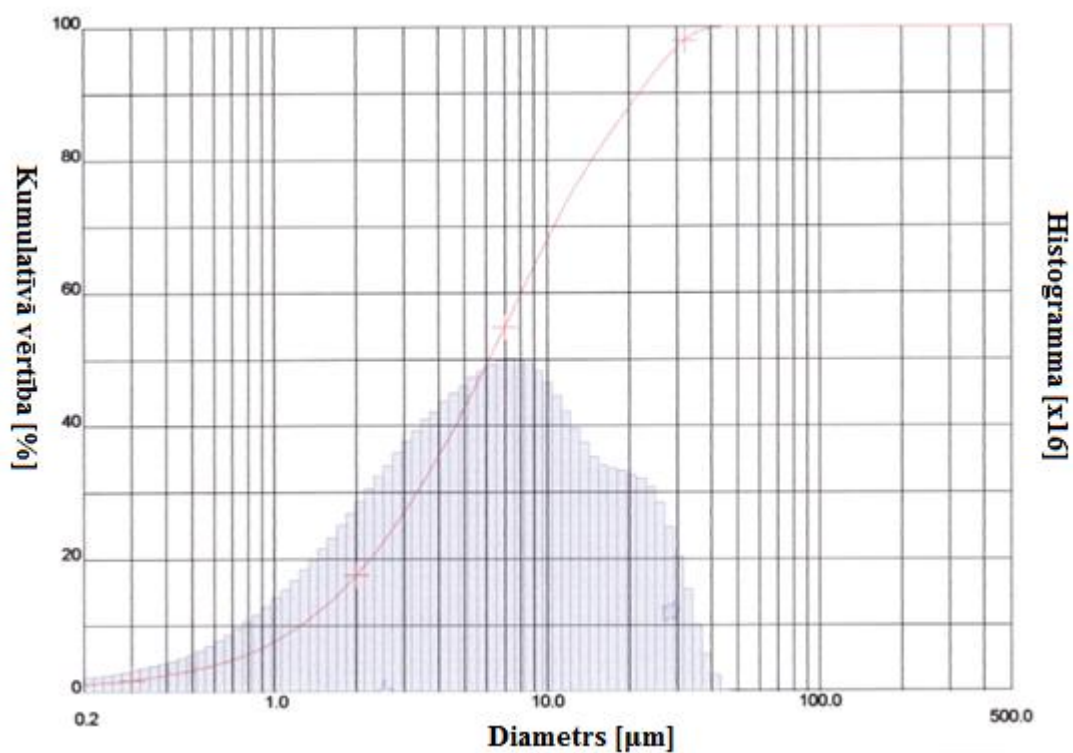
Savukārt, nemaltu Nīcgales mālu lāzera granulometrijas histogramma redzama 3.2. attēlā. No šīs diagrammas atrodams, ka daļiņu vidējais (mediānas) izmērs Nīcgales mālos ir 6,0 μm, apakšējā kvartile – 2,9 μm, augšējā kvartile – 11,0 μm, un starpkvartiļu diapazons – 8,1 μm.

Pēc malšanas iegūtā sastāva ar Nīcgales mālu piedevu (N5) lāzera granulometrijas analīzes dati redzami 3.3. attēlā. Kā redzams, vidējais daļiņu izmērs (mediāna) šajā sastāvā ir,

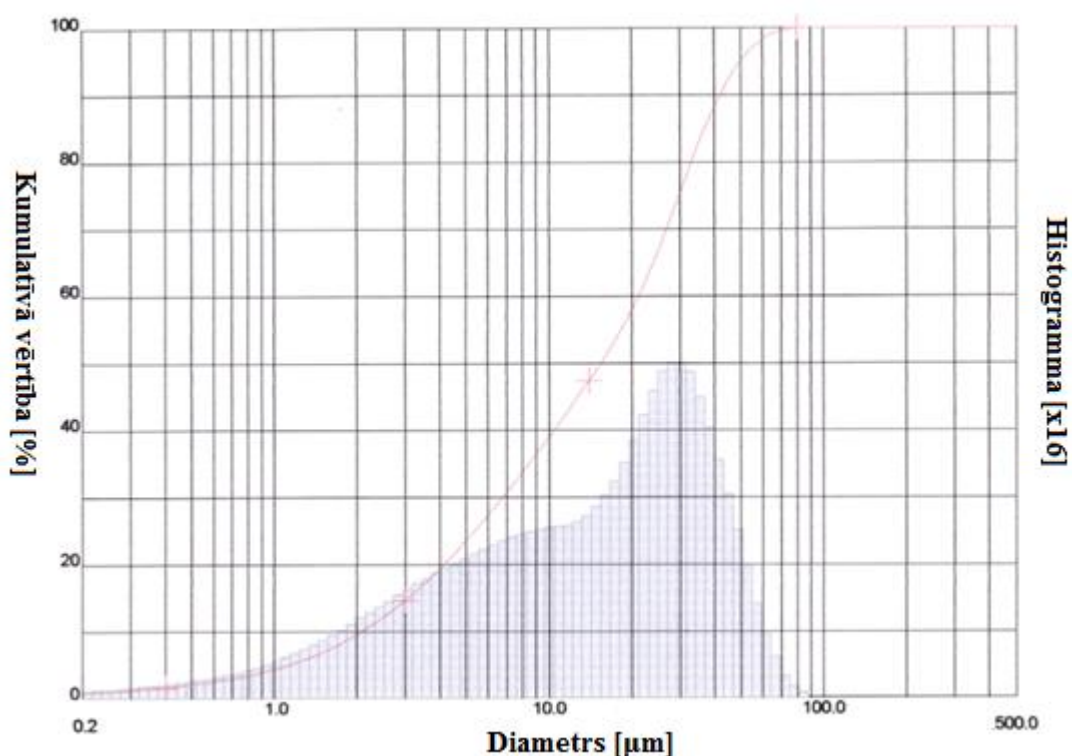
aptuveni, 16,3 μm , apakšējā kvartile – 5,5 μm , augšējā kvartile – 30,0 μm , starpkvartiļu diapazons – 24,5 μm .



3.1. att. 20 stundas maltu Bāles smilšu daļiņu sadalījums (lāzera granulometrija).



3.2. att. Nīcgales māla daļiņu sadalījums (lāzera granulometrija).



3.3. att. Sastāva ar Nīcgales māla (N5) izejvielu daļiņu sadalījums (lāzera granulometrija) pēc 2 stundu malšanas planetārajās dzirnavās

Kā redzams no lāzera granulometrijas datiem (3.3. attēls), izejvielu maisījuma daļiņu sadalījuma pamatsastāvā N5 (līdzīga līkne ir arī pamatsastāva A5 gadījumā), vidējais daļiņu izmērs māliem ir aptuveni, 5,0 μm , bet sagatavoto pamatsastāvu daļiņu izmērs – 15,8 μm . Līdz ar to, malšanas rezultātā, vidējais daļiņu izmērs sastāvam N5 (3.2. attēls) ir palielinājies, aptuveni, 1,6 reizes attiecībā pret mālu daļiņu izmēriem, bet praktiski neizmainījies attiecībā pret Bāles smilšu izejvielu (3.1. attēls). Līdz ar to var secināt, ka izejas sastāvu dispersitāti pamatā nosaka rupjākās izejvielas smalkuma pakāpe. Sastāvos ar Apriķu māla piedevu, daļiņu izmēra sadalījums ir līdzīgs, mediānais daļiņu izmērs nemaltiem Apriķu māliem ir, aptuveni, 5,0 μm , bet izejas sastāvu daļiņu izmērs – 15,8 μm .

Slāpekļa adsorbcijas analīze

Ar slāpekļa adsorbcijas analīzes metodi noteiktais īpatnējais virsmas laukums izejvielām attēlots 3.1. tabulā, bet malto sastāvu (A5, N5 un K0) redzami 3.2. tabulā. Īpatnējais virsmas laukums pietiekoši labi raksturo maisījumu daļiņu dispersitātes pirms un pēc malšanas procesa.

3.1. tabula

Izmantoto izejvielu īpatnējās virsmas laukums (S , m^2/g)

Izejviela:	MgCO_3	$\text{Al}(\text{OH})_3$	Kvarca smiltis	Nīcgales māls	Apriķu māls
S , m^2/g	$29,4 \pm 0,1$	$24,7 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,1$	$24,3 \pm 0,1$	$43,6 \pm 0,1$

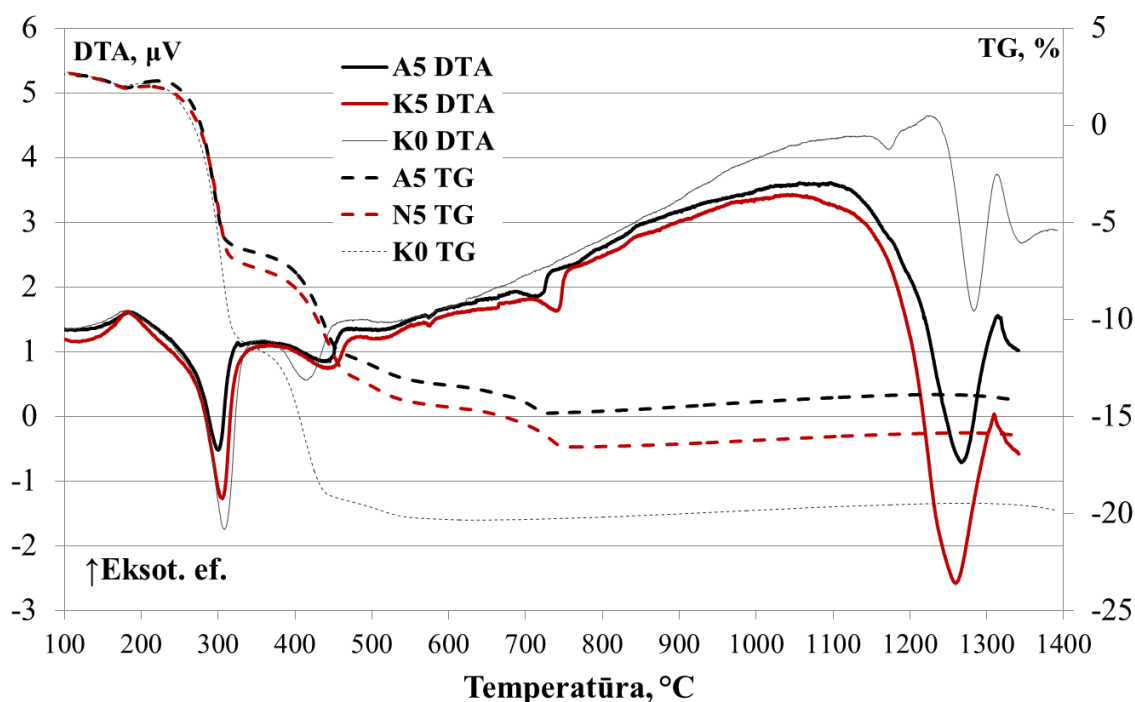
Sagatavoto izejas maisījumu A5 un N5, kā arī K0 īpatnējās virsmas laukums (S , m^2/g)

Izejas maisījums	A5	N5	K0
S , m^2/g	$3,4 \pm 0,1$	$3,5 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,1$

Kā redzams 3.1. un 3.2. tabulās, 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 $3,4 \pm 0,1 \text{ m}^2/\text{g}$ sastāviem ar mālu piedevu (A5 un N5), bet kontrolparaugam K0 līdz $1,6 \text{ m}^2/\text{g}$.

3.2. Diferenciāli termiskā analīze un termogravimetrija

Diferenciāli termiskās analīzes rezultāti sastāvu paraugiem N5, A5 un K0 parādīti 3.4. 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 $\text{Al}(\text{OH})_3$ (gibsiņa 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 [107]. Jāatzīmē, ka karbonātu sadalīšanās efekti tiem raksturīgajā temperatūru diapazonā ap $800\text{--}900^\circ\text{C}$ nevienā no sastāviem nav novēroti.



3.4. att. Diferenciāli termiskā (DTA) un termogravimetriskā (TG) analīze 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 mikoeitaktikai, 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, bet 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.

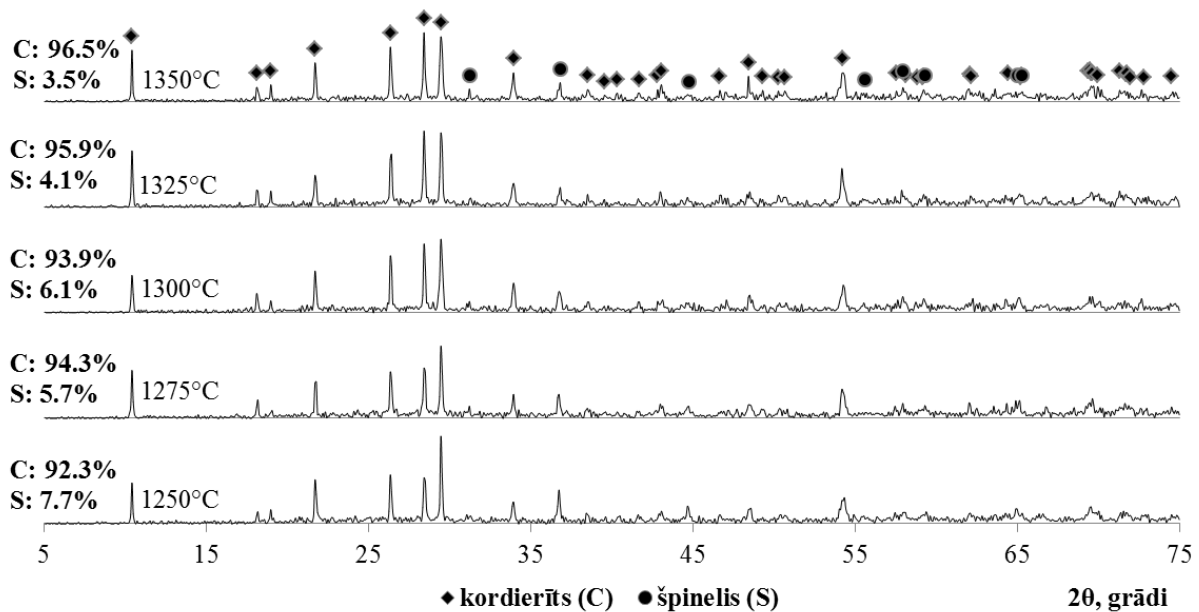
3.3. Rentgenfāžu analīzes rezultāti

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 temperatūru diapazonā 1250–1350 °C ik pa 25 °C. Kā liecina 3.5. un 3.6. attēlos redzamie dati, visi apdedzinātie paraugi ir izteikti kristāliski, un kā galvenā kristāliskā fāze, tajā skaitā arī paraugā K0, ir konstatēts kordierīts. Kā sekundāra fāzes visos sastāvos ir konstatēts špinelis. Zemākās temperatūrās (1200 °C, nav uzrādīts) konstatētās fāzes – korunds, kvarcs, anortīts, sapfīrīns temperatūrās, kas 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.

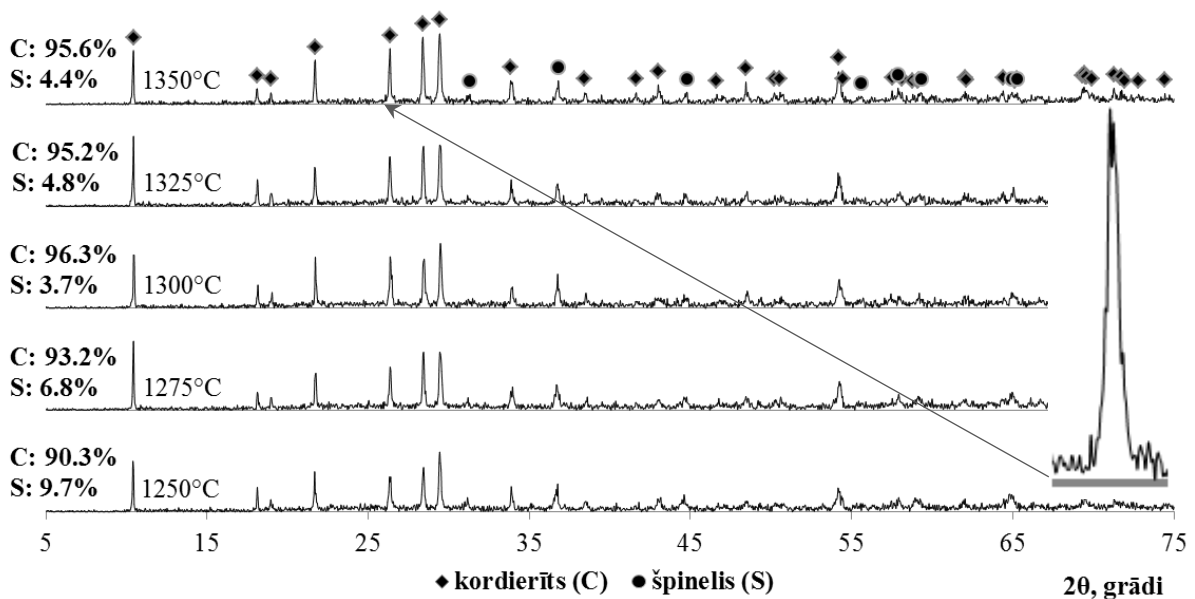
Lai arī amorfās fāzes sastāvs ar rentgendifrakcijas palīdzību nav nosakāms, ir izvirzāma hipotēze, ka šī fāze daļēji veidota no K-Na-Ca-Fe savienojumiem ar kordierītā nesaistīto SiO_2 (un, iespējams, daļēji arī Al_2O_3), jo šo elementu klātbūtne kristālisku fāžu veidā nav konstatēta. Tiesa, Fe^{2+} spēj daļēji aizvietot Mg^{2+} 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:





3.5. att. Rentgenfāžu analīzes rezultāti sastāvam N5 pēc apdedzināšanas 1250–1350 °C diapazonā.



3.6. att. Rentgenfāžu analīzes rezultāti sastāvam A5 pēc apdedzināšanas 1250–1350 °C diapazonā. Izcēlums – 29–30 ° refleksa palielinājums.

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. Rietvelda 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 (3.6. attēls).

