

ВЛИЯНИЕ ВОЗМОЖНЫХ ЗАМЕЩЕНИЙ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ КОРДИЕРИТА

Пантелеенко Федор Иванович¹, Попов Ростислав Юрьевич²,
Шиманская Анна Николаевна²

¹Белорусский национальный технический университет

²Белорусский государственный технологический университет

*для корреспонденции: panteleyenkofi@tut.by



Информация о статье

Поступила:

17 ноября 2022 г.

Одобрена после

рецензирования:

01 декабря 2022 г.

Принята к публикации:

08 декабря 2022 г.

Ключевые слова:

модификаторы, добавки, твердые растворы, синтез, кордиерит, индиалит, температурный коэффициент линейного расширения, фазовый состав

Аннотация.

В статье рассмотрены процессы, протекающие при получении технической керамики на основе кордиерита, широко применяющейся в металлургической промышленности, станкостроении, автомобилестроении и других отраслях. Представлены результаты исследований материалов, синтезированных с использованием малых количеств оксидов-модификаторов, способствующих активизации процесса формирования термостойкой кристаллической фазы кордиерита и его высокотемпературной модификации индиалита, характеризующихся невысокими значениями температурного коэффициента линейного расширения. Описаны примеры возможных замещений в кристаллической структуре кордиерита, происходящие при использовании различных оксидных добавок, причины вероятных замещений. Исследовано влияние указанных модификаторов на теплофизические характеристики керамики. Определены интервалы температур, при которых оксиды-модификаторы проявляют свою активность в экспериментальных композициях. Предложена модель образования высокотемпературной модификации кордиерита (индиалита) в процессе синтеза керамики. Результаты исследований представляют теоретический и практический интерес в области синтеза термостойких материалов, расширяют представления о процессах, происходящих в многокомпонентных системах, и позволяют приблизиться к пониманию алгоритма формирования кристаллических фаз, создавая предпосылки для управления им. Использование предлагаемых способов и методов воздействия позволяет повысить эффективность производства за счет интенсификации процессов синтеза материалов при пониженных температурах обжига.

Для цитирования: Пантелеенко Ф.И., Попов Р.Ю., Шиманская А.Н. Влияние возможных замещений в кристаллической структуре кордиерита // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2022. № 6 (154). С. 36-49. doi: 10.26730/1999-4125-2022-6-36-49

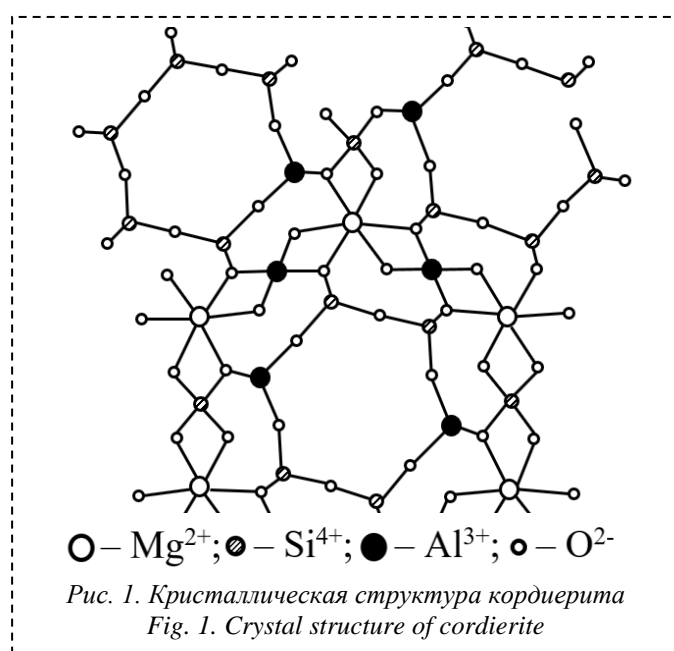
Кордиеритовая керамика является весьма востребованным материалом в металлургическом производстве, станкостроении, автомобиле- и машиностроении, производстве промышленного и бытового теплотехнического оборудования благодаря ряду ценных физико-технических и химических характеристик. Так, данный материал обладает высокой термостойкостью, которая составляет 650–700 °С и определяется особенностями строения керамики и прежде всего видом химической связи между атомами и анизотропией свойств в кристаллической структуре.

Таблица 1. Влияние добавок на свойства керамики на основе кордиерита
 Table 1. Effect of additives on the properties of cordierite-based ceramics

| Наименование добавки | Содержание | Влияние добавки |
|--|-----------------|---|
| SiO ₂ | До 14 мас. % | Возрастает прочность и модуль упругости |
| Al ₂ O ₃ | До 20 % | Повышается термическая стойкость и температура размягчения |
| 3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ (муллит) | До 80 мол. % | Увеличивается коэффициент трещиностойкости, повышаются термоударная вязкость и температура размягчения |
| Li ₂ O | 3–5 мол. % | Стабилизируется фаза μ-кордиерита |
| TiO ₂ | До 11 мас. % | Повышается термоударное сопротивление, а также диэлектрическая постоянная, снижается электросопротивление |
| GeO ₂ | До 50 мас. % | Снижается ТКЛР, улучшается формуемость, сопротивление к удару |
| ZrO ₂ , моноклинный ZrO ₂ , тетрагональный ZrO ₂ , кубический | До 50 мас. % | Увеличивается механическая прочность и трещиностойкость почти в 2 раза |
| MnO ₂ | До 10 мол. % | Увеличивается эмиссионная способность кордиерита (выделение кислорода) |
| CeO ₂ | До 5 мас. % | Прочность возрастает, термоупругость снижается |
| P ₂ O ₅ | До 1–2 мол. % | Ускоряются процессы кристаллизации кордиеритового стекла |
| Bi ₂ O ₃ | До 5 мол. % | Возрастает плотность кордиерита |
| Al ₂ TiO ₅ (тиалит) | До 30 мас. % | Увеличивается механическая прочность, огнеупорность, снижается пористость |
| ZrSiO ₄ (циркон) | До 50 мас. % | Повышаются прочность, термическая и химическая стойкость почти в 2 раза |
| Li ₂ O·Al ₂ O ₃ ·4SiO ₂ | До 50 мол. % | Снижается ТКЛР |
| C (алмаз) | До 20 объем., % | Повышаются прочность и теплопроводность |
| β-SiC | До 30 объем. % | Повышаются прочность на 40%, трещиностойкость на 80% |
| β-Si ₃ N ₄ α-Si ₃ N ₄ | До 20 объем. % | Увеличивается прочность и плотность |