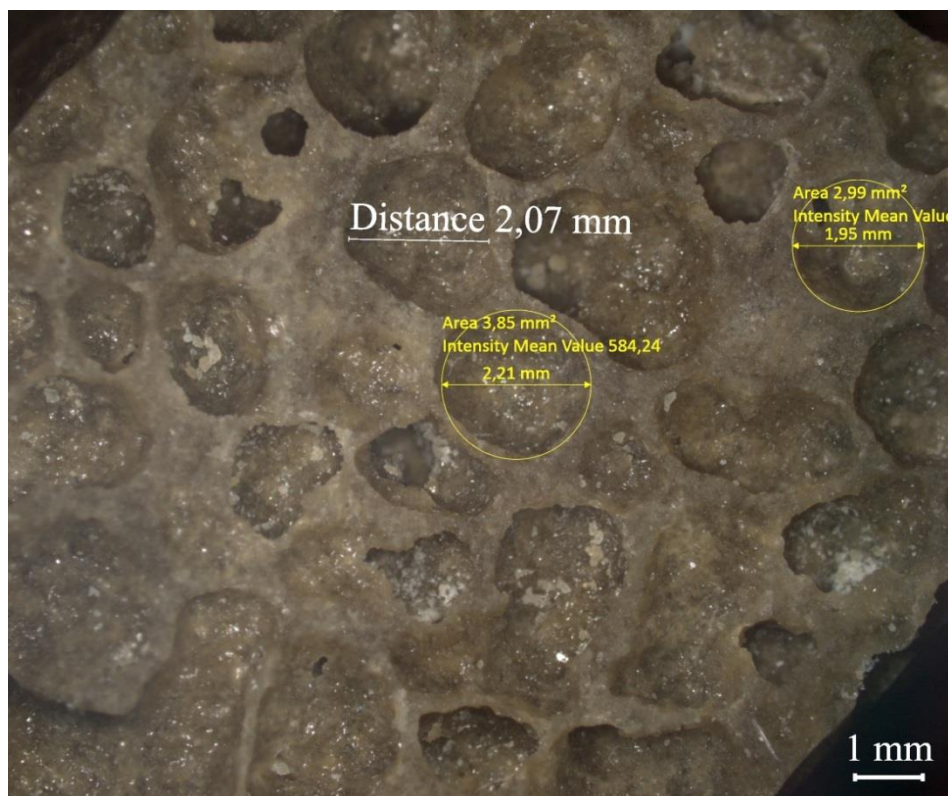
3.4. Virsmas struktūranalīze

Stereomikroskopija

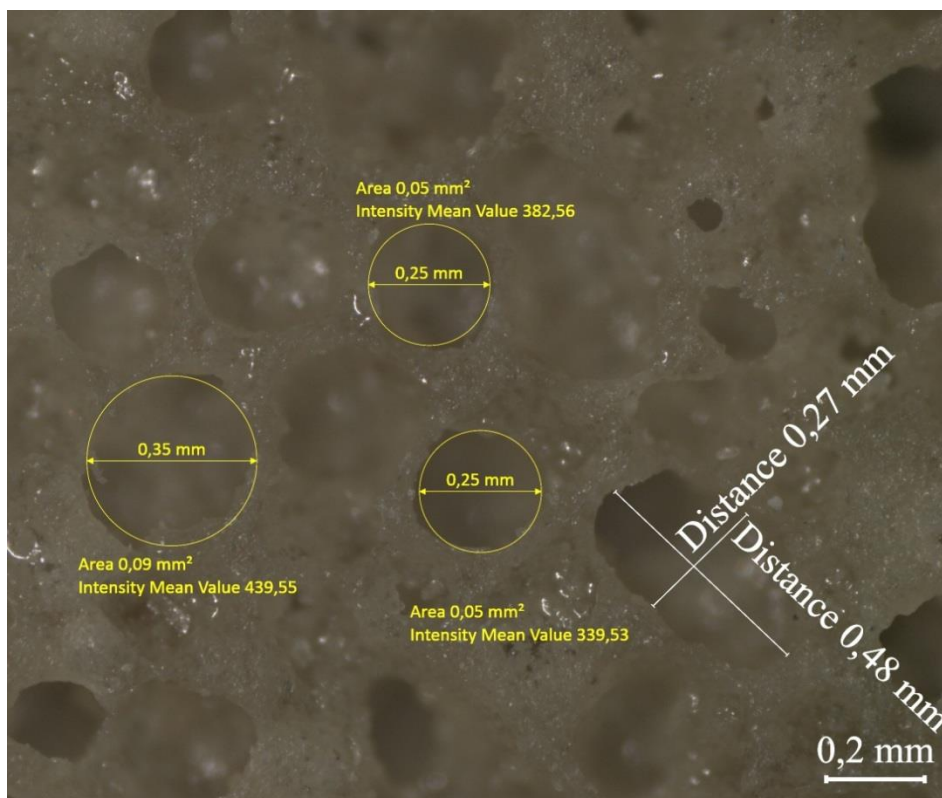
Izsmelīgu informāciju par paraugu makroskopisko poru/materiāla struktūru sniedz stereomikroskopija; 3.7.–3.10. attēlos redzama paraugu, kas apdedzināti 1300 °C šķērs griezumu fotoattēli, kas uzņemti ar stereomikroskopa palīdzību.

Attēlos redzams, ka paraugi raksturojami kā pārsvarā slēgtu poru sistēmas. Atsevišķi poru struktūra ir ierobežoti caurejoša, uz ko norāda atvērumi atsevišķu poru iekšējā virsmā. Šīs atveres ir pietiekoši lielas, lai caur tām pietiekami brīvi, bet ierobežotā apjomā spētu pārvietoties mazmolekulāri savienojumi, piemēram, ūdens, kā rezultātā visiem paraugiem ir konstatēta ievērojama ūdens uzsūce (skat. 3.5 apakšnodaļu).

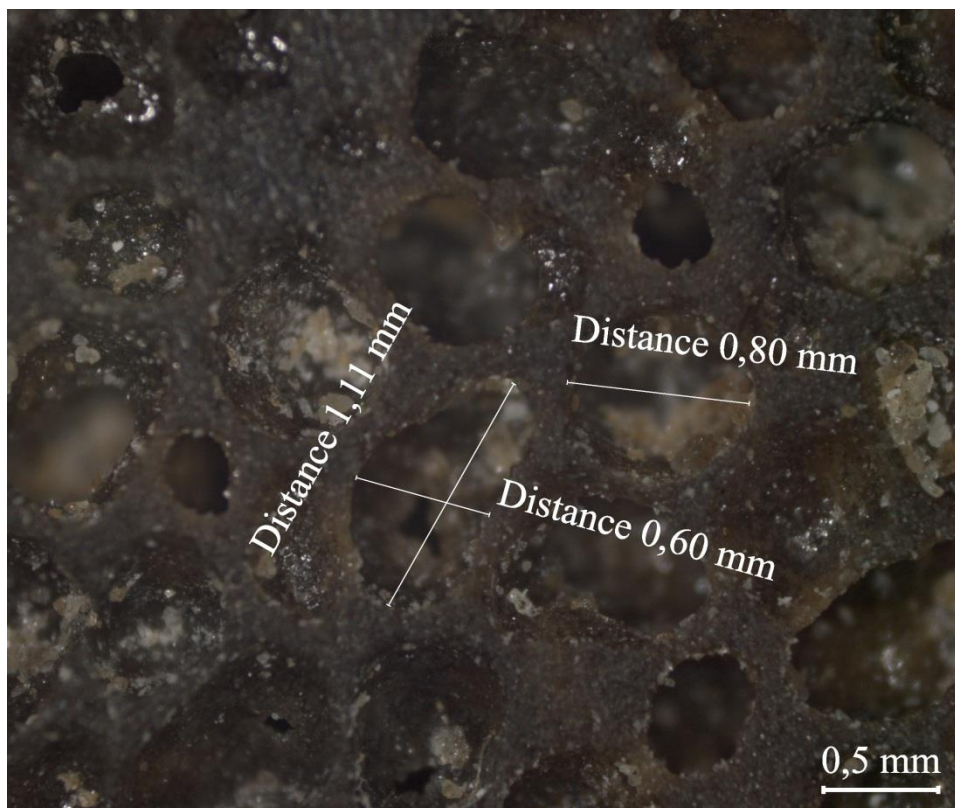
Poru diametra mērījumi norāda, ka paraugu poru izmēri nav vienādi un ir stipri atkarīgi gan no kompozīcijas, gan apdedzināšanas temperatūras. Paraugi, kas apdedzināti augstākā temperatūrā (3.7., 3.9. attēls) ir ar salīdzinoši lielākām porām, vidēji ap 2 mm, bet paraugi, kas apdedzināti zemākā temperatūrā (3.8., 3.10. attēls) ir ar mazākām, vairāk noslēgtām porām, vidēji <0.5 mm. Atzīmes fotoattēlos sniedz aptuvenu priekšstatu par parauga poru efektīvo diametru.



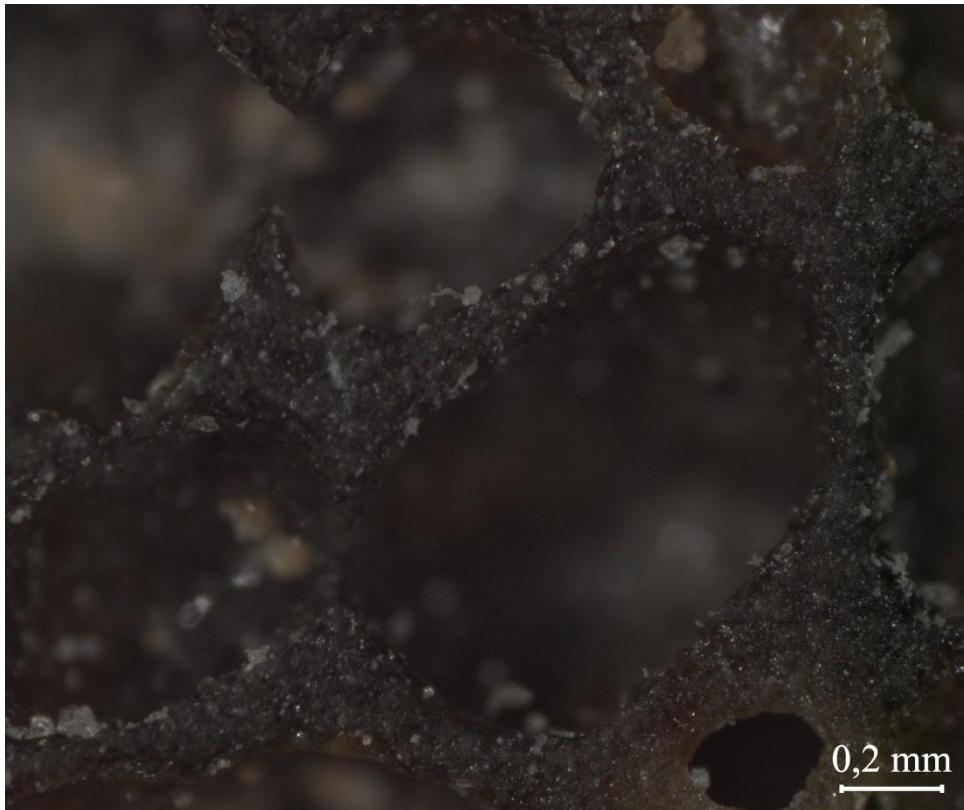
3.7. att. Parauga N5 1300 šķērs griezuma stereomikroskopa fotoattēls 10× palielinājumā.



3.8. att. Parauga N5 1250 šķēsgriezuma stereomikroskopa fotoattēls 50× palielinājumā.



3.9. att. Parauga A5 1250 šķēsgriezuma stereomikroskopa fotoattēls 30× palielinājumā.



3.10. att. Parauga A5 1250 šķērsgriezuma stereomikroskopa fotoattēls 50× palielinājumā.

Pēc stereomikroskopijas datu apkopošanas, vidēji novērtētais paraugu A5 1250 poru diametrs ir ap 0,6–1,0 mm; augstākā temperatūrā (1300 °C) iegūto paraugu poru diametrs pieaug līdz 2,0–2,2 mm, kas liecina par krasu fizikāli ķīmisko procesu norisi tieši šajā temperatūru diapazonā. Līdzīgā kārtā paraugu N5 1250 °C iegūto paraugu vidējais poru diametrs ir 0,5–0,8 mm, bet paraugu, kas iegūti 1300 °C – 1,9–2,1 mm. Augstākās temperatūrās iegūto paraugu vidējais poru diametrs paliek praktiski nemainīgs, caurmērā svārstoties $2,0 \pm 0,2$ mm robežās.

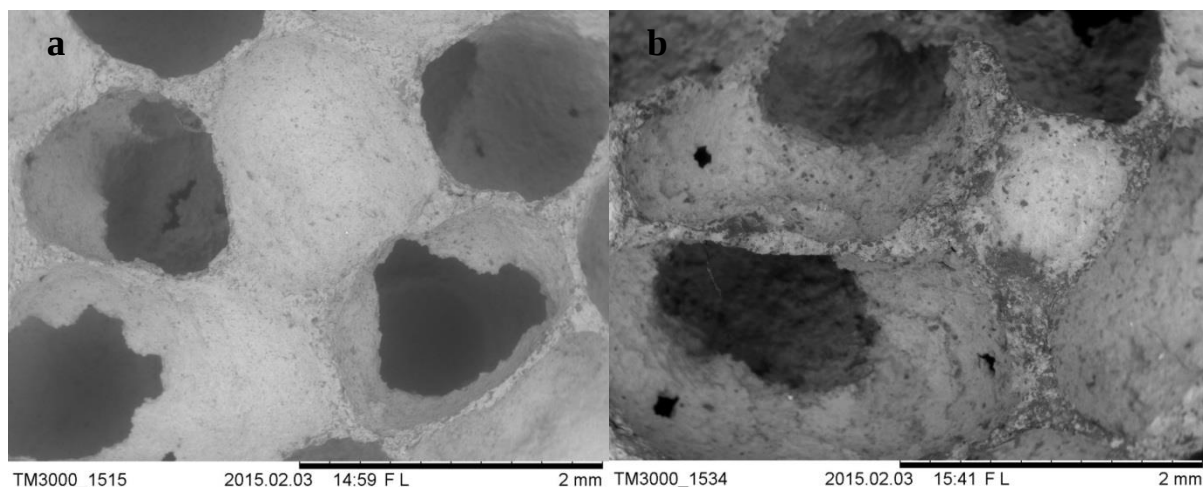
Papildus poru tipam un izmēram, stereomikroskopa attēlos novērots, ka paraugu sienīņas, attiecībā pret poru izmēriem, ir plānas, turklāt ievērojamā apjomā izklātas ar stiklveidīgas masas sakopojumiem individuālu agregātu veidā, gan augstākās, gan zemākās temperatūrās iegūtiem paraugiem.

Skenējošā elektronmikroskopija

Alternatīvu priekšstatu un informāciju par paraugu mikrostruktūru sniedz skenējošās elektronmikroskopijas (SEM) attēli. Plaša palielinājumu diapazona attēlu iegūšanai tika izmantotas divas SEM iekārtas: *Hitachi TM3000* (palielinājumi no 20–2000 reizēm) un *FEI Nova NanoSEM* (palielinājumam līdz 20 000 reizēm). Paraugu sienīņu struktūranalīzes nolūkam paraugi tika iepriekš apstrādāti kā tas ir aprakstīts 2.4 nodaļā.

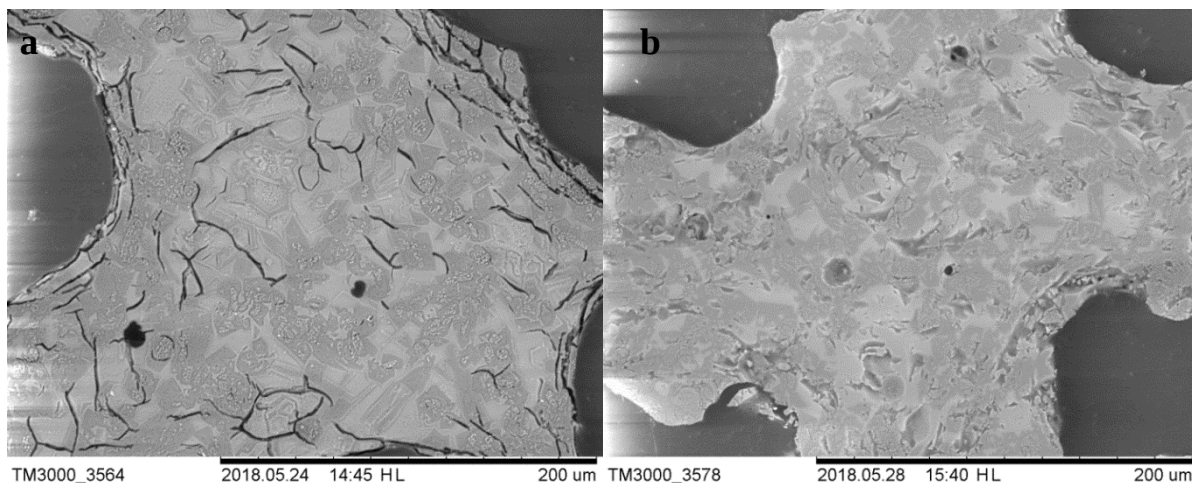
3.11. attēlā redzama neapstrādāta parauga A5 1300 šķērsgrizuma makrostruktūra, kas ir salīdzināma ar attēliem, kas iegūti ar stereomikroskopa palīdzību. Attēla redzams, ka paraugs

raksturojams ar liela izmēra (1,5–2,0 mm) porām, kuras savstarpēji atdalītas ar salīdzinoši šaurām (<0,1 mm) materiāla sienīnām.



3.11. att. Neapstrādātu paraugu N5 1300 (a) un A5 1300 (b) šķērs griezuma 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.

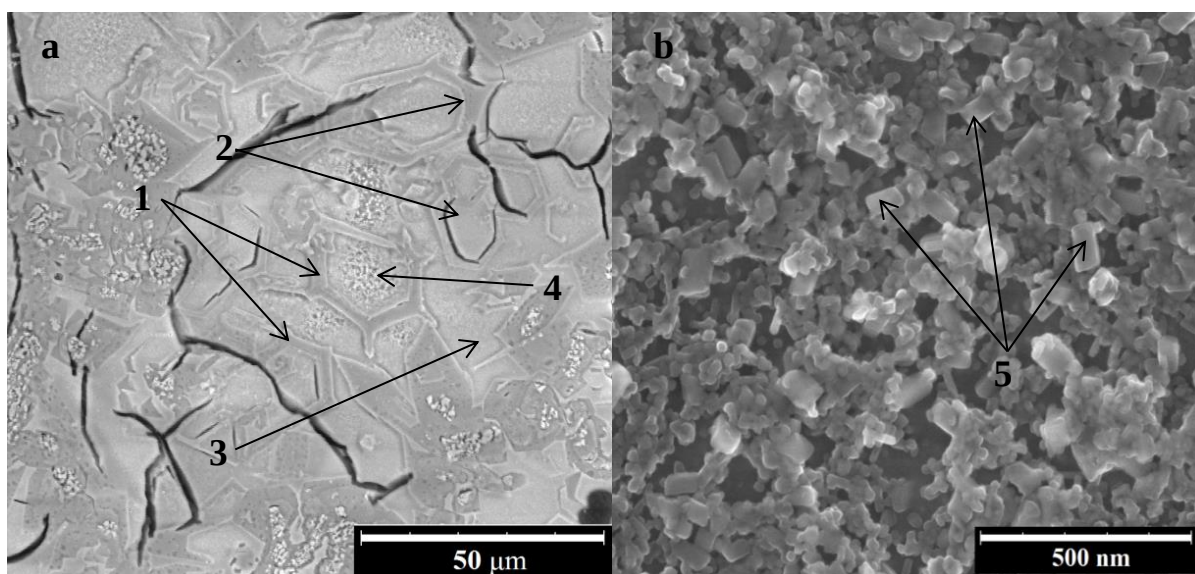


3.12. att. Paraugu A5 1275 (a, apstrādāta virsma) N5 1275 (b, neapstrādāta virsma) vizuālās atšķirības pie 500× palielinājuma. Tumšākie apgabali – kristāliskā fāze, gaišākie – stiklveida.

Detalizētāku materiāla sienīņu struktūras ainu iegūst pulējot un ķīmiski kodinot paraugus (skat. 2.2 nodaļu). 3.12. attēlā redzama paraugi A5 1275 (kodinātas) un N5 1275 (nekodinātas) pulētas virsmas struktūra. Bez kodināšanas (3.12.b attēls) 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, kura šo elementu savienojumus, visticamāk, satur ievērojami lielākā daudzumā). Papildus toņu atšķirībai par to, ka tumšākie apgabali materiāla sieniņās ir kristāliskā fāze norāda arī šīs daļas taisnās, asšķautņainās formas, kas īpaši labi redzamas 3.12.a attēlā. Tāpat šajā paraugā jāpievērš uzmanība tipiski izteiktajiem heksagonālas formas kristāliem, kuru “tukšo” centrālo daļu ieskauj plāns stiklveida fāzes slānis un sīkkristālisku agregātu saliņas.

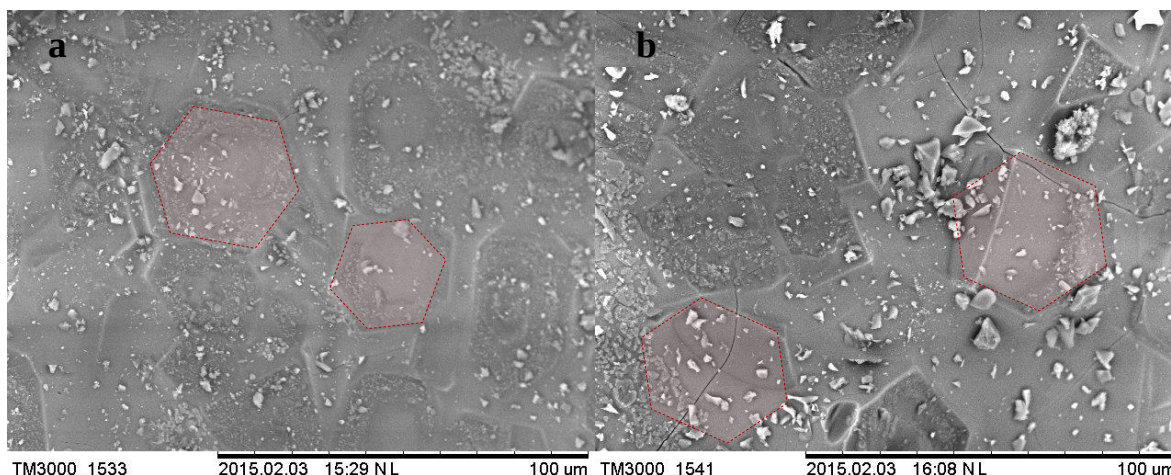
Apskatot šo paraugu lielākā palielinājumā (3.13. attēls) skaidri redzams, ka heksagonālās formas kristālu iekšējo daļu ieskaujošo slāni degradējusi kodināšana, kas tieši norāda uz šī reģiona stiklveida dabu. Lielākā palielinājumā apskatot centrālo daļu (3.13.b attēls), redzams, ka sīkkristāliskie agregāti ir veidoti no mikroprizmatiskiem, cieši nesaistītiem kristāliem. Ņemot vērā literatūras datus par α - un β -kordierīta kristāliskajām struktūrām, jāsecina, ka relatīvi lielie, bet centrāli “tukšie”, kristalogrāfiski “pareizas” formas heksagonālie kristāli materiāla sieniņās 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.



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

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 panākts netika, un iespējams praktiski nav sasniedzams kordierīta termiskās sadalīšanās punkta tuvuma dēļ.

Līdzīga aina tai, kas redzama 3.13. attēla, ir arī paraugiem, kas iegūti augstākās temperatūrās (3.14. attēls). Arī šajā gadījumā novērojami līdz galam neaizpildītu heksagonālu kristalītu klātbūtne un ievērojams stiklveida (viskozās) fāzes saturs. Jāpiebilst, ka šajos attēlos redzami α -kordierīta (heksagonālie) kristalīti biežāk nekā zemāku temperatūru paraugos, redzami deformētu (izstieptu/saplacinātu) formu veida, 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).



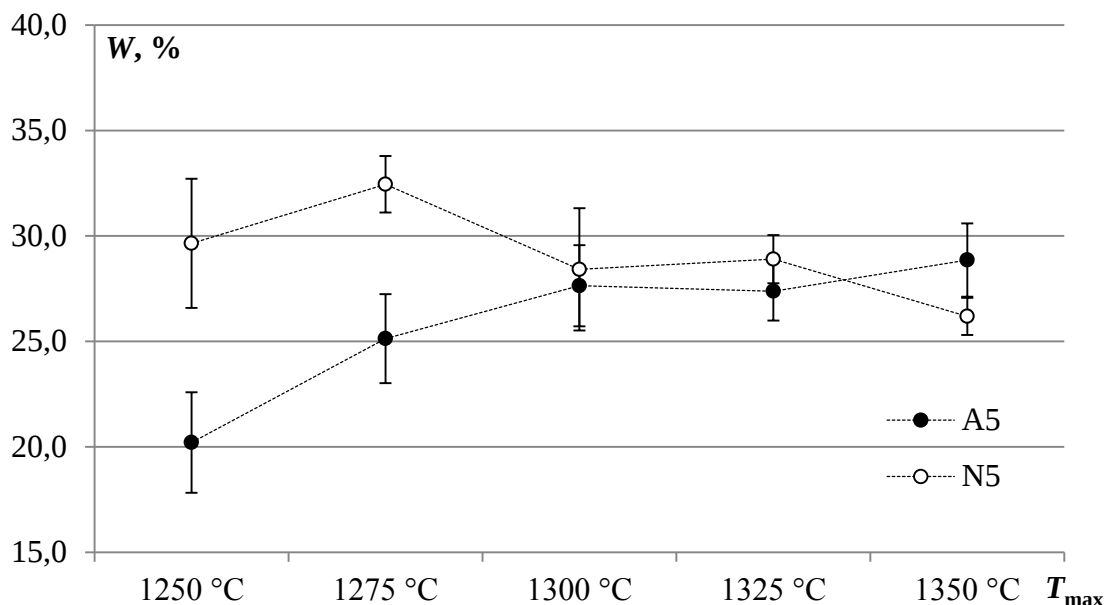
3.14. att. Paraugu A5 1300 (a) un N5 1300 (b) neapstrādātas virsmas sienīņu struktūra, $1000\times$ palielinājumā. Attēlos novērojama heksagonālu apgabalu (α -kordierīta) klātbūtne ievilkta ar sarkanu kontūru.

3.5. Keramiskā materiāla poru struktūra

Lai aprakstītu iegūto paraugu poru struktūru tika izmantotas dažādas metodes, kura katra par sevi parāda atsevišķu materiāla iekšējās uzbūves aspektu. Tā piemēram, hidrostatiskā svēršanas rezultātā tiek iegūta informācija, kas apraksta gāzveida fāzes īpatsvaru pār cietfāzes daļu, ko dažkārt mēdz saukt arī par šķietamo porainību, kā arī tilpummasu – parauga aizņemtā tilpuma daļu attiecībā pret tā kopējo masu. Tādējādi, hidrostatiskās svēršanas dati neparāda slēgto/atvērto poru daudzumu, nedz arī tā reālo (īsto) blīvumu, taču sniedz relatīvu priekšstatu par materiāla stāvokli, t.i., tā “vieglumu”/”smagumu”, šķidrumu (un gāzu) sorbcijas/izolācijas spēju u.c. Turpretim, dzīvsudraba porozimetrijas dati raksturo tās materiāla poras, kurās spēj aizpildīt dzīvsudrabs. Rezultātā slēgtās, vai arī tās poras, kuras ir pārāk mazas, lai dzīvsudrabs tām caurspiestos tiek atdalītas no atvērtajām, līdz ar to šie dati pietiekami labi raksturo tikai atvērto porainību (porām diapazonā no 6 nm līdz $1000\text{ }\mu\text{m}$ diametrā). Līdzīgi arī ar slāpekļa adsorbcijas metodes datiem, tikai šajā gadījumā apskatāmais poru diapazons ir daudz mazāks, vien $3\text{--}300\text{ nm}$.

Hidrostatiskā svēršana

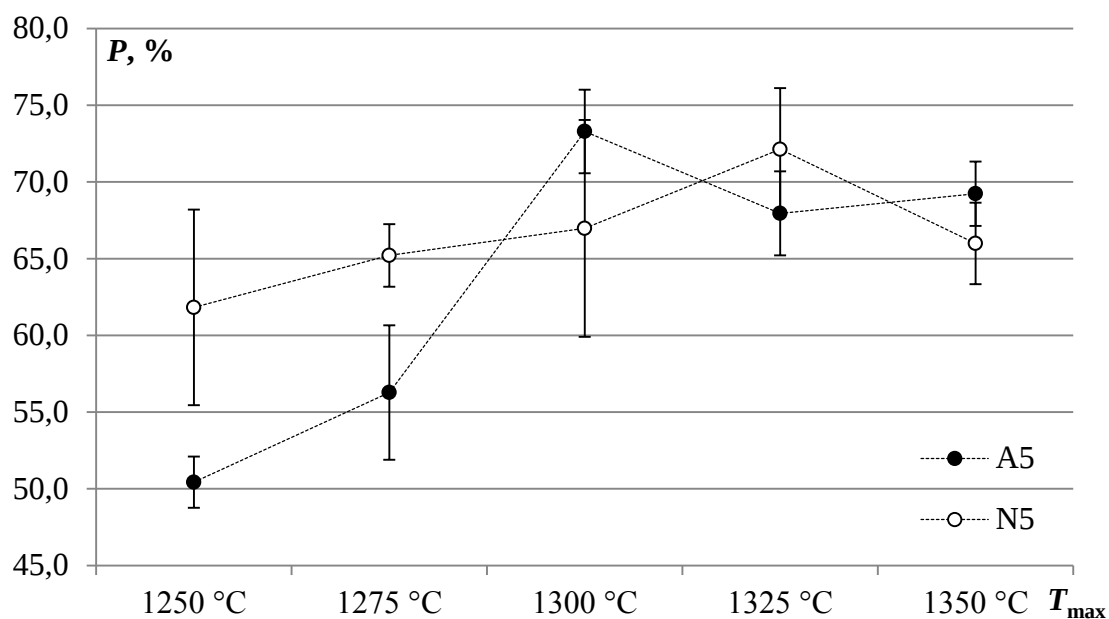
Paraugu ūdens uzsūces dati, kas iegūti atbilstoši 2.2. nodaļā aprakstītajai metodikai un izmantojot (10) formulu, redzami 3.15. attēlā. Kā redzams, visi iegūtie paraugi ir ar labām ūdens uzsūces spējām (18–33 %), kas norāda uz ievērojamu atvērto poru daļas klātbūtni.



3.15. att. Sastāvu A5 (●) un N5 (○) paraugu ūdens uzsūce (W) atkarība no maksimālās apdedzināšanas temperatūras ($T_{\max}$).

Īpatnēji, ka ūdens uzsūces tendence starp sastāviem, paaugstinot apdedzināšanas temperatūru, ievērojami atšķiras, t.i., sastāva A5 paraugiem, paaugstinot apdedzināšanas temperatūru, ūdens uzsūce, ņemot vērā šķietamās porainības rezultātus (3.16. attēls) likumsakarīgi pieaug, bet sastāva N5 paraugiem – samazinās. Atšķirība būtu skaidrojama ar dažāda veida poru veidošanos abos paraugos – sastāva A5 paraugiem, paaugstinot apdedzināšanas temperatūru, palielinās atvērto poru īpatsvars, bet sastāva N5 paraugiem – slēgto poru īpatsvars. Iemesls dažāda rakstura poru veidošanai atkarībā no maksimālās apdedzināšanas temperatūras būtu skaidrojama ar dažādas viskozitātes šķidro fāžu veidošanos eitaktiskajos punktos (jo izejas maisījumiem, kaut nedaudz bet ķīmiskais un granulometriskais sastāvs atšķiras), kas apdedzināšanas procesa laikā ietekmē gāzu difūzijas procesu (parciālo spiedienu, difūzijas ātrumu, u.c), un līdz ar to – poru struktūru gala materiālā.

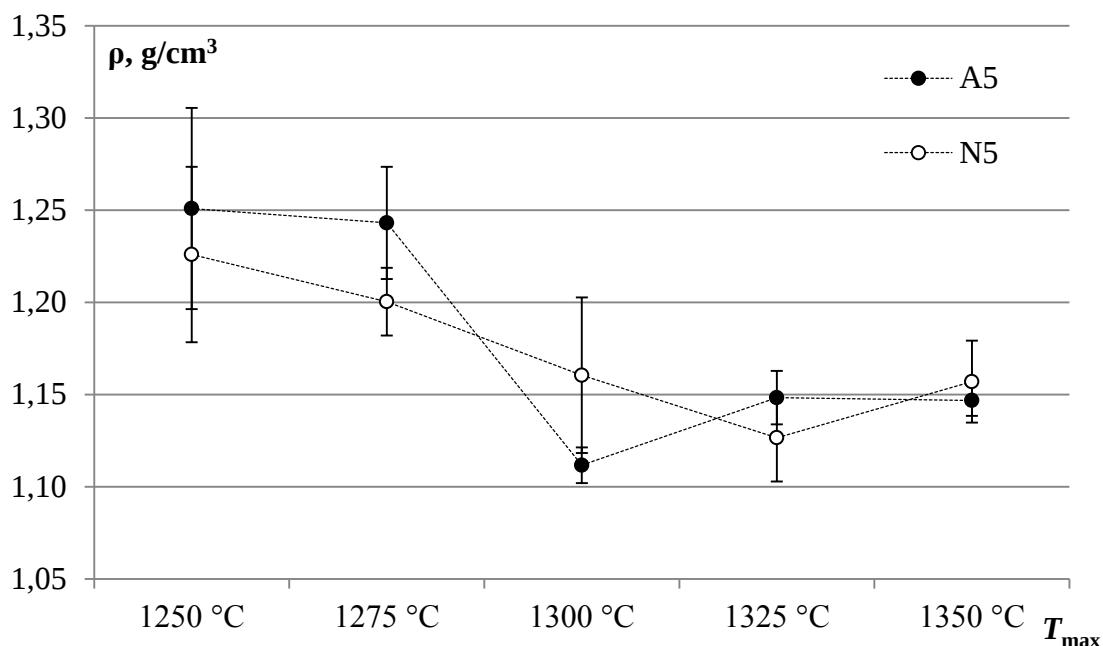
Aprēķinot paraugu šķietamo porainību pēc (11) formulas, redzams (3.16. attēls), ka paraugi ir augstu kopējo poru tilpuma daļu, vispārīgi – robežās no 50–75 % procentdaļām. Novērots arī, ka paraugu šķietamā porainības vērtības ir stipri vien atkarīga no maksimālās apdedzināšanas temperatūras, turklāt uzskatāmi redzams, ka poru veidošanās process ir nelineārs attiecībā pret maksimālo apdedzināšanas temperatūru.



3.16. att. Sastāvu A5 (●) un N5 (○) paraugu šķietamā porainība (P) atkarība no maksimālās apdedzināšanas temperatūras ($T_{\max}$).

Raksturīgi, ka paaugstinot apdedzināšanas temperatūru, paraugu šķietamā porainība palielinās, līdz sasniedz noteiktu maksimālo vērtību, pēc kuras turpmāka temperatūras paaugstināšana izsauc pretēju parādību – šķietamā porainība nedaudz samazinās. Sastāva A5 maksimālā šķietamā porainība ($\approx 73,3 \pm 2,7$ %) tiek sasniegta paraugu apdedzinot 1300 °C temperatūrā, savukārt sastāva N5 maksimālā šķietamā porainība ($\approx 72,1 \pm 4,0$ %), apdedzinot 1325 °C temperatūrā.

3.17. attēlā apkopoti dati (iegūti izmantojot (12) formulu) par paraugu īpatnējo blīvumu jeb tilpummasu (ρ), kas raksturo parauga relatīvo blīvumu attiecībā pret svēršanas vidi, t.i., ūdeni. Visu paraugu tilpummasas ir 1,1–1,3 g/cm³ robežās, kas tos padara vien nedaudz blīvākus par ūdeni. Šādai paraugu tilpummasai ir priekšrocības, ja vienlaikus jānodrošina, lai materiāls būtu pietiekami smags un neuzpeldētu uz ūdens (rezervuāra) virsmas (t.i., spētu patstāvīgi pārvarēt ūdens hidrostatisko spiedienu), un pietiekami viegls konstruktīvajām vajadzībām. 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 ($1,11 \pm 0,01$ g/cm³) uzrāda paraugs no A5 sastāva, kuram apgriezti proporcionāli šķietamās porainības datiem tilpummasa strauji samazinās, to apdedzinot 1300 °C temperatūrā. Pēcāk tilpummasa vērtības A5 paraugiem atkal nedaudz palielinās, un, kļūdu robežās, ir salīdzināmas ar N5 tilpummasas vērtībām. Arī sastāva N5 paraugi uzrāda vienmērīgu tilpummasas samazināšanos apdedzināšanas temperatūras pieaugšanas virzienā, savu zemāko vērtību ($1,13 \pm 0,02$ g/cm³) sasniedzot pie 1325 °C apdedzināšanas temperatūras. Kontroles parauga K0 ūdens uzsūce ir tikai 1,30 %, un blīvums, attiecīgi, 2,30 g/cm³.