Средние значения температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) керамики составляют $(0,8-3,2) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [1, 2]. Материал обладает достаточно высоким сопротивлением к тепловому удару, разность температур, вызывающая разрушение, лежит в интервале 250–1000 °С. Кордиерит по сравнению с другими материалами не является теплопроводным, по своим характеристикам он ближе к теплоизоляционным, его теплопроводность составляет 0,8–2,6 Вт/(м·К). Удельное объемное электрическое сопротивление кордиерита находится в пределах $10^7-10^{11} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ при температуре 20–600 °С, что позволяет относить его к изолирующим материалам. Химические характеристики кордиеритовой керамики по отношению к кислотам достаточно высоки, однако взаимодействие материала с растворами кислот, щелочей, солей и расплавами зависит прежде всего от кислотно-основных свойств кордиерита. В связи с преобладанием в составе алюмосиликата магния кислотных оксидов SiO₂ и Al₂O₃ он проявляет кислотные свойства [1, 2]. Однако химическая стойкость материалов, созданных на базе смесевых композиций кордиерита с другими веществами или добавками, может существенно отличаться от стойкости кордиерита.

Основными проблемами технологии получения кордиеритсодержащих изделий являются высокие температуры синтеза (более 1350 °С), что необходимо для достижения требуемого содержания кордиерита в материале, а также узкий интервал обжига, который обычно составляет 15–30 °С и обусловлен образованием расплавов с малой вязкостью при быстром нарастании его количества, что может приводить к деформации изделий [2, 6–10]. Кроме того, данный вид материала характеризуется недостаточной механической прочностью. С целью улучшения эксплуатационных свойств, а также технологичности применяемых масс в состав керамических



композиций вводят различные модифицирующие добавки.

Актуальность работы. Изыскание способов и методов активизации процессов синтеза керамических материалов (достижение необходимого уровня свойств материала при минимальных энергетических затратах), сохранение фазового состава, постоянства эксплуатационных характеристик керамики (ее долговечности) является актуальной задачей, осуществление которой возможно путем рационального подбора сырьевых компонентов и вводимых добавок, оптимизации технологических параметров синтеза.

Целью настоящих исследований является получение термостойких

кордиеритсодержащих материалов при пониженных температурах синтеза с необходимым набором эксплуатационных характеристик.

Использование эффективных минерализующих добавок может обеспечить достижение указанной цели: заданного фазового состава (без существенного его изменения в случае использования малого количества добавок) и приобретения необходимых свойств при снижении температуры синтеза материала.

В таблице 1 приведены данные по влиянию некоторых добавок на свойства кордиеритовой керамики [2].

Применение такого разнообразия добавок может быть связано с особенностью структуры кордиерита, способной вмещать в себя различные химические элементы, образуя целый ряд непрерывных твердых растворов. По данным [1, 2, 11] кордиерит может образовывать ограниченный ряд твердых растворов, которые начинаются от $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ и идут в сторону гипотетического соединения $3MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$.

Структура кордиерита представлена шестерными кольцами, которые состоят из четырех тетраэдров SiO_4^{4-} и двух тетраэдров AlO_4^{5-} ($Al_2Si_4O_{18}$), связанных вершинами. Кольца соединяются двумя общими атомами кислорода, между которыми образуется канал. Подобные колонны колец скрепляются друг с другом тетраэдрами AlO_4^{5-} и октаэдрами MgO_6^{10-} . В центре каналов гексагональных колонок могут размещаться крупные катионы (Ca^{2+} , Na^+ , K^+) и молекулы (CO_2 , H_2O) (рис. 1) [1].

Следует отметить, что подобная структура способствует внедрению значительного количества катионов, как двухвалентных, так и трехвалентных, которые существенным образом могут изменять свойства кордиеритсодержащей керамики, чем зачастую пользуются ученые во всем мире [1–3].

По своему принципу замещения изоморфизмы могут быть гетеровалентные и изовалентные. В гетеровалентном изоморфизме участвуют ионы разной валентности. Гетеровалентный изоморфизм наблюдается в тех случаях, когда существует возможность компенсации зарядов. Подобная компенсация может осуществляться следующими путями:

- сопряженная замена;
- изоморфизм с заполнением пространства: появление дырочных вакансий, вхождение в вакантные позиции дополнительных атомов или групп атомов, внедрение дополнительного атома в межузельное пространство.

При изовалентном изоморфизме происходит замена одного элемента другим элементом такой же валентности.

Изоморфизм может классифицироваться по степени совершенства как совершенный (неограниченный) и несовершенный (ограниченный).