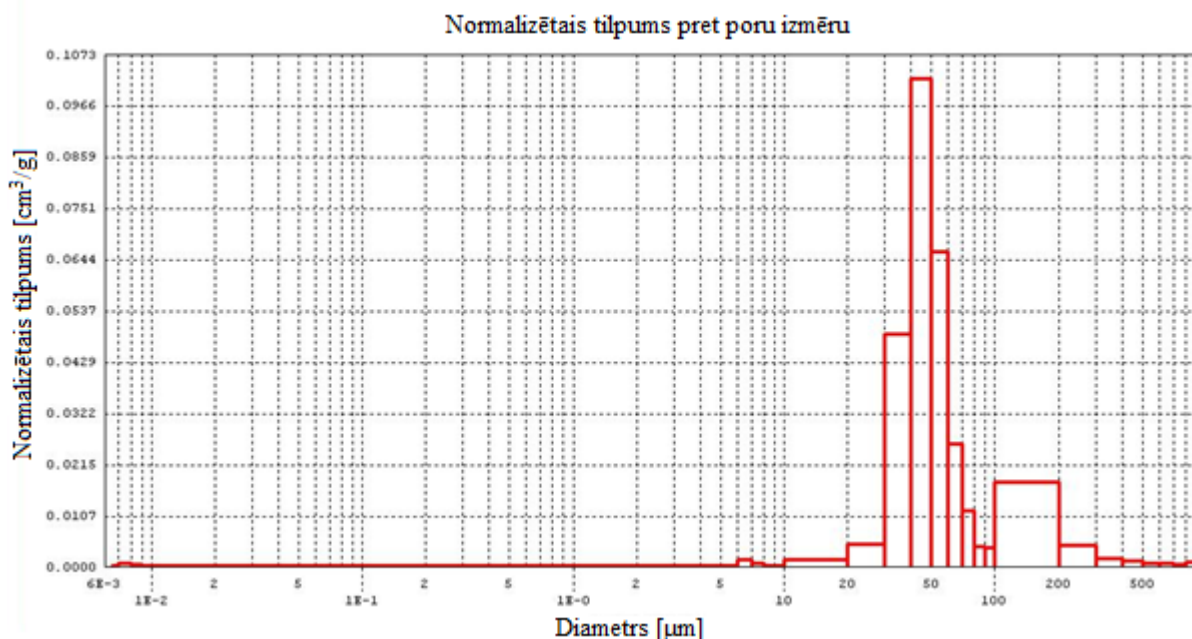


3.17. att. Sastāvu A5 (●) un N5 (○) paraugu tilpummasa (ρ) atkarība no maksimālās apdedzināšanas temperatūras ($T_{\max}$).

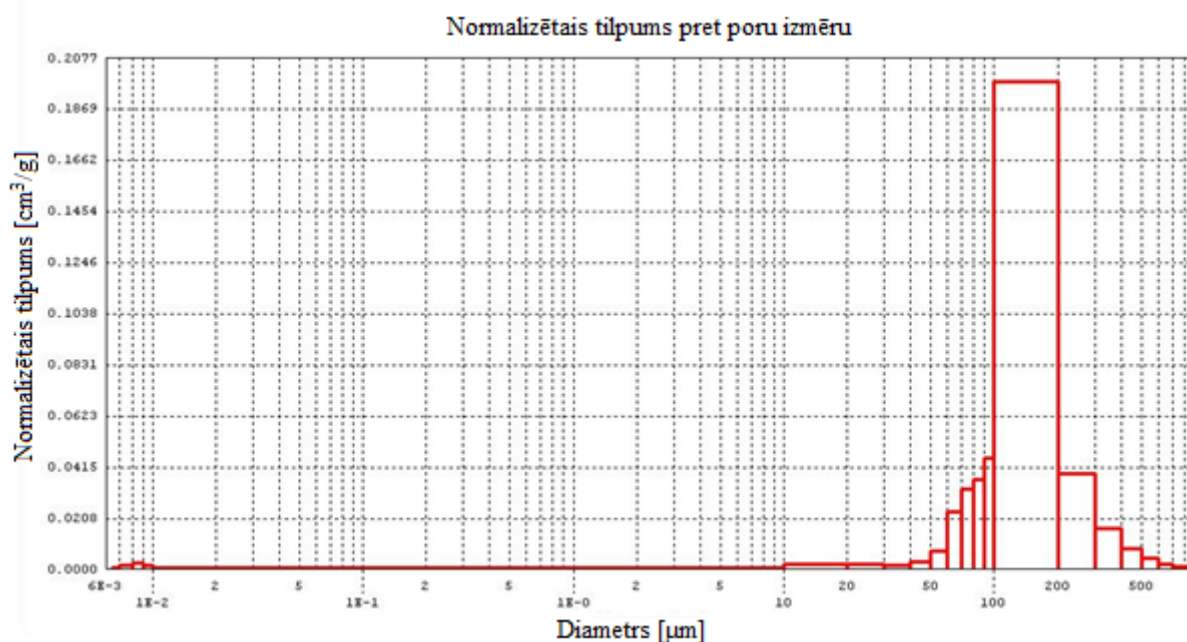
Dzīvsudraba porozimetrija

3.18.–3.23. attēlos apkopoti dzīvsudraba porozimetrijas dati sastāvu A5 un N5 paraugiem, kas iegūti 1250 °C, 1300 °C un 1350 °C. Kā minēts nodaļas sākumā, dzīvsudraba porozimetrija sniedz datus par porām materiālā ierobežotā diapazonā, kurš praktiski nepārsniedz 0,006–1000 μm robežu. Pēc virsmas mikroskopijas rezultātiem (skat. attiecīgo nodaļu) secināms, ka lielākā daļa visu paraugu makroskopisko poru struktūru veidojošas poras ir ar izmēru virs 0,5 mm, jāsecina, ka informācija ko sniedz dzīvsudraba porozimetrija, galvenokārt attiecas uz porām, kas atrodas paraugu poru sienīnās, un ir arī saskatāmas mikroskopijas attēlos. Šīs mikro izmēra (šajā kontekstā – poras, kuru diametrs ir robežās no 0,1–1000 μm) poras ir vien neliela daļa no kopējā paraugu tilpuma, kā tas nolasāms no 3.18.–3.23. attēlos redzāmo histogrammu ordinātu asīm. 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.

Paraugu mikroporu veidošanās evolūcija atkarībā no apdedzināšanas temperatūras ir specifiska un starp sastāviem ievērojami atšķirīga. Tā piemēram, sastāva A5 1250 °C temperatūrā apdedzināto paraugu mikroskopisko poru izmēru sadalījums (3.18. attēls) ir bimodāls, vairāk kā 75 % no šīm porām ir izmēru diapazonā no 30–60 μm , bet mazāk kā 20 % – izmērā no 100–200 μm . Tiesa, mikroporu īpatsvars materiālā ir salīdzinoši neliels, mazāks kā 0,3 cm^3/g , porainība, ko rada šī diapazona poras, – 6,00 % (kopējā porainība šī sastāva paraugam ir > 50 %).

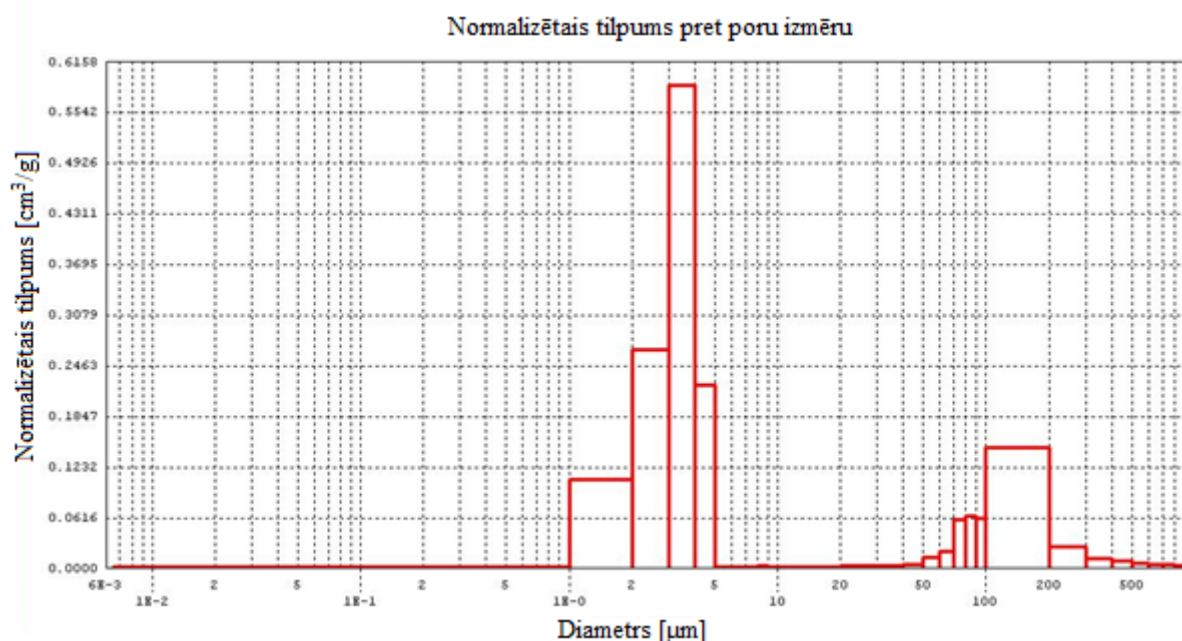


3.18. att. Ar dzīvsudraba porozimetrijas palīdzību noteiktais paraugu A5 1250 poru izmēru sadalījums (μm).



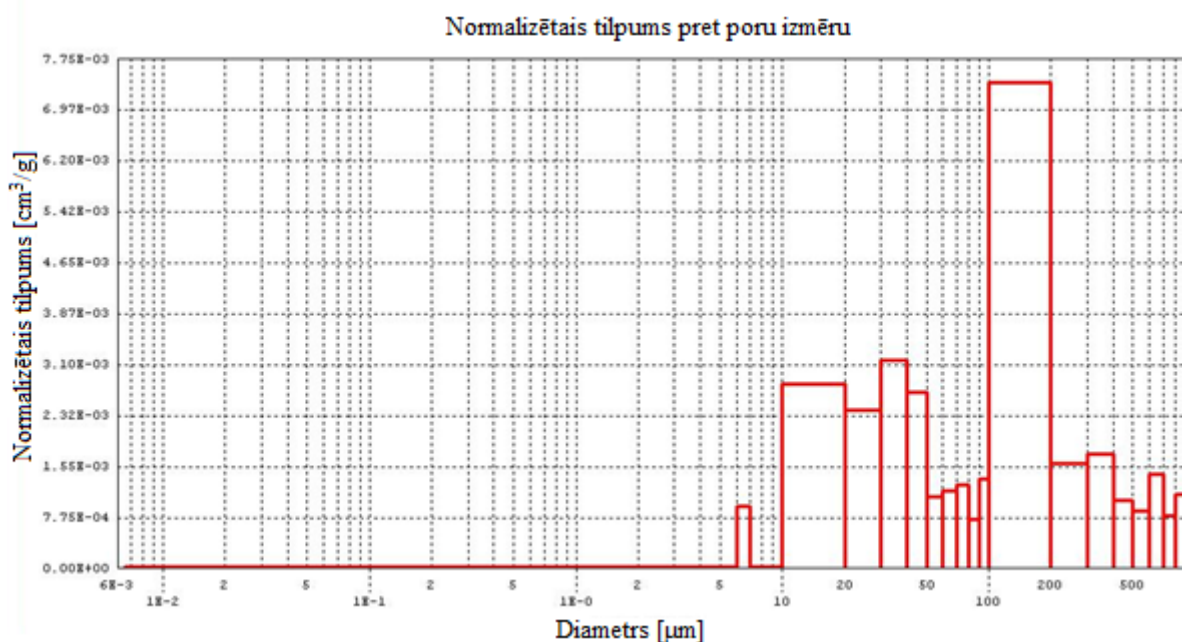
3.19. att. Ar dzīvsudraba porozimetrijas palīdzību noteiktais paraugu A5 1300 poru izmēru sadalījums (μm).

Paaugstinot apdedzināšanas temperatūru līdz 1300 °C, paraugā konstatē mikroporu izmēru un īpatsvara pieaugumu (3.19. attēls), kā arī paraugā izveidojas monomodāls poru izmēru sadalījums. Šajā paraugā vairāk kā 80 % visu mikroporu ir izmēru diapazonā no 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 %.



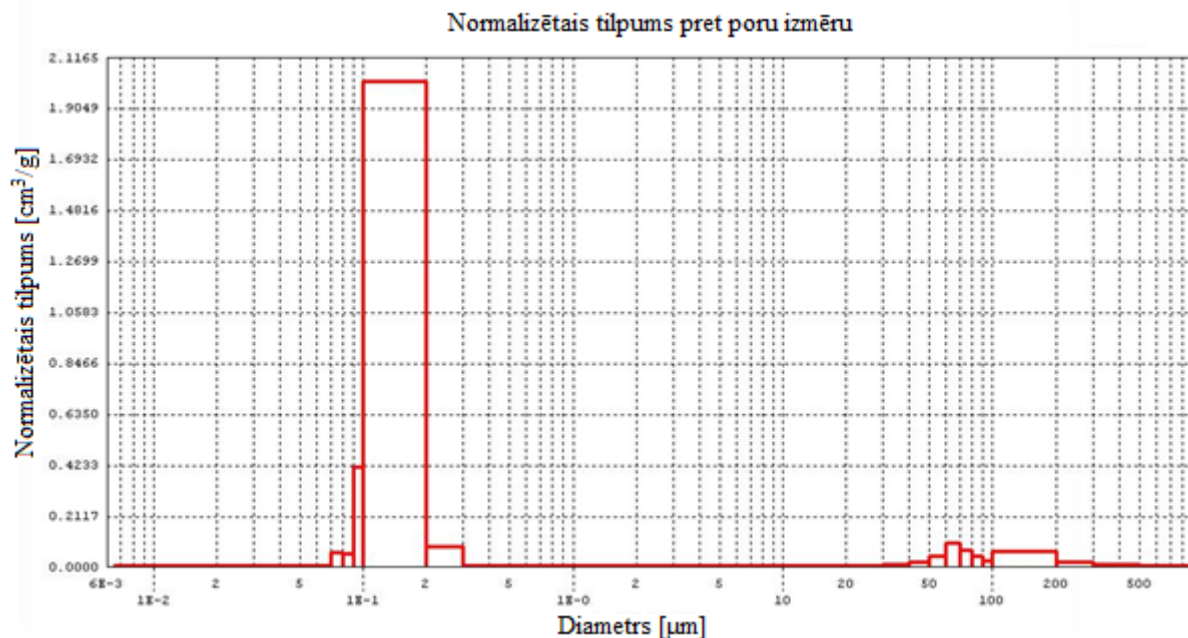
3.20. att. Ar dzīvsudraba porozimetrijas palīdzību noteiktais paraugu A5 1350 poru izmēru sadalījums (μm).

Paaugstinot apdedzinašanas temperatūru līdz 1350 °C, paraugā konstatē bimodāla sadalījuma mikroporu veidošanos (3.20. attēls), turklāt lielākā daļa poru ir saglabājušas 100–200 μm izmērus. Kopējā porainība šim paraugam samazinājās, salīdzinot ar 1300 °C temperatūrā iegūto paraugu, tāpēc likumsakarīgs rezultāts būtu mikroporu radītās porainības sarukums, taču pretēji gaidītajam mikroporu radītā porainība izrādījās pieaugusi līdz 25,79 %, bet poru tilpuma īpatsvars – līdz 1,6 cm³/g.



3.21. att. Ar dzīvsudraba porozimetrijas palīdzību noteiktais paraugu N5 1250 poru izmēru sadalījums (μm).

Turpretim, sastāva N5 paraugam, kas iegūts 1250 °C (3.21. attēls) mikroporu sadalījums ir izkliedēts plašās robežās; vairāk kā 50% poru ir izmēru diapazonā no 100–200 μm, atlikusī daļa – aptuveni līdzvērtīgās daļās ir sadalīta starp 10–100 μm un 200–900 μm. Turklāt, šī parauga mikroporu aizņemtajam tilpuma un porainībai ir īpaši mazas vērtības, t.i., tilpums ir tikai 0,034 cm³/g, un porainība – 0,51 %.

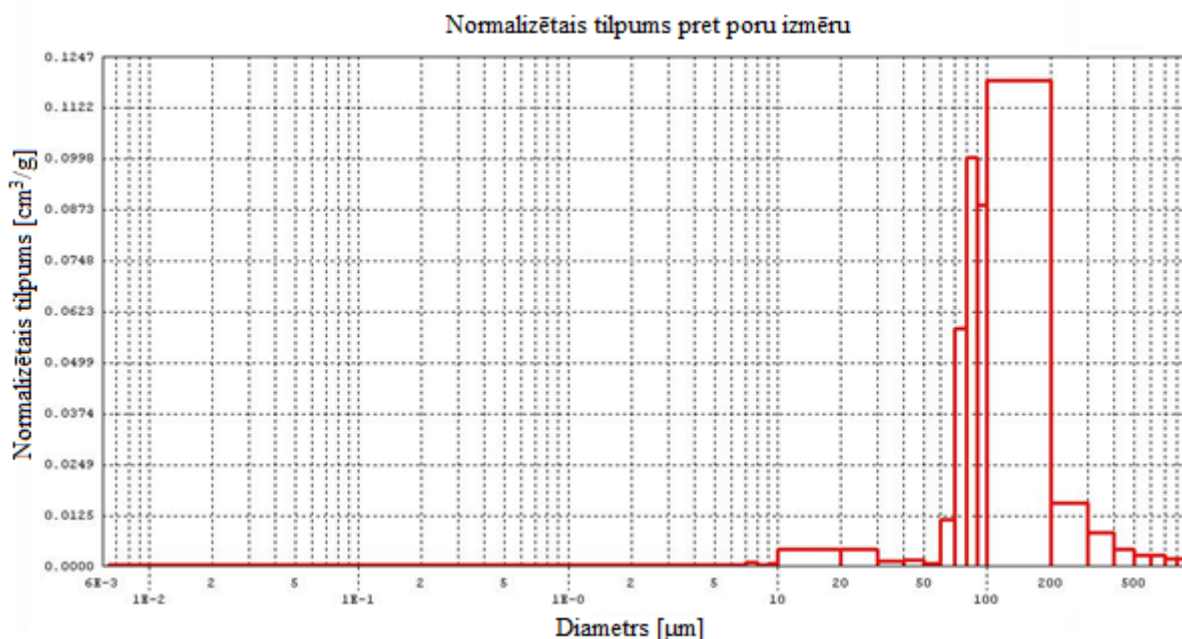


3.22. att. Ar dzīvsudraba porozimetrijas palīdzību noteiktais paraugu N5 1300 poru izmēru sadalījums (μm).

Paaugstinot apdedzināšanas temperatūru līdz 1300 °C (3.22. attēls), tiek iegūts paraugs, kurā mikroporu sadalījums ir krasi atšķirīgs no zemākā temperatūrā iegūtā parauga: mikroporu sadalījums ir ar izteikti šauru sadalījumu, un vairāk kā 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 cm³/g, un šo poru radītā porainība veido aptuveni 45,38 %.

Paaugstinot apdedzināšanas temperatūru līdz 1350 °C, sastāva N5 paraugi (3.23. attēls) atkārtoti izmaina savu poru sadalījumu, šķietami atdarinot 1250 °C poru sadalījumu. Atšķirība ir tikai tāda, ka poru sadalījums kļuvis nedaudz šaurāks – vairāk kā 50 % poru ir 80–200 μm robežās, un šo poru veidotais īpatsvars ir lielāks – 0,43 cm³/g; attiecīgi šo poru veidotā porainība ir 8,39 %.

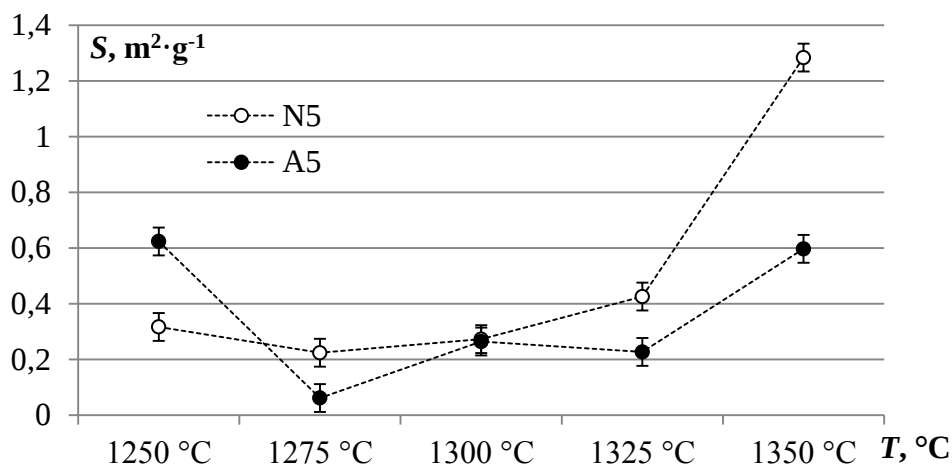
Līdz ar to, jāsecina, ka nepārtraukta apdedzināšanas temperatūras paaugstināšana nav viennozīmīgi labvēlīga mikroporu izveidošanai materiālā – atkarībā no sastāva (šī pētījuma kontekstā), eksistē noteikts, eksperimentāli nosakāms, šaurs apdedzināšanas temperatūras diapazons, kurā izteikti veidojas mikropora izmēra poras, ko pārkāpjot (vai arī nesasniedzot) mikroporu daudzums strauji sarūk, priekšroko dodot konkurējošam makroporu veidošanās procesam materiālā. Darbā pētīto sastāvu optimālā apdedzināšanas temperatūra, ņemot vērā mikroporu veidošanos, ir ap 1300 °C, kas papildina iepriekšējā apakšnodaļā konstatēto.



3.23. att. Ar dzīvsudraba porozimetrijas palīdzību noteiktais paraugu N5 1350 poru izmēru sadalījums (μm).

Paraugu slāpekļa adsorbcijas analīze

Lielākā daļa metožu, kas izmanto slāpekļa adsorbcijas datus, lai analizētu materiāla poras ir paredzētas pētījumiem t.s. nanoporu (1–100 nm) līmenī. Paraugos, kas iegūti gan no sastāva A5, gan no sastāva N5 nanoporu saturs ir niecīgs, visos gadījumos tas ir $< 0.001\%$ no kopējā tilpuma (DFT³ metodes dati). Turpretim, BET metode ir universāla, un to bieži izmanto, lai raksturotu materiāla īpatnējo virsmu, t.i., laukumu, kuru veido poras vienā svara vienībā. Sastāvu A5 un N5 paraugu ar BET metodi noteiktie virsmas laukumi atkarībā no maksimālās apdedzināšanas temperatūras redzami 3.24. attēlā.



3.24. att. Sastāvu A5 (●) un N5 (○) paraugu īpatnējās virsmas laukums (S), kas aprēķināts no slāpekļa adsorbcijas datiem izmantojot BET metodi, atkarībā no apdedzināšanas temperatūras (T).

³ Density Functional Theory – blīvuma funkcionālā teorija

Kā redzams, īpatnējās virsmas laukums atkarībā no apdedzināšanas temperatūras katram sastāvam ir atšķirīgs. Sastāva A5 sākotnējais (1250 °C) virsmas laukums ir praktiski vienāds ar pēdējā parauga (1350 °C); temperatūrai pieaugot no 1250 °C līdz 1350 °C parauga īpatnējā virsma vispirms krasi samazinās (1275 °C), bet pēc tam pakāpeniski palielinās līdz sākotnējam līmenim.

Savukārt, sastāva N5 īpatnējais virsmas laukums, palielinoties temperatūrai diapazonā no 1250 °C līdz 1350 °C izmainās nedaudz, lielāko lēcienu piedzīvojot temperatūrās virs 1300 °C, savu augstāko vērtību, kas vismaz 4 reizes pārsniedz sākotnējo ($0,32 \text{ m}^2/\text{g}$ pret $1,28 \text{ m}^2/\text{g}$), sasniedzot maksimālajā apdedzināšanas temperatūrā, t.i. 1350 °C.

Kopumā paraugu īpatnējais virsmas laukums vērtējams kā zems, kas ir saprotami, jo paraugos galvenokārt eksistē makroporu izmēra poru struktūra, bet mikro- un nanoizmēra poru ieguldījums ir, salīdzinoši, neliels. Zināms, ka, jo smalkākas ir parauga poras, jo lielāks ir parauga īpatnējais virsmas laukums; līdz ar to šāds rezultāts ir likumsakarīgs.

3.6. Mehāniskā stiprība

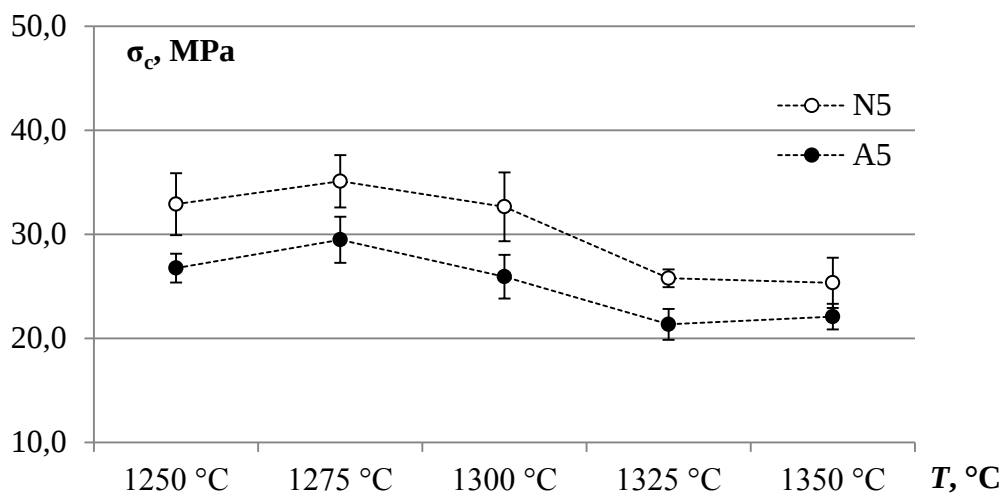
Keramiskie materiāli tiek klasiski raksturoti no mehāniskās stiprības viedoklā pēc maksimālās spiedes stiprības, lieces stiprības un/vai elastības moduļa. Galvenā ietekme porainu materiālu izturībai gan spiedes, gan lieces apstākļos ir to porainībai, neatkarīgi no individuālā poru veida, bet kristālisko/stiklveida fāze veidojošā savienojuma lomai atvēlēta sekundāra loma. Līdz ar to materiāla mehāniskās stiprības rādītāji tiek apskatīti atkarībā no poru veidošanās nosacījumiem (apdedzināšanas temperatūras) un izejvielu sastāva. Parasti, keramiskie materiāli ir izteikti izturīgāki attiecībā pret spiedes deformāciju, un mazāk izturīgi pret lieces deformāciju, kā arī to elastības modulis ir augsts, salīdzinot pret citu materiālu klasēm.

Spiedes stiprība

Paraugu no A5 un N5 sastāviem spiedes stiprība (σ_c) atkarībā no apdedzināšanas temperatūras redzama 3.25. attēlā. Abu sastāvu paraugiem raksturīga spiedes stiprības samazināšanās pieaugot apdedzināšanas temperatūrai. Augstākus spiedes 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 sienīnām piemīt lielāka kopējā mehāniskā izturība salīdzinot ar attiecīgo temperatūru sastāva A5 paraugiem, kuru poras ir, caurmērā, lielākas un, līdz ar to, poru sienīņu struktūra – mehāniski mazāk izturīga.

Abu sastāvu paraugi sasniedz savas maksimālās vērtības pie 1275 °C apdedzināšanas ($35,10 \pm 2,52 \text{ MPa}$ un $29,48 \pm 2,22 \text{ MPa}$ paraugiem N5 un A5, attiecīgi), kam seko pakāpeniska spiedes stiprības vērtības samazināšanās un minimuma sasniegšanas jau 1325 °C sastāvam A5 ($\approx 21 \text{ MPa}$) un 1350 °C sastāvam N5 ($\approx 25 \text{ MPa}$). Stiprības samazinājums atbilst porainības pieaugumam, vienlaikus nekonstatējot lēcienveida stiprības samazinājumu

paraugam A5, kas iegūts 1300 °C, lai gan šajā temperatūrā iepriekš novērots straujš porainības pieaugums, kas papildus norāda arī uz pietiekoši lielu materiāla cietās fāzes struktūras nozīmi mehāniskās izturības rādītāju veidošanā.

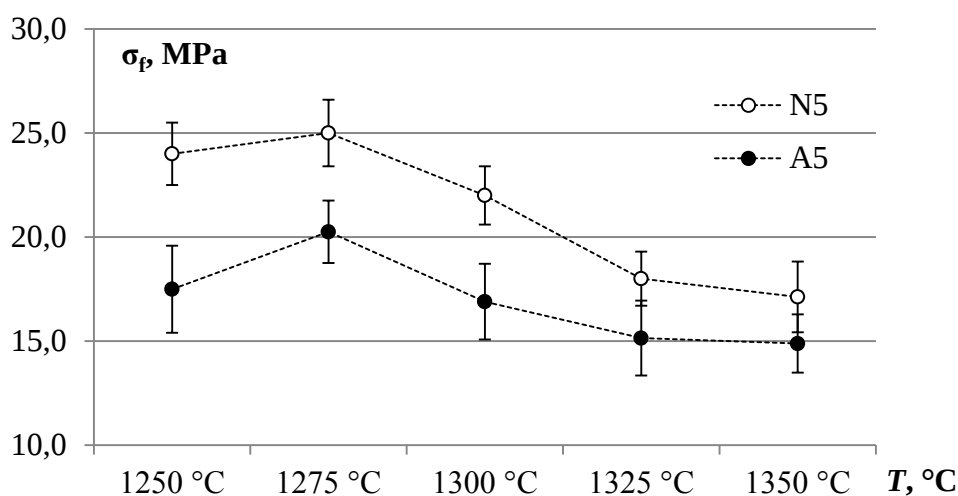


3.25. att. Sastāvu A5 (●) un N5 (○) paraugu spiedes stiprība (σ_c) atkarībā no apdedzināšanas temperatūras (T).

Kopumā spiedes stiprības rādītāji abiem sastāviem vērtējami kā apmierinoši, ņemot vērā, ka abi sastāvi visā apdedzināšanas temperatūru diapazonā, neskatoties uz salīdzinoši augsto poru saturu, ir ar spiedes stiprības vērtībām virs 20 MPa, kas, salīdzinājumam, tiek uzskatīts par vidējas stiprības portlandcementa betona apakšējo spiedes stiprības robežu.

Lieces stiprība

Sastāvu A5 un N5 paraugu lieces stiprības (σ_f) mērījumu rezultāti parādīti 3.26. attēlā. Līdzīgi kā spiedes stiprības rādītāji, arī lieces stiprības vērtības abu sastāvu paraugi sasniedz tos apdedzinot 1275 °C; pēc šīs temperatūras lieces stiprības vērtības pakāpeniski samazinās.



3.26. att. Sastāvu A5 (●) un N5 (○) paraugu lieces stiprība (σ_f) atkarībā no apdedzināšanas temperatūras (T).

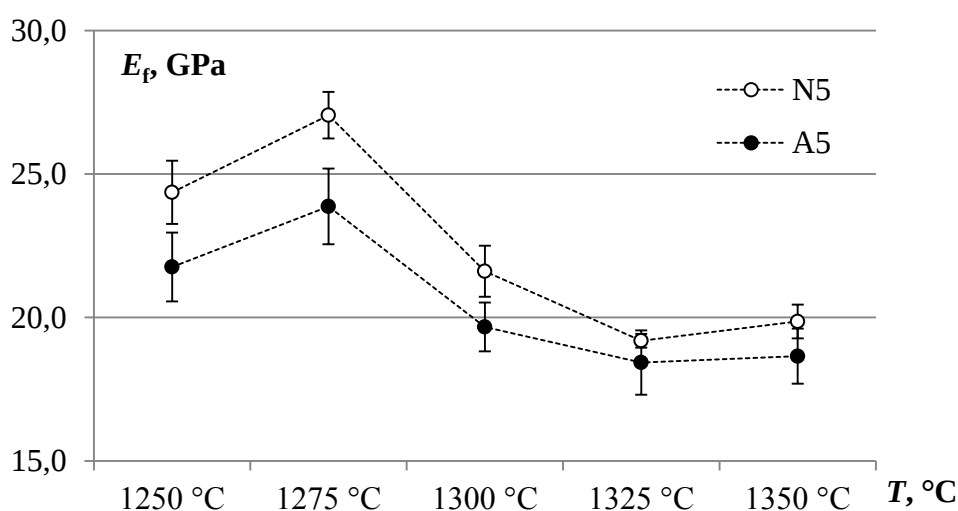
Maksimālās lieces stiprības vērtības paraugiem N5 un A5 ir, attiecīgi, $25,00 \pm 1,60$ MPa un $20,25 \pm 1,50$ MPa. Savas minimālās lieces stiprības vērtības paraugi sasniedz maksimālajā ($1350\text{ }^{\circ}\text{C}$) apdedzināšanas temperatūrā, un ir, attiecīgi, $17,12 \pm 1,72$ MPa sastāva N5 paraugam un $14,88 \pm 1,40$ MPa sastāva A5 paraugam. Līdzīgi kā spiedes stiprības mērījumos, arī lieces stiprības mērījumi neuzrādīja pēkšņas vērtības maiņas, ņemot vērā parauga A5 īpatnējo porainības evolūciju.

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 norāda uz 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).

Elastības modulis

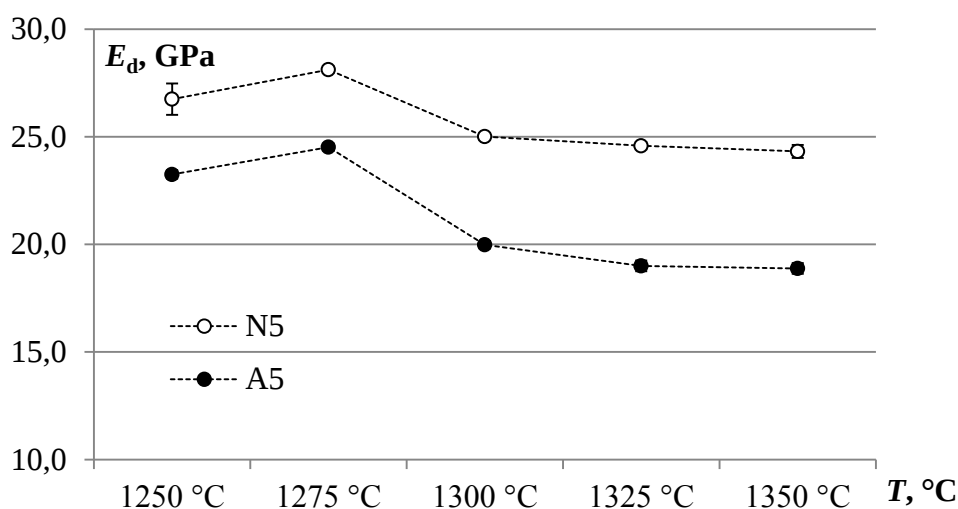
Abu sastāvu elastības moduļi tika noteikti ar divu metožu palīdzību: pirmajā gadījumā no lieces stiprības testa datiem, aprēķiniem izmantojot 2.2. nodaļā aprakstīto (15) formulu, otrā – dinamiski mehāniskās analīzes (DMA) iekārtu (pēc (16) formulas). Abas metodes izmanto trīspunktu lieces konfigurācijas 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.

Ar lieces stiprības testa starpniecību aprēķinātā elastības moduļa (E_f) dati redzami 3.27. attēlā. Ņemot vērā lieces stiprības rezultātus, likumsakarīgi, ka sastāva N5 paraugu elastības modulis ir nedaudz, bet augstāks kā sastāva A5 paraugiem. Augstākās elastības moduļa vērtības tiek sasniegtas, apdedzinot paraugus $1275\text{ }^{\circ}\text{C}$, bet zemākās – $1325\text{ }^{\circ}\text{C}$, kas kļūdu robežās ir samērojamas ar $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ vērtībām.