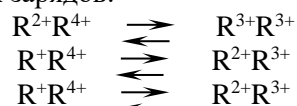
Неограниченный изоморфизм наблюдается, когда возможна полная замена одних атомов

другими, т.е. могут существовать два крайних и все промежуточные по составу минералы.

Если изоморфные вещества способны образовывать кристаллы ограниченной смесимости, речь идет об ограниченном изоморфизме [4, 5, 12].

Изоморфные замещения в минералах (в особенности природного происхождения) в большинстве случаев являются скорее правилом, чем исключением.

Возможность изоморфного замещения в большей степени зависит от размеров ионов, чем от их валентности. Наиболее простым является случай, когда замещаемые ионы обладают как равными размерами, так и равными зарядами, например Mg^{2+} и Fe^{2+} . Однако в природе также известны замещения ионов натрия на кальций и обратно, которые встречаются гораздо чаще, чем замещения между ионами натрия и калия. Ионы Na^+ и Ca^{2+} обладают близкими ионными радиусами, в то время как размеры иона K^+ значительно больше размеров этих ионов. Замещения между ионами с различной валентностью всегда происходят при условии сохранения баланса всех положительных и отрицательных зарядов:



В некоторых случаях, когда имеются дополнительные промежутки между ионами, возможны и подобные замещения:



Нередко подобные замещения ограничены определенным пределом, что связано главным образом с тем, что при переходе конкретного предела замещений более устойчивым становится другой тип кристаллической структуры, отличный от первоначального [5, 12].

Установлено [1], что, если два иона обладают одинаковым зарядом, но несколько отличающимися радиусами, меньший по размеру ион способен легче внедряться в решетку и вследствие этого концентрироваться в минерале на ранних стадиях его формирования. Если же радиусы ионов одинаковы, а заряды различны, то ион с большим зарядом легче внедряется в структуру кристаллической решетки и быстрее концентрируется на начальных стадиях кристаллизации [12].

Вхождение изоморфных примесей в минерал должно осуществляться без существенного преобразования его кристаллической решетки, поскольку перестройка структуры привела бы к формированию нового минерала [5].

Изоморфизм возможен при нескольких условиях [5]:

1) При относительной близости ионных радиусов, участвующих в изоморфных замещениях частиц. По правилу Гримма–Гольдшмидта, в простых кристаллах разность между радиусами не должна превышать 15%.

2) Участвующие в замещениях элементы должны характеризоваться некоторым сходством химических свойств. Это в первую очередь должно определяться подобием их внешних электронных оболочек.

3) Должно обеспечиваться сохранение электронейтральности кристаллической структуры минерала за счет компенсации зарядами новых входящих в состав химических элементов.

По данным [1, 2] кристаллическая структура кордиерита склонна к подобным явлениям и позволяет осуществлять замещение ионов Mg^{2+} на ряд других, что может существенно сказываться на свойствах керамических материалов. При этом известно, что кордиерит способен образовывать ряд твердых растворов с кремнеземом и глиноземом [2], приводящих к преобразованию технических (механических), электрофизических и химических характеристик керамики.

Согласно данным, приведенным выше, одним из факторов, определяющих возможность образования твердых растворов замещения, является относительный размер замещаемого и замещающего иона или атома. Данные ионы не обязательно должны характеризоваться одинаковой валентностью или зарядом, поскольку в некоторых случаях может наблюдаться спаренное замещение ионов, в результате которого одновременно протекают и другие структурные перераспределения элементов, обеспечивающие электронейтральность всей системы. Однако, если заряды различаются более чем на единицу, такое замещение в структуре материала практически невозможно. Исследования [2, 13–19] подтверждают утверждение о том, что для замещения одних ионов другими в структуре при низкой температуре синтеза

Таблица 2. Усредненный химический состав сырьевых компонентов

Table 2. Average chemical composition of raw materials

| Компонент | Наименование оксидов и их содержание, мас. % | | | | | | | | | ППП, мас. % |
|--------------------------------|--|--------------------------------|------------------|--------------------------------|------|-------|-------------------|------------------|-----------------|----------------|
| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | TiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | Na ₂ O | K ₂ O | SO ₂ | |
| Глина Веселовская | 59,20 | 34,00 | 1,50 | 1,00 | 0,40 | 0,60 | 0,30 | 2,10 | 0,11 | 9,67 |
| Тальк Онотский | 58,41 | 0,58 | – | 0,52 | 0,12 | 35,06 | – | – | 0,32 | 4,99 |
| Гиббсит (Al(OH) ₃) | 0,19 | 62,50 | – | 0,01 | – | – | – | 1,00 | – | 36,31 |
| Шамот алюмосиликатный | 32,49 | 64,09 | 0,40 | 0,67 | 0,14 | 0,06 | 0,01 | 2,07 | – | – |

необходимо, чтобы их кристаллохимические характеристики были близки (разница ионных радиусов не должна превышать 15%). В таком случае к ионам, способным замещать ион Mg²⁺ в структуре кордиерита, следует отнести Be²⁺, Fe²⁺, Cr²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Co²⁺, Mn²⁺. При использовании высокотемпературной обработки разница в размерах ионов может несколько превышать указанное значение. В процессе снижения температуры сформированные при синтезе твердые растворы могут распадаться на ряд самостоятельных фаз вследствие их малой устойчивости при данных условиях.

В настоящей работе в качестве модифицирующих добавок применялись оксиды, которые способны осуществлять изоморфные замещения в структуре кордиерита и позволяют оптимизировать некоторые характеристики керамики.