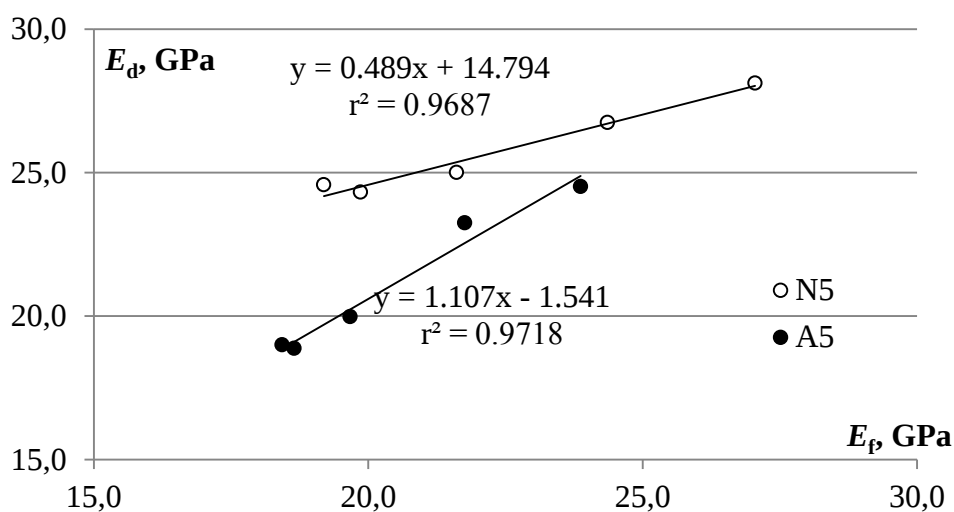
3.27. att. Sastāvu A5 ($\bullet$) un N5 ($\circ$) elastības moduļa (E_f) vērtības atkarībā no apdedzināšanas temperatūras (T). Rezultāti iegūti pēc lieces stiprības testa datiem.

Salīdzinājumam, ar DMA metodi iegūtā elastības moduļa (E_d) vērtības ir attēlotas 3.28. attēlā. Kā redzams, rezultāti ir salīdzināmi ar lieces stiprības mērījumu datiem, lai arī absolūtās vērtības nedaudz atšķiras. Arī šajā testā ir skaidra paraugu elastības moduļa attīstības tendence – paraugi, kas iegūti zemākās temperatūrās raksturojami ar augstāku elastības moduli, kas pakāpeniski samazinās, pieaugot apdedzināšanas temperatūrai. Ar DMA iekārtu iegūtie dati arī parāda, ka elastības moduļa atšķirības starp abu sastāvu paraugiem ir nedaudz lielākas, nekā konstatēts ar lieces stiprības testa palīdzību.



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

Jāatzīmē, ka abas metodes ir vienlīdz piemērotas porainu keramisku paraugu elastības moduļa noteikšanai, jo kā liecina datu lineārās regresijas analīze (3.29. attēls), abu metožu sniegtie dati ir ar ļoti augstu pozitīvu korelācijas pakāpi (Pīrsona koeficienti sastāvam N5 un A5 ir $r_{N5} = 0,984$ un $r_{A5} = 0,986$, attiecīgi).



3.29. attēls. Elastības moduļa lineārās regresijas analīzes dati lieces stiprības (E_f) un DMA (E_d) datiem sastāva A5 (●) un N5 (○) paraugiem.

Sakarības starp porainību un mehāniskajām īpašībām

Kā atzīmēts literatūras apskatā un minēts nodaļas sākumā, porainu materiālu mehāniskās īpašības ir cieši saistītas ar paraugu kopējo porainību un poru sadalījumu. Atbilstoši literatūras avotiem, sakarība starp mehāniskajām īpašībām un porainību nebūt nav lineāra, bet visticamāk, logaritmiska vai eksponenciāla [43]. Visbiežāk lietoti ir divi porainību un spiedes stiprību saistoši matemātiskie modeļi:

- Balšina (*Bal'shin*):

$$\sigma_C = \sigma_{C0} \cdot (1 - P)^m, \quad (24)$$

- Riškeviča (*Ryshkewitch*):

$$\sigma_C = \sigma_{C0} \cdot e^{-P \cdot b}, \quad (25)$$

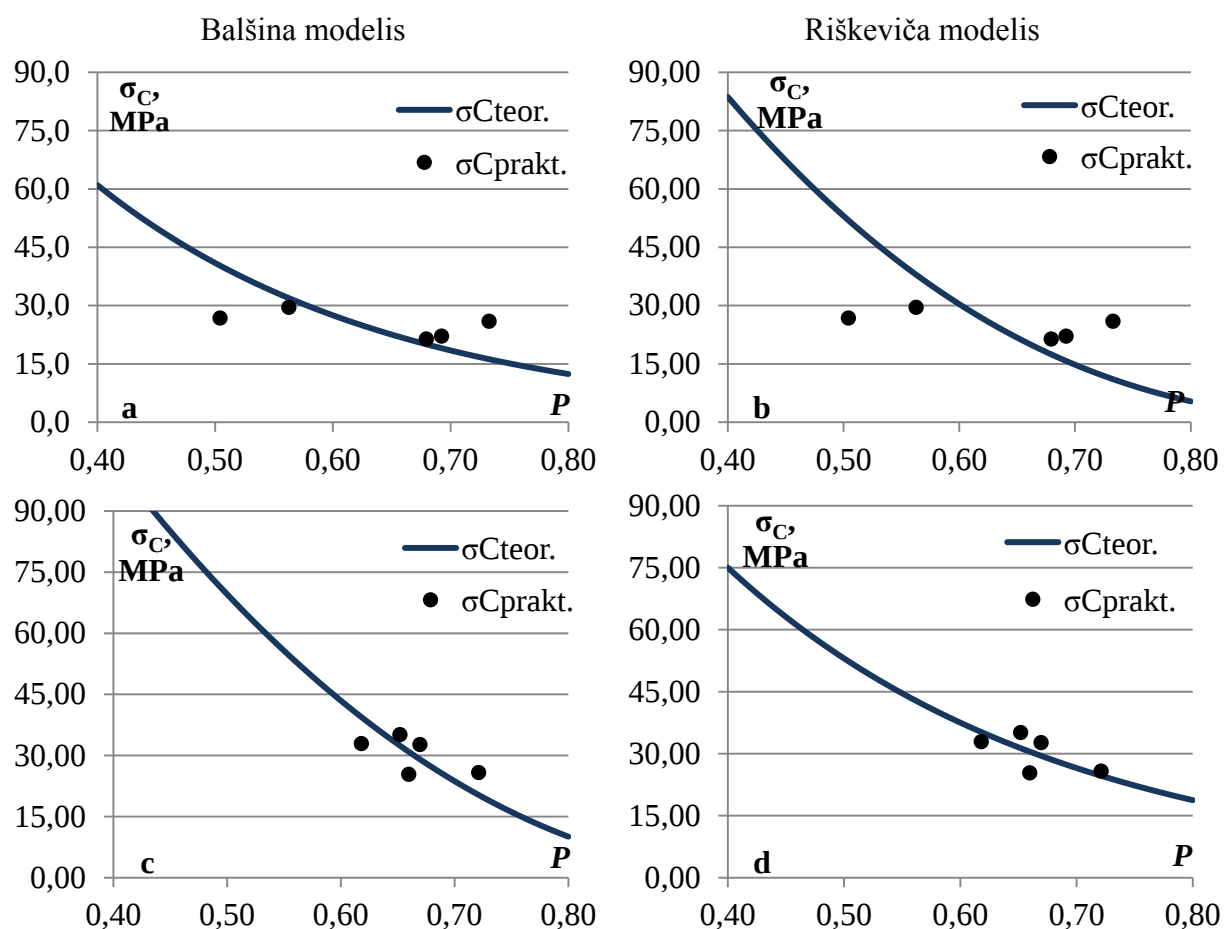
kur σ_C – spiedes stiprība, MPa;

σ_{C0} – absolūti blīva materiāla (teorētiskā) spiedes stiprība, MPa;

P – porainība, masas daļas;

m un b – empīriskas konstantes.

Pieņemot, ka $\sigma_{C0} = 245$ MPa, un izmantojot (24) un (25) sakarības, ir aprēķināts, ka sastāva A5 paraugiem $m = 2,5$ un $b = 4,0$, bet sastāva N5 – $m = 2,1$ un $b = 3,5$. Aprēķināto un praktiski iegūto datu salīdzinājums, kas iegūts pēc (16) un (17) izteiksmju modeļiem redzams 3.30. attēlā.



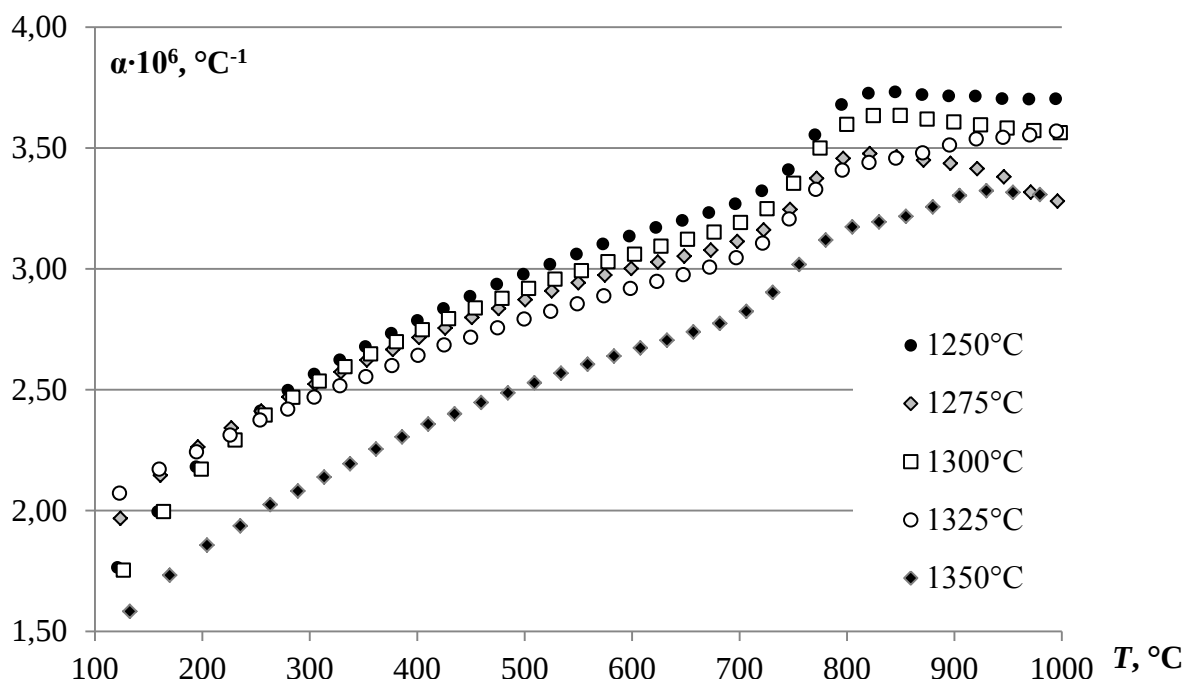
3.30. att. Sastāvu A5 (a un b) un N5 (c un d) paraugu spiedes stiprības – porainības dati ($\sigma_{Cprakt.}$) un to matemātiskie modeļi ($\sigma_{Cteor.}$) pēc Balšina (a un c) un Riškeviča (b un d).

Tā kā gan Pīrsona, gan determinācijas koeficienti ir vidēja līmeņa (piemēram, paraugiem A5 $r = -0,607$ sakarībai starp porainību un spiedes stiprību), secināms, ka porainība nav vienīgais galvenais parametrs, kas nosaka šo paraugu mehāniskās īpašības.

3.7. Termiskās īpašības

Dilatometrija

Kā tas jau vairākkārt minēts literatūras apskatā, kordierīta keramikas svarīgākā termiskā īpašība ir šim minerālam raksturīgi zema lineārais termiskās izplešanās koeficients (LTIK). Tipiski LTIK ir nelielas vērtības, kas nepārsniedz $4,0 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. LTIK vērtības, kas mazākas par šo lielumu, vispārīgi, piemīt visiem iegūtajiem paraugiem, visā dilatometrisko testu diapazonā. Sastāva A5 visu paraugu termiskās izplešanās koeficienta maiņas līknes atkarībā no vides temperatūras redzamas 3.31. attēlā, sastāva N5 paraugu – 3.32. attēlā. Atbilstoši, sastāva A5 paraugu LTIK vidējās vērtības ir dotas 3.3. tabulā, sastāva N5 paraugu – 3.4. tabulā.



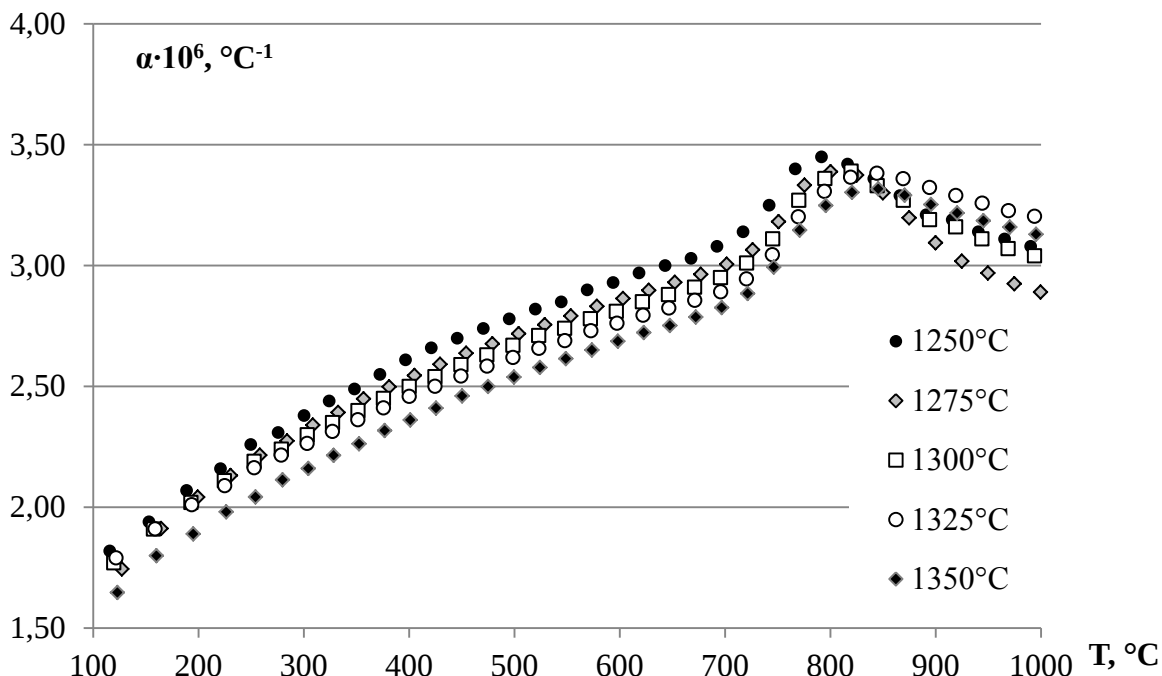
3.31. att. Sastāva A5 paraugu lineārais termiskās izplešanās koeficients (LTIK) atkarībā no vides temperatūras (aprēķināts pēc dilatometriskajiem mērījumiem).

3.3. tabula

Sastāva A5 paraugu vidējās LTIK vērtības

Paraugs	$\alpha_{\text{vid}}, \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1} (100\text{--}1000 \text{ }^{\circ}\text{C})$
A5 1250	$3,05 \cdot 10^{-6}$
A5 1275	$2,92 \cdot 10^{-6}$
A5 1300	$2,98 \cdot 10^{-6}$
A5 1325	$2,90 \cdot 10^{-6}$
A5 1350	$2,61 \cdot 10^{-6}$

No 3.31. attēla līknēm redzams, ka visu sastāva A5 paraugu LTIK vērtības, palielinoties vides temperatūrai pieaug pakāpeniski, sasniedzot daļēju mīkstapšanu 720–800 °C diapazonā, kas ir tipiska uz kordierīta kristāliskās fāzes bāzētiem stiklkeramiskajiem materiāliem [108]. Atšķirības starp individuālu paraugu LTIK, atkarībā no apdedzināšanas temperatūras, ir nelielas, tipiski robežās ap $\pm 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$.



3.32. att. Sastāva N5 paraugu lineārais termiskās izplešanās koeficients (LTIK) atkarībā no vides temperatūras (aprēķināts pēc dilatometriskajiem mērījumiem).

3.4. tabula

Sastāva N5 paraugu vidējās LTIK vērtības

Paraugs	$\alpha_{\text{vid}}, \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1} (100\text{--}1000 \text{ }^{\circ}\text{C})$
N5 1250	$2,82 \cdot 10^{-6}$
N5 1275	$2,73 \cdot 10^{-6}$
N5 1300	$2,73 \cdot 10^{-6}$
N5 1325	$2,72 \cdot 10^{-6}$
N5 1350	$2,63 \cdot 10^{-6}$

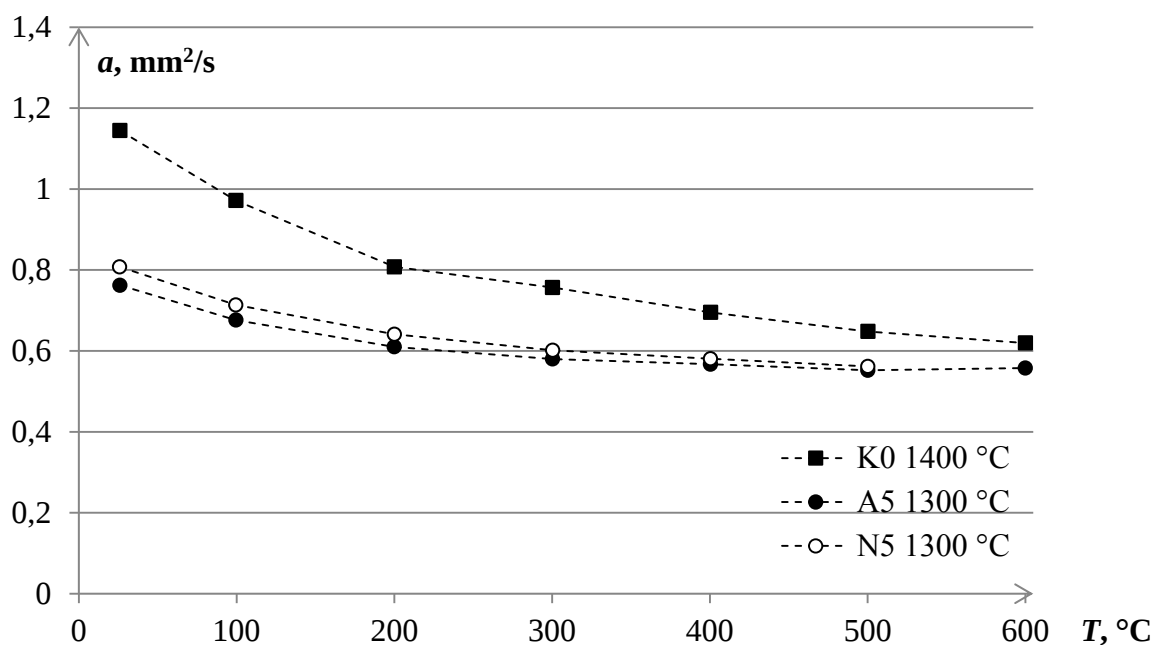
Līdzīga situācija ir ar sastāva N5 paraugiem: arī šiem paraugiem mīkstapšana iestājas 720–800 °C reģionā, kas norāda, ka gan A5, gan N5 sastāvu paraugos ir ievērojams stiklveida fāzes saturs. Arī N5 sastāva individuālo paraugu LTIK vērtības, atkarībā no apdedzināšanas temperatūras, ir nelielas, nepārsniedzot $0,2 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, kā tas labi redzams 3.4. tabulā.