В качестве основных сырьевых материалов применялись: огнеупорная глина месторождения «Веселовское» (Донецкая обл., Украина, ТУ У 14.2–00282049–003), тальк онотский (ГОСТ 21234–75), гиббсит (ТУ 1711–001–00658716–99), алюмосиликатный шамот (ГОСТ 390–96). Химический состав используемых для синтеза керамики сырьевых материалов приведен в таблице 2.

Составы керамических масс выбирались таким образом, чтобы обеспечивать в конечном продукте стехиометрическое соотношение кордиеритобразующих оксидов 2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂.

Образцы керамики получались следующим образом. Высушенные и измельченные до прохождения через сито с сеткой № 1 сырьевые компоненты взвешивались в соответствии с рецептурой, усреднялись и измельчались в течение 20 мин в планетарной лабораторной мельнице фирмы Retsch PM-100. На этой стадии подготовки керамической массы в состав вводились модифицирующие добавки в количестве от 0,25 до 1,00 мас. %. Приготовленная смесь увлажнялась до влажности 6–8 мас. %, протиралась через сито с сеткой № 1. Полученный пресс-порошок вылеживался в течение 1 сут. для усреднения по составу и влажности. Формование образцов осуществлялось на гидравлическом прессе при давлении около 35–40 МПа. После сушки полуфабрикатов образцов в электрическом сушильном шкафу при температуре 100±10 °С осуществлялся однократный обжиг в электрической муфельной печи в интервале температур 1100–1300 °С. Скорость подъема температуры составляла 250–300 °С/ч. Охлаждение печи осуществлялось инерционно.

Методология работы.

Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) керамических материалов измерялся на электронном dilatометре DIL 402 PC фирмы «Netzsch» (Германия) в интервале температур 20–400 °С при постоянной скорости нагрева образцов в печи, составляющей 5 °С/мин (ГОСТ 27180 – 86).

Фазовый состав синтезированных материалов определялся с помощью дифрактометра D8 ADVANCE фирмы «Bruker AXS» (Германия). Для идентификации кристаллических фаз использовалась программа идентификации PD Win 2.0. «Порошковые методы рентгеновского анализа» (НПП «Буревестник», г. Санкт-Петербург) и международная картотека Join Comite on Powder Diffraction Standarts, 2003 соответственно.

Микроструктура и химический состав исследовались с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-2201 JEOL (Япония).

В таблице 3 представлены характеристики добавок, применяющихся в работе.

Важными критериями оценки возможных замещений в структуре кордиерита могут служить dilatометрические и рентгенофазовые исследования, которые косвенно подтверждают

Таблица 3. Характеристика кордиеритобразующих оксидов, а также добавок-модификаторов, используемых в работе

Table 3. Characteristics of cordierite-forming oxides, as well as additives-modifiers used in the work

| Соединение | Степень окисления | Ионный радиус, нм | Название минерала | Сингония | Параметры кристаллической решетки (ячейки) | | |
|---------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|----------------|--|--------|---------|
| | | | | | a, нм | b, нм | c, нм |
| Кордиеритобразующие соединения | | | | | | | |
| SiO ₂ | Si ⁴⁺ | 0,039–0,041 | Кварц | Тригональная | 0,4913 | | 0,5405 |
| Al ₂ O ₃ | Al ³⁺ | 0,050 – 0,057 | Корунд | Гексагональная | 0,4760 | | 1,300 |
| MgO | Mg ²⁺ | 0,065 – 0,078 | Периклаз | Кубическая | 0,4210 | | |
| Добавки-модификаторы | | | | | | | |
| NbO ₂ | Nb ⁴⁺ | 0,066 – 0,074 | – | Тетрагональная | 1,3690 | | 0,59871 |
| NiO | Ni ²⁺ | 0,072–0,078 | Бунзенит | Кубическая | 0,4170 | | |
| TiO ₂ | Ti ⁴⁺ | 0,064–0,068 | Рутил | Тетрагональная | 0,4580 | | 0,2950 |
| ZrO ₂ | Zr ⁴⁺ | 0,080–0,087 | Бадделейт | Моноклинная | 0,5170 | 0,5230 | 0,5340 |
| Cr ₂ O ₃ | Cr ³⁺ | 0,064–0,069 | Эсколайт | Ромбическая | 0,4959 | | 1,35942 |
| CeO ₂ | Ce ⁴⁺ | 0,101–0,102 | Церианит | Кубическая | 0,5420 | | |
| FeO | Fe ²⁺ | 0,076–0,078 | Вюстит | Кубическая | 0,4300 | | |
| Fe ₂ O ₃ | Fe ³⁺ | 0,064–0,079 | Гематит | Тригональная | 0,5420 | 0,5040 | 1,3720 |

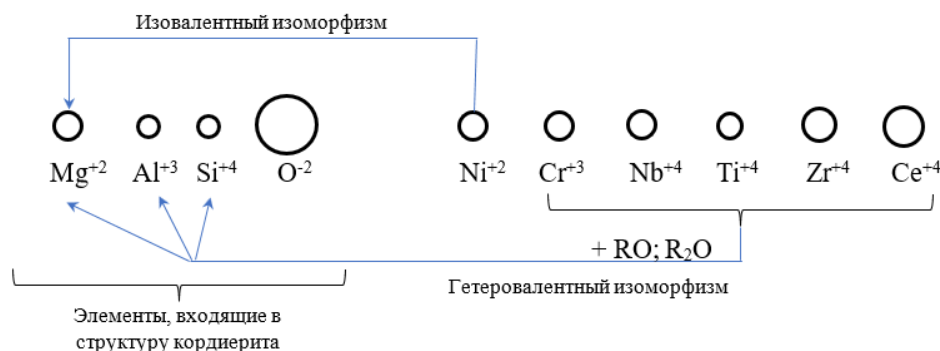


Рис. 2. Соотношение относительных размеров ионов и возможные структурные замещения в кристаллической решетке кордиерита

Fig. 2. The ratio of the relative sizes of ions and possible structural substitutions in the crystal lattice of cordierite

преобразования, протекающие в материале при синтезе.