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 °C novērota šķietama dubultmīkstapšana ap 780 °C un 900 °C (3.31. attēls). 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 °C temperatūrā (vidēji $2,61 \cdot 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$ un $2,63 \cdot 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$ sastāvam A5 un N5, attiecīgi), savukārt augstākās – paraugi, kas iegūti 1250 °C temperatūrā (vidēji $3,05 \cdot 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$ un $2,82 \cdot 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$ sastāvam A5 un N5, attiecīgi).

Termiskā difūzija, siltumvadītspējas koeficients, īpatnējā siltumietilpība

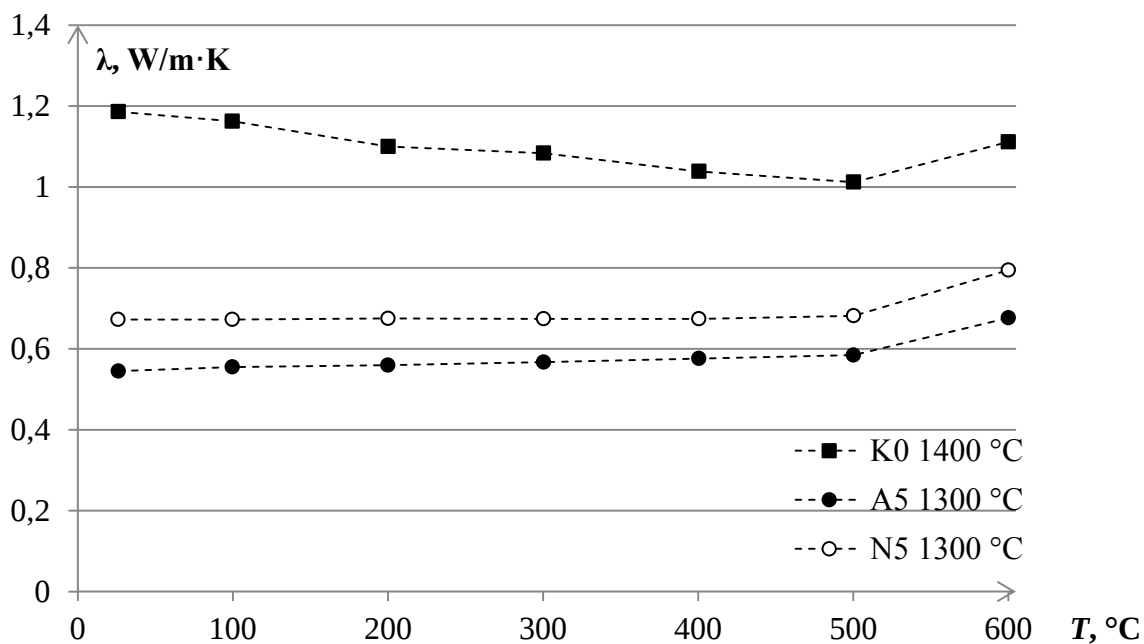
Sastāvu A5 un N5 izlases (1300 °C) paraugiem, kā arī bāzes sastāva K0 paraugam plašākas termiskās īpašības tika noteiktas ar lāzera *flash* analīzes palīdzību (kā aprakstīts 2.2. nodaļā). Kopumā tika noteikti trīs parametri, viz. termiskā difūzija (a), siltumvadītspējas koeficients (λ) un īpatnējais siltums (c_p); šo parametru apkopojums redzams attiecīgi 3.33., 3.34. un 3.35. attēlos.



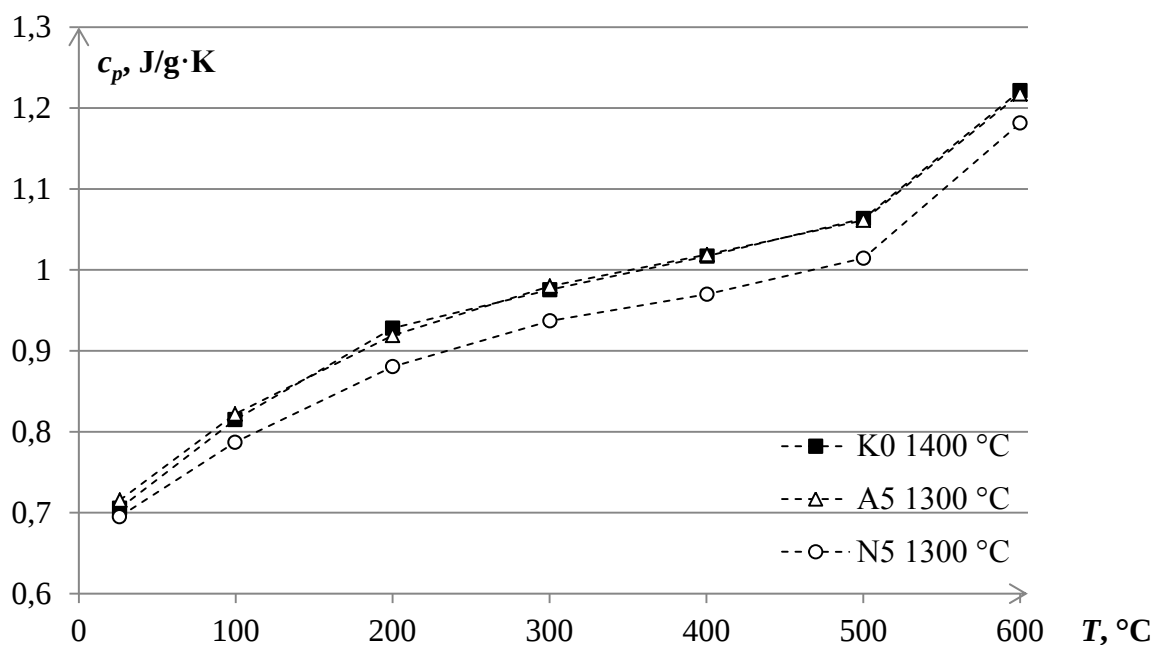
3.33. att. Paraugu K0 1400 °C, A5 1300 °C un N5 1300 °C termiskā difūzija (a) atkarībā no apkārtējās vides temperatūras (T).

Bāzes parauga K0 termiskās difūzijas un siltumvadītspējas koeficienta vērtības ir krietni augstākas nekā paraugiem no A5 un N5 sērijas. Redzams (3.33. attēls) arī, ka termiskās difūzijas vērtības, pieaugot apkārtējās vides temperatūrai, tiecas sasniegt vienu vērtību, kas šajā gadījumā ir $\approx 0,58 \text{ mm}^2/\text{s}$, kas nozīmē, ka pietiekoši augstās temperatūrās siltuma pārnese šajos materiālos pāriet no konduktīvā uz radiatīvu mehānismu, un ir principā atkarīga no materiāla melnuma pakāpes. Līdzīgās termiskās difūzijas vērtības paraugiem A5 un N5 norāda uz salīdzinoši līdzīgu materiālu struktūru, kas ievērojami atšķiras no bāzes parauga K0 ar, piemēram, zemāku stiklveida fāzes saturu, mazāku porainību, augstāku blīvumu u.c. No grafika arī redzams, ka termiskās difūzijas atkarību no apkārtējās vides temperatūras ir eksponenciāla funkcija, t.i., $a = a_0 \cdot e^{-T \cdot b}$.

Gan termiskās difūzijas, gan siltumvadītspējas koeficienta (3.33. un 3.34. attēls) vērtības paraugiem A5 un N5 vērtējamas kā labas. Salīdzinājumam, pēc literatūras datiem 10–24 % poraina kordierīta paraugu termiskā difūzija istabas temperatūrā ir 1,4–1,1 mm²/s, kas dod, attiecīgi, siltumvadītspējas koeficientus 1,5–2,5 W/m·K robežās [109]; šajā darbā iegūto paraugu termiskā difūzija istabas temperatūrā ir < 0,8 mm²/s pie kopējās porainības 67–73 %, un attiecīgie siltumvadītspējas koeficienti – 0,55–0,67 W/m·K robežās.



3.34. att. Paraugu K0 1400 °C, A5 1300 °C un N5 1300 °C siltumvadītspējas koeficients (λ) atkarībā no apkārtējās vides temperatūras (T).



3.35. att. Paraugu K0 1400 °C, A5 1300 °C un N5 1300 °C īpatnējā siltumietilpība (c_p) atkarībā no apkārtējās vides temperatūras (T).

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

Aprēķināto īpatnējo siltumietilpību vērtības (3.35. attēls) ir savstarpēji tuvas. Negaidīti, bet bāzes parauga K0 īpatnējā siltumietilpība faktiski sakrīt ar parauga A5 1300 īpatnējās siltumietilpības rezultātiem, bet parauga N5 1300 vērtības ir paralēlas un nedaudz zemākas.

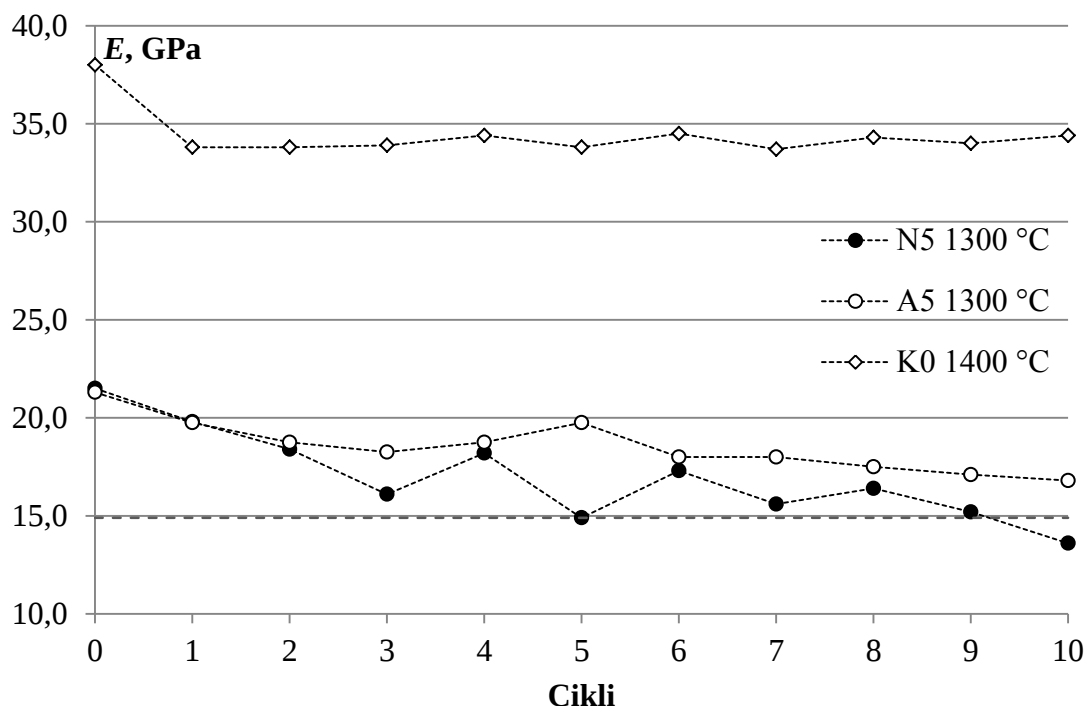
Jāatzīmē arī, ka c_p vērtības, līdzīgi kā λ vērtības, pieaugot apkārtējās vides temperatūrai, palielinās monotoni, ko varētu proporcionāli aprakstīt ar kvadrātsaknes funkciju, bet pēc 500 °C notiek strauja c_p vērtības palielināšanās, un veidojas funkcijas pārliekums.

Termiskā trieciena izturība

Sastāvu A5 un N5 1300 °C iegūtie paraugi, kā arī bāzes sastāva paraugam K0, tika testēti pēc 2.2. nodaļā aprakstītās metodikas, lai noteiktu šo materiālu izturību pret ciklisku termisko šoku. Šo testu rezultāti redzami 3.36. attēlā, kurā parādīta paraugu elastības moduļa maiņa pēc katra no atkārtotiem termiskā šoka cikliem.

A5 un N5 sastāvu paraugu sākotnējie elastības moduļi ir līdzīgi (≈ 21 GPa), taču tie ir gandrīz divreiz mazāk kā bāzes sastāva parauga vērtība (≈ 38 GPa), kas skaidrojams ar atšķirīgu paraugu struktūru – paraugi ar mālu piedevām ir daudz poraināki nekā bāzes sastāva paraugs. 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, bet lieces testā – uz modificēta Huka likuma principiem. Pēc katra termiskā šoka cikla, kas ietver sevī parauga uzkarsēšanu līdz ± 950 °C un tam sekojošu strauju atdzesēšanu līdz istabas temperatūrai, paraugu elastības moduļa vērtības samazinās, sākuma ciklu rezultātā strauji, bet vēlāku – mazākā apjomā. Elastības moduļa samazinājuma iemesls ir, galvenokārt, mikroplaisu un defektu progresīva veidošanās un uzkrāšanās materiāla, 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 kā 30 % sākotnējā nosakāmā parametra (šajā gadījumā – elastības moduļa) samazinājums attiecībā pret materiāla sākotnēji uzrādīto vērtību. 3.36. attēlā paraugiem A5 1300 °C un N5 1300 °C šī robeža aptuveni parādīta ar pelēku pārtrauktu līniju. Kopskaitā paraugiem ir veikti 10 termiskā šoka cikli, kuru laikā noris pakāpeniska elastības moduļa samazināšanās. Paraugs A5 1300 °C iztur visus 10 testa ciklus tā arī nesasniedzot vairāk kā 30 % elastības moduļa vērtības samazinājuma sliekšni, taču paraugs N5 1300 °C šo robežu sasniedz divas reizes – pēc 5. un 10. cikla. Ņemot vērā arī, ka sastāva N5 parauga elastības moduļa samazināšanās ātrums ir lielāks kā sastāva A5 paraugam, jāsecina, ka sastāva A5 materiāli ir termiskā šoka izturīgāki nekā sastāva N5.



3.36. att. Paraugu A5 1300 °C, N5 1300 °C un K0 1400 °C elastības moduļa (E) izmaiņas cikliska termiskā šoka ietekmē.

Cikliska termiskā šoka laikā konstatēts interesants fenomens, ko varētu vienā frāzē aprakstīt kā „pašsalabošanās efektu”. Šis efekts izpaužas kā materiāla elastības moduļa negaidīta palielināšanās pēc noteikta skaita termiskā šoka cikliem, kas A5 paraugam izteikti norit vienu reizi pēc 3. termiskā šoka cikla, bet paraugam N5 trīs reizes – pēc trešā, piektā un septītā termiskā šoka cikla. Līdzīgu efektu novēro arī bāzes sastāva paraugos (4., 6., 8. cikls). Efekta iemesls, visticamāk, meklējams termiskā trieciena testa sagatavošanas 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:

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

Pirmais mehānisms, visticamāk, noris paraugos bez mālu izejvielas (kontrolparaugā), bet otrais – paraugos ar mālu izejvielu.

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 attīstas 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 pietiekoši 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 starp 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, kuru ar α -kordierīta fāzi saista stiklveida pārejas fāze.
6. Paraugi satur divu veidu makroporas – 0,2–0,8 mm diametra un 10–20 μ m 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, bet 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.

CONCLUSIONS

1. In this work the development process of pore-containing cordierite ceramics has been studied using lightly melting two types of illite clays as pore formers. Samples with a clay additive synthesized at temperatures of 1250 °C and higher have shown to form micro- and macro-sized pores, reaching an apparent porosity of $\approx 70\%$ at a firing temperature of about 1300 °C.
2. It is shown that mechanism of pore formation is a physico-chemical process that develops gradually during the sample firing process and can be described as follows: at temperatures above 1100 °C a highly viscous liquid phase forms that begins to “boil” around 1250 °C and form gaseous bubbles in the sample mass, the primary source of which is oxygen formed as a result of iron oxide transition reaction. The porosity of the samples increases with the maximum temperature to a critical point after which the viscosity of the liquid phase becomes low enough for the gas bubbles to be effectively released.
3. As a result of the research, it was found that the temperature of α -cordierite formation for the compositions described in this work is approximately 1310 °C. A wide temperature range of melting between 1100 and 1300 °C are observed for the compositions.
4. X-ray diffraction analysis indicates that the obtained samples are dominated by cordierite in the crystalline phase, the proportion of which is more than 90%. The main secondary phase formed in the samples is magnesium spinel. A mixture of α/β cordierite is formed in the samples, rather than their separate polymorph phases.
5. It was determined that a complex three-phase (crystalline, amorphous and porous) microstructure is formed in the samples, which is indicated by the visible formation of hexagonal forms even at the macroscopic level, the amorphous phase separating it from fine orthorhombic-shaped crystallite aggregates. Areas of hexagonal shape are the growing phase of α -cordierite which develops by the mechanism of a hopper crystal. At their center is a fine-crystalline phase of β -cordierite which is connected to the phase of α -cordierite by a vitreous transition phase.
6. The samples contain two types of macropores, 0.2 mm to 0.8 mm in diameter and 10 μm to 20 μm in diameter. The first type of macropores is formed mainly as a result of the mechanism of iron oxide transition reactions and forms the main part of the material pore structure, but the second type – as a result of defects and internal stresses in the material wall structure.
7. Thermal conductivity of the samples is low; for porous ceramic samples with clay raw material it [$0.6 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$] is about twice less than for the base composition cordierite ceramic sample [$1.2 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$].
8. Porous ceramic samples obtained at 1275 °C show relatively high compressive ($\approx 29\text{--}35 \text{ MPa}$) and bending ($\approx 20\text{--}25 \text{ MPa}$) strength values, which indicate the mechanical stability of the material and open the possibility for its wider practical use.

9. The thermal shock resistance of the samples has been determined by correlating it with the changes in the modulus of elasticity after repeated exposure of the samples to rapid temperature changes from 950 °C to 20 °C. The largest decrease in the modulus of elasticity in all samples is observed after the first thermal shock cycle, but repeated thermal shock cycles have flatter changes in value. Samples of composition A5 withstand all thermal shock cycles, while the sample of composition N5 reaches the critical limit twice, after the 5th and 10th thermal shock cycles.
10. During thermal shock cycles, the samples show a 'self-healing' effect, as a result of which the modulus of elasticity increases after the decrease of the modulus of elasticity caused by the primary thermal shock cycle. Two assumptions can be put forward to explain this effect:
 - grain growth occurs in the material due to the additional energy input during the thermal shock test preparation process, or,
 - during the thermal shock cycles, an additional liquid phase is formed which fills in the structural defects formed in the previous cycle, acting as a cementing agent.
11. The developed material obtaining technology is suitable for the production of porous cordierite ceramics which could be used as a catalyst support in various liquid/gas filtration and purification processes from organic pollutants.