Введение минерализующих добавок оказывает неоднозначное влияние на процессы, происходящие при формировании кордиеритовой фазы, о чем свидетельствуют значения дилатометрических исследований (таблица 4; рис. 3, 4).

Схема возможных замещений в кристаллической структуре кордиерита представлена на рис. 2.

Диоксиды ниобия и церия уже на начальной стадии синтеза при незначительных концентрациях оказывают активизирующее влияние на процессы формирования малорасширяющихся фаз (кордиерита и индиалита), что в целом положительно сказывается на

Таблица 4. Влияние добавок-модификаторов на температурный коэффициент линейного расширения образцов кордиеритовой керамики

Table 4. Effect of modifier additives on the temperature coefficient of linear expansion of cordierite ceramic samples

| Содержание добавки, мас. % | ТКЛР материала, $\alpha \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ | | | | | |
|-----------------------------------|---|-------|------------------|------------------|--------------------------------|------------------|
| | NbO ₂ | NiO | TiO ₂ | ZrO ₂ | Cr ₂ O ₃ | CeO ₂ |
| T_{обж.} – 1100 °C | | | | | | |
| Без добавки | 5,820 | 5,820 | 5,820 | 5,820 | 5,820 | 5,820 |
| 0,25 | 5,811 | 6,737 | 6,240 | 6,608 | 6,649 | 5,363 |
| 0,50 | 5,780 | 6,960 | 6,496 | 6,802 | 6,883 | 5,043 |
| 0,75 | 5,761 | 7,013 | 6,619 | 6,810 | 6,895 | 4,773 |
| 1,00 | 5,732 | 7,021 | 6,670 | 6,823 | 6,919 | 4,553 |
| T_{обж.} – 1200 °C | | | | | | |
| Без добавки | 4,009 | 4,009 | 4,009 | 4,009 | 4,009 | 4,009 |
| 0,25 | 3,699 | 4,317 | 3,631 | 3,673 | 3,820 | 2,933 |
| 0,50 | 3,556 | 4,481 | 3,418 | 3,521 | 3,644 | 2,411 |
| 0,75 | 3,440 | 4,530 | 3,290 | 3,439 | 3,573 | 2,134 |
| 1,00 | 3,422 | 4,523 | 3,243 | 3,429 | 3,553 | 1,998 |
| T_{обж.} – 1300 °C | | | | | | |
| Без добавки | 2,270 | 2,270 | 2,270 | 2,270 | 2,270 | 2,270 |
| 0,25 | 1,881 | 2,020 | 1,873 | 1,988 | 1,917 | 1,531 |
| 0,50 | 1,720 | 1,891 | 1,711 | 1,846 | 1,757 | 1,131 |
| 0,75 | 1,660 | 1,821 | 1,633 | 1,781 | 1,710 | 0,940 |
| 1,00 | 1,631 | 1,749 | 1,561 | 1,735 | 1,686 | 0,862 |

термостойкости керамического материала. Кроме того, при температуре выше 1200°C начинает проявлять себя и диоксид титана.

Введение диоксидов церия и титана обеспечивает неплохие результаты уже при температуре 1200°C, что позволяет снизить температуру обжига на 150°C по сравнению с аналогами, температура синтеза которых составляет 1350°C. Температурный коэффициент линейного расширения образцов, содержащих указанные добавки, составляет $(3,2-3,3) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и $(2,0-2,9) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для керамических материалов, включающих диоксиды титана и церия соответственно (содержание модифицирующей добавки – 0,75–1,0 мас. %). Включение оксида никеля в состав керамических композиций при их обжиге в интервале температур 1100–1300°C не оказывает положительного влияния на теплофизические характеристики, воздействие NiO начинает фиксироваться при температурах, превышающих указанный предел (выше 1300 °C). Изучение поведения указанных добавок позволяет сделать предположения о том, что диоксид титана и церия интенсивнее встраиваются в структуру кордиерита и индиалита, что связано как с меньшим ионным радиусом Ti⁴⁺ и Ce⁴⁺, так и с более высоким зарядом образующихся при термическом воздействии ионов. Полученные данные не противоречат теоретическим сведениям, представленным в классической литературе по процессам формирования твердых растворов, и в некоторой степени подтверждают информацию ученых, проводивших исследования в указанных направлениях. Активизация процессов фазообразования для всех остальных добавок начинает фиксироваться при температурах выше 1300°C (рис. 3, 4).

Важными характеристиками диоксида церия являются высокая термостойкость, а также структурные особенности соединения, выражающиеся в обладании минимальной поверхностной энергией, которая может способствовать снижению энергетических затрат при формировании новых кристаллических образований. Все эти ценные качества, по-видимому, проявляются и в случае использования его в качестве минерализующей добавки.

Исследование фазового состава синтезированных образцов свидетельствует о том, что в области температур 1200–1300°C основными кристаллическими фазами являются кордиерит,

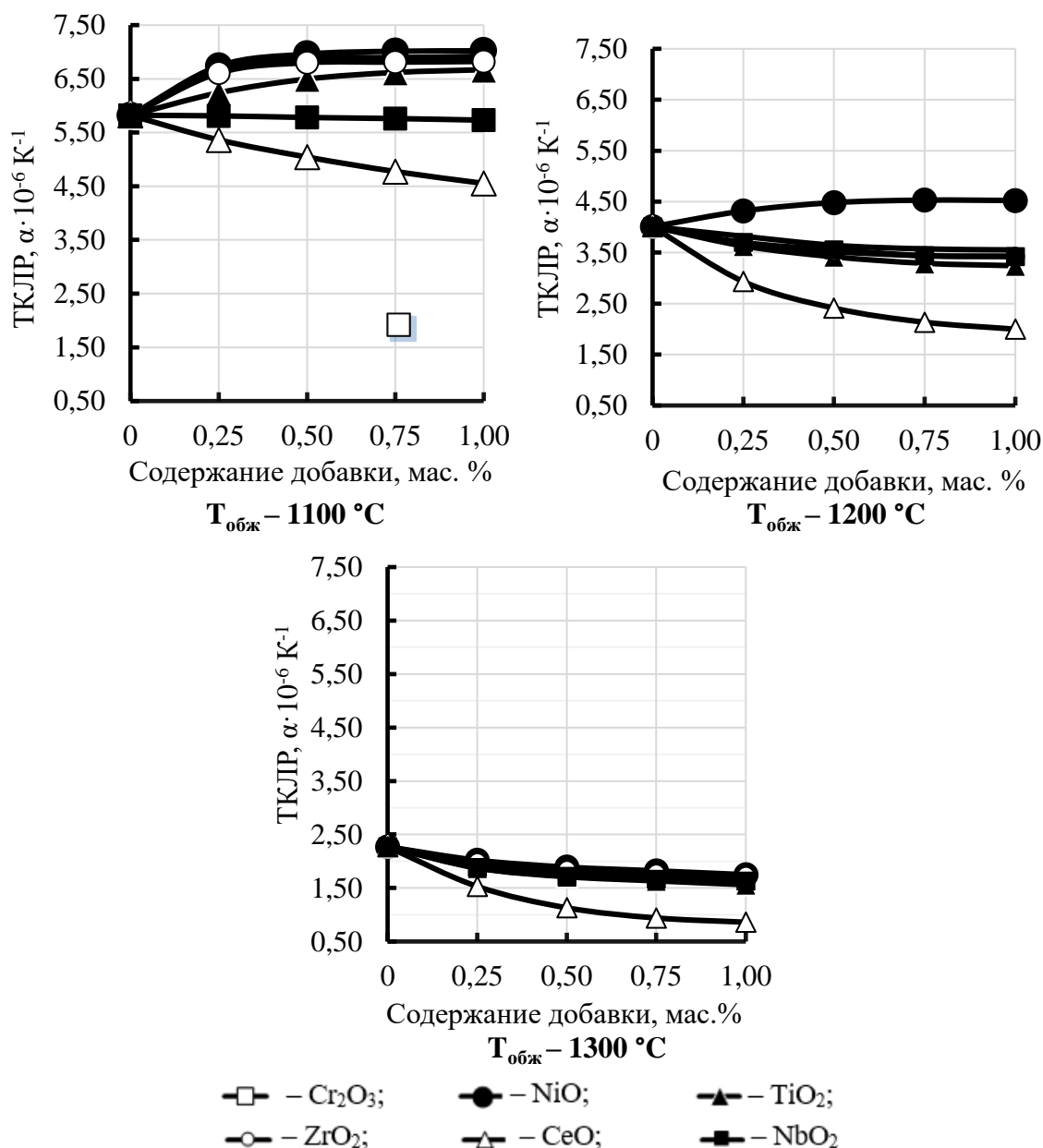


Рис. 3. Результаты дилатометрических исследований образцов, включающих различные добавки
 Fig. 3. Results of dilatometric studies of samples including various additives

индиалит, муллит, реже – шпинель и энстатит. Корунд фиксируется при температурах 800–900°C, видимо, вследствие разложения гиббсита.

В области 1150°C фиксируются проявления кристобалита, которые при незначительном изменении температуры в меньшую или большую сторону исчезают, участвуя в формировании новых кристаллических фаз или расплава.

Особенности структуры исходных компонентов и продуктов синтеза приведены в таблице 5.

Анализ полученных данных позволяет сделать выводы о том, что в процессе синтеза в материале идут следующие преобразования кристаллических решеток (рис. 5).

Изучение фазового состава керамики с помощью рентгеноструктурного анализа, оптической микроскопии, а также анализ результатов дилатометрических исследований позволили определить количественное содержание кордиеритовой фазы в синтезированном при 1300°C материале (количество кордиерита составляет не менее 80%). Соотнесение данных, приведенных выше (таблица 5), с количественным и качественным составом полученных