IZMANTOTĀ LITERATŪRA

- [1] Šperberga I, Sedmalis U, Sedmale G. *Silikātu un grūti kūstošu nemetālisku materiālu fizikālā ķīmija*. Rīga: Rīgas Tehniskā Universitāte, 2010.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] Benito JM, Turrillas X, Cuello GJ, et al. Cordierite synthesis. A time-resolved neutron diffraction study. *J Eur Ceram Soc* 2012; 32: 371–379.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [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] Seifert F, Schumacher JC. Cordierite-spinel-quartz assemblages: a potential geobarometer. *Geol Soc Finland, Bull* 1986; 58: 95–108.
- [11] Miyashiro A, Iiyama T, Miyashiro T, et al. The polymorphism of cordierite and indialite. *Am J Sci* 1955; 253: 185–208.
- [12] 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.
- [13] Gibbs G V. The polymorphism of cordierite. I. The crystal structure of low cordierite. *Am Miner* 1966; 51: 1068–1087.
- [14] Meagher EP, Gibbs G V. The polymorphism of cordierite. II. The crystal structure of indialite. *Can Miner* 1977; 15: 43–49.
- [15] Ghitulica C, Andronescu E, Nicola O, et al. Preparation and characterization of cordierite powders. *J Eur Ceram Soc* 2007; 27: 711–713.
- [16] Miyashiro A. Osumilite, a New Mineral, and Cordierite in Volcanic Rocks. *Proc Jpn Acad* 1953; 29: 321–323.
- [17] 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.
- [18] Kurama S, Kurama H. The reaction kinetics of rice husk based cordierite ceramics. *Ceram Int* 2008; 34: 269–272.
- [19] Zhiming S. Preparation of Cordierite Ceramic Using Mixtures of Ce⁴⁺ -Modified Amorphous Powder and Oxide Powders. *J Rare Earths* 2006; 24: 263–265.
- [20] González-Velasco JR, Gutiérrez-Ortiz MA, Ferret R, et al. Synthesis of cordierite monolithic honeycomb by solid state reaction of precursor oxides. *J Mater Sci* 1999; 34: 1999–2002.
- [21] 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.

- [22] 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.
- [23] Ozel E, Kurama S. Effect of the processing on the production of cordierite-mullite composite. *Ceram Int* 2010; 36: 1033–1039.
- [24] Tulyaganov DU, Tukhtaev ME, Escalante JI, et al. Processing of cordierite based ceramics from alkaline-earth-aluminosilicate glass, kaolin, alumina and magnesite. *J Eur Ceram Soc* 2002; 22: 1775–1782.
- [25] 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.
- [26] Yamuna A, Johnson R, Mahajan YR, et al. Kaolin-based cordierite for pollution control. *J Eur Ceram Soc* 2004; 24: 65–73.
- [27] Goren R, Gocmez H, Ozgur C. Synthesis of cordierite powder from talc, diatomite and alumina. *Ceram Int* 2006; 32: 407–409.
- [28] Rohan P, Neufuss K, Matějček J, et al. Thermal and mechanical properties of cordierite, mullite and steatite produced by plasma spraying. *Ceram Int* 2004; 30: 597–603.
- [29] Bejjaoi 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.
- [30] Senguttuvan TD, Kalsi HS, Sharda SK, et al. Sintering behavior of alumina rich cordierite porous ceramics. *Mater Chem Phys* 2001; 67: 146–150.
- [31] 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.
- [32] Sittiakkaranon S. Thermal Shock Resistance of Mullite-Cordierite Ceramics from Kaolin, Talc and Alumina Raw Materials. *Mater Today Proc* 2019; 17: 1864–1871.
- [33] Yamuna A, Honda S, Sumita K, et al. Synthesis, sintering and thermal shock resistance estimation of porous cordierite by IR heating technique. *Microporous Mesoporous Mater* 2005; 85: 169–175.
- [34] Awaji H, Choi S-M. Thermal Shock Tests and Thermal Shock Parameters for Ceramics. *J Korean Ceram Soc* 2012; 49: 385–396.
- [35] Kirchhoff G, Holzherr M, Bast U, et al. Thermal shock and thermal cycling behavior of silicon nitride ceramics. *Key Eng Mater* 1994; 89–91: 605–610.
- [36] Nishikawa T, Mizui T, Takatsu M, et al. Effect of the temperature dependence of thermal properties on the thermal shock tests of ceramics. *J Mater Sci* 1995; 30: 5013–5019.
- [37] Costa Oliveira FA, Cruz Fernandes J. Mechanical and thermal behaviour of cordierite-zirconia composites. *Ceram Int* 2002; 28: 79–91.
- [38] Chen G. Sintering, crystallization, and properties of CaO doped cordierite-based glass-ceramics. *J Alloys Compd* 2008; 455: 298–302.
- [39] Majumder M, Mukhopadhyay S, Parkash O, et al. Sintering and crystallisation behaviour of chemically prepared cordierite for application in electronic packaging. *Ceram Int* 2004; 30: 1067–1070.
- [40] Marghussian VK, Balazadegan O, Eftekhari-yekta B. Crystallization behaviour, microstructure and mechanical properties of cordierite-mullite glass ceramics. *J Alloys Compd* 2009; 484: 902–906.
- [41] Wang F, Zhang W, Chen X, et al. Synthesis and characterization of low CTE value La₂O₃-B₂O₃-CaO-P₂O₅ glass/cordierite composites for LTCC application. *Ceram Int* 2019; 45: 7203–7209.
- [42] Ranachowski J, Ranachowski P, Ciesla M, et al. Modern arc-resistant materials for welding technology. *Ind Ceram* 1999; 19: 103–106.

- [43] 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.
- [44] Johnson R, Ganesh I, Saha BP, et al. Solid state reactions of cordierite precursor oxides and effect of CaO doping on the thermal expansion behaviour of cordierite honeycomb structures. *J Mater Sci* 2003; 38: 2953–2961.
- [45] Montanaro L, Bachiorrini A. Influence of some pollutants on the durability of cordierite filters for diesel cars. *Ceram Int* 1994; 20: 169–174.
- [46] Sallam EH, Serry MA, Naga SM. Low thermal expansion electrical insulators. *J Mater Sci* 1986; 21: 3269–3273.
- [47] Shi ZM, Bai X, Wang XF. Ce⁴⁺-modified cordierite ceramics. *Ceram Int* 2006; 32: 723–726.
- [48] Sumi K, Kobayashi Y, Kato E. Low-Temperature Fabrication of Cordierite Ceramics from Kaolinite and Magnesium Hydroxide Mixtures with Boron Oxide Additions. *J Am Ceram Soc* 2004; 82: 783–785.
- [49] Collin M, Rowcliffe D. Analysis and prediction of thermal shock in brittle materials. *Acta Mater* 2000; 48: 1655–1665.
- [50] Sglavo VM, Pancheri P. Crack decorating technique for fracture-toughness measurement in alumina. *J Eur Ceram Soc* 1997; 17: 1697–1706.
- [51] Leoni M, Scardi P, Sglavo VM. Relaxation of indentation residual stress in alumina: Experimental observation by X-ray diffraction. *J Eur Ceram Soc* 1998; 18: 1663–1668.
- [52] Sglavo VM, Green DJ. Influence of indentation crack configuration on strength and fatigue behaviour of soda-lime silicate glass. *Acta Metall Mater* 1995; 43: 965–972.
- [53] Smith SM, Scattergood RO. Crack-Shape Effects for Indentation Fracture Toughness Measurements. *J Am Ceram Soc* 1992; 75: 305–315.
- [54] Dwivedi P, Green DJ. Indentation Crack-Shape Evolution during Subcritical Crack Growth. *Journal of the American Ceramic Society* 1995; 78: 1240–1246.
- [55] Sglavo VM, Green DJ. Subcritical Growth of Indentation Median Cracks in Soda-Lime-Silica Glass. *Journal of the American Ceramic Society* 1995; 78: 650–656.
- [56] Tomba M. AG, Camerucci MA, Cavalieri AL. Indentation crack profiles of cordierite materials under mechanical and thermal biaxial stresses. *J Eur Ceram Soc* 2006; 26: 2527–2531.
- [57] Camerucci MA, Urretavizcaya G, Cavalieri AL. Mechanical behavior of cordierite and cordierite-mullite material evaluated by indentation techniques. *J Eur Ceram Soc* 2001; 21: 1195–1204.
- [58] El-Buaishi NM, Janković-Častvan I, Jokić B, et al. Crystallization behavior and sintering of cordierite synthesized by an aqueous sol-gel route. *Ceram Int* 2012; 38: 1835–1841.
- [59] Suzuki H, Ota K, Saito H. Preparation of Cordierite Ceramics From Metal Alkoxides (Part 2). Sintering. *Yogyo Kyokai Shi/Journal Ceram Soc Japan* 1987; 95: 170–175.
- [60] Shi ZM, Liu Y, Yang WY, et al. Evaluation of cordierite-ceria composite ceramics with oxygen storage capacity. *J Eur Ceram Soc* 2002; 22: 1251–1256.
- [61] Guo W, Lu H, Feng C. Influence of La₂O₃ on preparation and performance of porous cordierite from rice husk. *J Rare Earths* 2010; 28: 614–617.
- [62] Taruta S, Hayashi T, Kitajima K. Preparation of machinable cordierite/mica composite by low-temperature sintering. *J Eur Ceram Soc* 2004; 24: 3149–3154.
- [63] Suzuki H, Ota K, Saito H. Preparation of Cordierite Ceramics From Metal Alkoxides (Part 1) - Preparation and Characterization of the Powder. *Yogyo Kyokai Shi/Journal Ceram Soc Japan* 1987; 95: 163–169.
- [64] Chan KC, Ovenstone J, Ponton CB. Emulsion processing as a novel route to cordierite.

- J Mater Sci* 2002; 37: 971–976.
- [65] Douy A. Organic gels in the preparation of silico-aluminate powders. II. Cordierite. *J Eur Ceram Soc* 1991; 7: 397–403.
 - [66] Kobayashi Y, Sumi KS, Kato EK. Preparation of dense cordierite ceramics from magnesium compounds and kaolinite without additives. *Ceram Int* 2000; 26: 739–743.
 - [67] Sedmale G, Sperberga I, Sedmalis U, et al. Formation of high-temperature crystalline phases in ceramic from illite clay and dolomite. *J Eur Ceram Soc* 2006; 26: 3351–3355.
 - [68] Shi ZM, Liang KM, Gu SR. Effects of CeO₂ on phase transformation towards cordierite in MgO–Al₂O₃–SiO₂ system. *Mater Lett* 2001; 51: 68–72.
 - [69] Tamborenea S, Mazzoni AD, Aglietti EF. Mechanochemical activation of minerals on the cordierite synthesis. *Thermochim Acta* 2004; 411: 219–224.
 - [70] Yalamaç E, Akkurt S. Additive and intensive grinding effects on the synthesis of cordierite. *Ceram Int* 2006; 32: 825–832.
 - [71] Paul KT, Satpathy SK, Manna I, et al. Preparation and characterization of nano structured materials from fly ash: A waste from thermal power stations, by high energy ball milling. *Nanoscale Res Lett* 2007; 2: 397–404.
 - [72] Sedmale G, Patmalnieks A, Sedmalis U, et al. Kordierīta morfoloģija jauktā sastāva keramikā. *Mater un lietišķā ķīmija* 2006; 12: 32–39.
 - [73] G.Sedmale, I.Zuimača, J.Sētiņa, et al. Kordierīta veidošanās no illītu mālu un dolomītu saturošām kompozīcijām. *RTU Zinātniskie raksti* 2003; 7: 90–98.
 - [74] Gupta A Das, Sen PS, Sinha MK, et al. Effect of ZrO₂ addition on strength and dilation behaviour of cordierite ceramics. *J Mater Sci Lett* 1994; 13: 332–334.
 - [75] Ferraris M, Salvo M, Smeacetto F. Cordierite-mullite coating for SiCf/SiC composites. *J Eur Ceram Soc* 2002; 22: 2343–2347.
 - [76] Scardi P, Sartori N, Giachello A, et al. Influence of calcium oxide and sodium oxide on the microstructure of cordierite catalyst supports. *Ceram Int* 1993; 19: 105–111.
 - [77] Amick JA. Purification of Rice Hulls as a Source of Solar Grade Silicon for Solar Cells. *J Electrochem Soc* 1982; 129: 864–866.
 - [78] Ikram N, Akhter M. X-ray diffraction analysis of silicon prepared from rice husk ash. *J Mater Sci* 1988; 23: 2379–2381.
 - [79] Narciso-Romero FJ, Rodríguez-Reinoso F. Synthesis of SiC from rice husks catalysed by iron, cobalt or nickel. *J Mater Sci* 1996; 31: 779–784.
 - [80] Rahman IA. Preparation of Si₃N₄ by carbothermal reduction of digested rice husk. *Ceram Int* 1994; 20: 195–199.
 - [81] Choi NW, Mori I, Ohama Y. Development of rice husks-plastics composites for building materials. *Waste Manag* 2006; 26: 189–194.
 - [82] Okuyama M, Fukui T, Sakurai C. Phase transformation and mechanical properties of B₂O₃-doped cordierite derived from complex-alkoxide. *J Mater Sci* 1993; 28: 4465–4470.
 - [83] Mei S, Yang J, Ferreira JMF. Microstructural evolution in sol-gel derived P₂O₅-doped cordierite powders. *J Eur Ceram Soc* 2000; 20: 2191–2197.
 - [84] Dordević NG, Jovanić PB. Influence of mechanical activation on electrical properties of cordierite ceramics. *Sci Sinter* 2008; 40: 47–53.
 - [85] Kim BH, Lee KH. Crystallization and sinterability of cordierite-based glass powders containing CeO₂. *J Mater Sci* 1994; 29: 6592–6598.
 - [86] Maurer RD. Crystal nucleation in a glass containing titania. *J Appl Phys* 1962; 33: 2132–2139.
 - [87] Awano M, Takagi H. Synthesis of cordierite and cordierite-ZrSiO₄ composite by colloidal processing. *J Mater Sci* 1994; 29: 412–418.

- [88] Kaya C, Kaya F, Boccaccini AR. Fabrication of stainless-steel-fiber-reinforced cordierite-matrix composites of tubular shape using electrophoretic deposition. *J Am Ceram Soc* 2002; 85: 2575–2577.
- [89] Montanaro L. Durability of ceramic filters in the presence of some diesel soot oxidation additives. *Ceram Int* 1999; 25: 437–445.
- [90] Malachevsky MT, Fiscina JE, Esparza DA. Preparation of Synthetic Cordierite by Solid-State Reaction via Bismuth Oxide Flux. *J Am Ceram Soc* 2004; 84: 1575–1577.
- [91] Dupon RW, McConville RL, Musolf DJ, et al. Preparation of Cordierite below 1000°C via Bismuth Oxide Flux. *J Am Ceram Soc* 1990; 73: 335–339.
- [92] Ianoş R, Lazău I, Păcurariu C. Solution combustion synthesis of α -cordierite. *J Alloys Compd* 2009; 480: 702–705.
- [93] Petrović R, Janačković D, Božović B, et al. Densification and crystallization behaviour of colloidal cordierite-type gels. *J Serbian Chem Soc* 2001; 66: 335–343.
- [94] Lim BC, Jane HM. Crystallization kinetics and phase transformation characteristics in seeded monophasic cordierite gel. *J Mater Res* 1991; 6: 2427–2433.
- [95] Kazakos AM, Komarneni S, Roy R. Sol-gel Processing Of Cordierite: Effect of Seeding and Optimization of Heat Treatment. *J Mater Res* 1990; 5: 1095–1103.
- [96] Ismail MGMU, Tsunatori H, Nakai Z. Preparation of Mullite Cordierite Composite Powders by the Sol-Gel Method: Its Characteristics and Sintering. *J Am Ceram Soc* 1990; 73: 537–543.
- [97] Okamura T, Kishino T. Dielectric properties of rare-earth-added cordierite at microwave and millimeter wave frequencies. *Japanese J Appl Physics, Part 1 Regul Pap Short Notes Rev Pap* 1998; 37: 5364–5366.
- [98] Terada M, Kawamura K, Kagomiya I, et al. Effect of Ni substitution on the microwave dielectric properties of cordierite. *J Eur Ceram Soc* 2007; 27: 3045–3048.
- [99] Santacruz I, Moreno R, Rodrigues Neto JB. Preparation of cordierite materials with tailored porosity by gelcasting with polysaccharides. *Int J Appl Ceram Technol* 2008; 5: 74–83.
- [100] Gulati ST, Summers JC, Linden DG, et al. Impact of washcoat formulation on properties and performance of cordierite ceramic converters. *SAE Tech Pap*. Epub ahead of print 1991. DOI: 10.4271/912370.
- [101] Zievers JF, Eggerstedt P, Zievers EC. Porous ceramics for gas filtration. *Am Ceram Bul* 1991; 70: 108–111.
- [102] Naga S, El-Maghraby A, Al-Wassil AA, et al. Production of Cordierite Bodies from Saudi Raw Materials. *Ind Ceram* 2001; 21: 1–4.
- [103] Kumar S, Singh KK, Ramachandrarao P. Synthesis of cordierite from fly ash and its refractory properties. *J Mater Sci Lett* 2000; 19: 1263–1265.
- [104] Sepulveda P, Binner JGP. Processing of cellular ceramics by foaming and in situ polymerisation of organic monomers. *J Eur Ceram Soc* 1999; 19: 2059–2066.
- [105] Hu S, Feng B, Tang X, et al. Porous alumina ceramics obtained by particles self-assembly combing freeze drying method. *Materials (Basel)* 2019; 16: 1–14.
- [106] Stinkule A, Stinkuls Ģ. *Latvijas derīgie izrakteņi*. Riga: University of Latvia, 2013.
- [107] 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.
- [108] Todhunter R. *Crystalline phase development in cordierite glass-ceramics*. University of Warwick, 1984.
- [109] García E, Osendi MI, Miranzo P. Thermal diffusivity of porous cordierite ceramic burners. *J Appl Phys* 2002; 92: 2346–2349.

DARBA APROBĀCIJA

Par darba rezultātiem ziņots 13 zinātniskajās konferencēs, darba saturs publicēts 11 SCI ietvertās publikācijās, kā arī iegūts 1 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 Publishing, 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 CMTP 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.