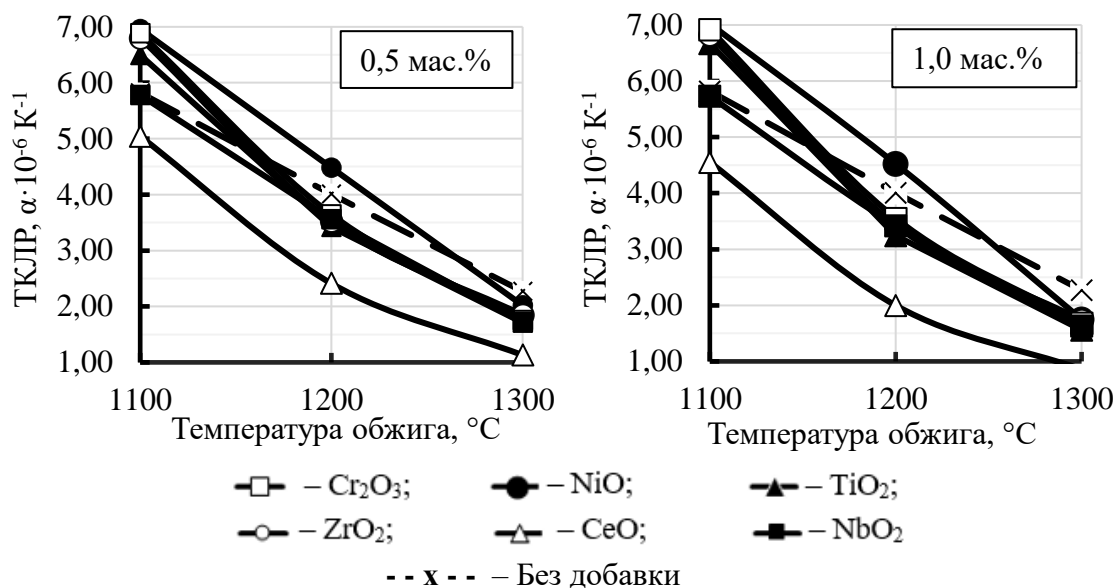


Рис. 4. Влияние температуры синтеза на температурный коэффициент линейного расширения образцов

Fig. 4. Effect of synthesis temperature on temperature coefficient of linear expansion of samples

Таблица 5. Характеристика структуры минералов

Table 5. Characteristics of the mineral structure

| Название минерала | Формула | Сингония | Параметры кристаллической решетки (ячейки) | | |
|----------------------------|---|--|--|--------|--------|
| | | | a, нм | b, нм | c, нм |
| Исходные компоненты | | | | | |
| Каолинит | $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ | Триклинная | 0,5140 | 0,8930 | 0,7370 |
| Тальк | $\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ | Моноклинная | 0,5260 | 0,9100 | 1,8810 |
| Гиббсит | $\text{Al}(\text{OH})_3$ | Моноклинная | 0,8680 | 0,5070 | 0,9720 |
| Продукты синтеза | | | | | |
| Кордиерит | $\text{Al}_3(\text{Mg}, \text{Fe}^{+2})_2(\text{Si}_5\text{Al})\text{O}_{18}$ | Ромбическая | 1,7060 | 0,9690 | 0,9370 |
| Индиалит | $\text{Al}_3(\text{Mg}, \text{Fe}^{+2})_2(\text{Si}_5\text{Al})\text{O}_{18}$ | Гексагональная | 0,9810 | | 0,9350 |
| Корунд | Al_2O_3 | Тригональная | 0,4785 | | 1,2991 |
| Шпинель | MgAl_2O_4 | Кубическая | 0,8090 | | |
| Кварц | SiO_2 | Тригональная | 0,4913 | | 0,5405 |
| α -кristобали т | SiO_2 | Тетрагональная, кубическая | 0,4970 | | 0,6920 |
| β -кristобали т | SiO_2 | Кубическая, моноклинная (триклинная) | 0,7050 | | |
| Энстатит | MgSiO_3 | Ромбическая | 1,8230 | 0,8800 | 0,5180 |
| Муллит | $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ | Ромбическая | 0,7580 | 0,7680 | 0,2880 |

материалов позволяет сделать выводы о том, что большая часть вещества сложена низшей (ромбической) и средней (гексагональной) категориями и лишь 20% всеми остальными (преимущественно высшей (кубической)).

Проходящие при синтезе процессы сопровождаются минимальными затратами энергии (в результате преобразования структуры исходных компонентов и достройки ее до структуры первоначально низкотемпературной модификации кордиерита, затем – высокотемпературной). Структурные изменения, протекающие при синтезе, приведены на рис. 6. Первоначально идет искажение моноклинной и триклинной формы решетки до ромбической, потом – объединение нескольких ромбических призм в гексагональную призму.

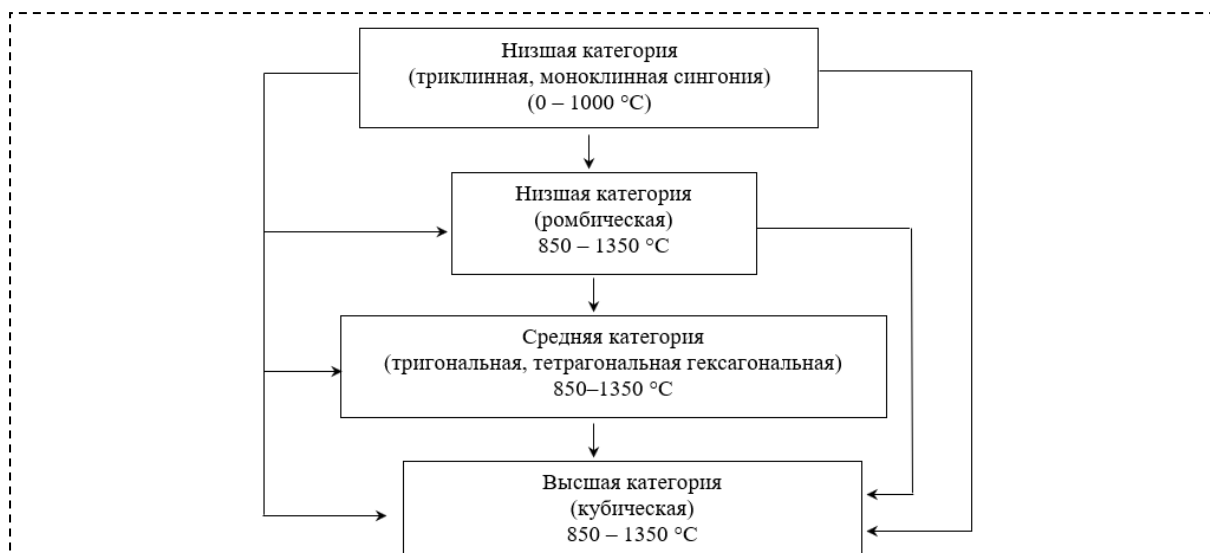


Рис. 5. Структурные преобразования, происходящие в компонентах керамических масс при их термической обработке

Fig. 5. Structural transformations occurring in the components of ceramic masses during their heat treatment

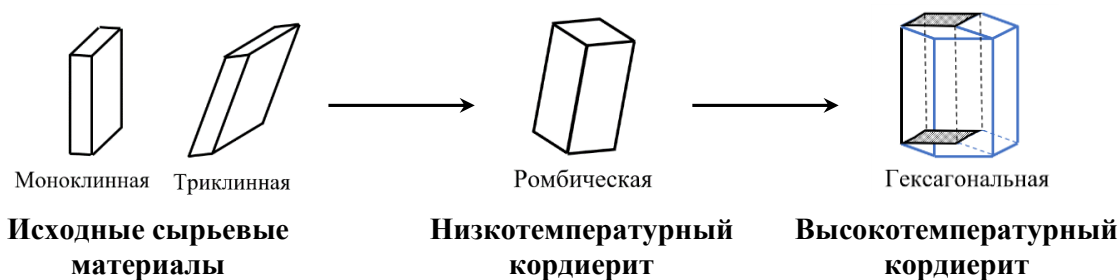


Рис. 6. Процесс формирования кордиерита

Fig. 6. The process of cordierite formation

Введение добавок-модификаторов способствует интенсификации процессов фазообразования, стабилизации высокотемпературной модификации кордиерита (индиалита), снижению энергетических затрат при синтезе керамики при сохранении высоких значений теплофизических характеристик.

Таким образом, исследования, проведенные в данном направлении, позволяют приблизиться к пониманию процессов формирования кристаллических фаз, расширить знания в области синтеза технической керамики и способствовать созданию технологических и химических способов управления структурными преобразованиями в веществе и модификацией свойств функциональных материалов.

Выводы по работе. На основании проведенных исследований определено влияние различных минерализующих добавок на формирование низкорасширяющихся фаз (кордиерита и индиалита) в температурном интервале 1100–1300°C, а также установлены их минимальные рабочие концентрационные пределы, обеспечивающие достижение необходимых значений температурного коэффициента линейного расширения. Представлен фазовый состав синтезированной керамики, а также вероятная модель формирования высокотемпературной модификации кордиерита (индиалита). Осуществлен синтез термостойкой кордиеритсодержащей керамики при пониженных (менее 1200°C) температурах обжига.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Попов Р. Ю. Термостойкие керамические кордиеритсодержащие материалы с пониженной температурой спекания: дис. ... канд. техн. наук: 17.05.11. Минск, 2011. 175 с.

2. Авакумов Г. Н., Гусев А. А. Кордиерит – перспективный керамический материал. Новосибирск : Наука, 1999. 167 с.
3. Дятлова Е. М., Миненкова Г. Я., Колонтаева Т. В. Интенсификация спекания муллит-кордиеритовой керамики с применением минерализаторов // Стекло и керамика. 2000. № 12. С. 24–28.
4. Явление изоморфизма [Электронный ресурс]. 2016. Режим доступа: https://www.bygeo.ru/materialy/pervyi_kurs/mineralogiya-ch1-chtenie/1683-yavlenie-izomorfizma-tipy-izomorfizma.html. Дата доступа: 07.11.2022.
5. Булах А. Г., Золотарев А. А., Кривовичев В. Г. Структура, изоморфизм, формулы, классификация минералов. СПб. : Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2014. 133 с.
6. Тахер Е. А. Плотнospекшающаяся кордиеритовая керамика с расширенным интервалом спеченного состояния // Стекло и керамика. 1976. № 10. С. 14–26.
7. Тахер Е. А. Кордиеритовый материал с интервалом спеченного состояния 300°C // Стекло и керамика. 1977. № 7. С. 23–25.
8. Алексеева Л. Л., Бедрик О. М., Грум-Гржимайло О. С. О роли жидкой фазы при синтезе кордиерита. М. : НИИстройкерамика, 1980. С. 124–134.
9. Тахер Е. А. Плотнospекшающаяся кордиеритовая керамика // Стекло и керамика. 1974. № 2. С. 21–23.
10. Бобкова Н. М. Проблемы получения термостойкой высокопрочной и жаростойкой керамики // Стекло и керамика. 1992. № 7. С. 12–14.
11. Бендовский Е. Б., Гузман И. Я. Формирование проницаемой структуры керамики зернистого строения // Стекло и керамика. 2004. № 11. С. 13–15.
12. Брэгг У. Л., Кларингбулл Г. Ф. Кристаллическая структура минералов / У. Л. Брэгг, Г. Ф. Кларингбулл. М. : Издательство «Мир». 1967. 383 с.
13. Бобкова Н. М. Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов. Минск : Вышэйшая школа, 2007. 301 с.
14. Эйтель В. Физическая химия силикатов. М. : изд-во иностр. лит-ры, 1962. 1055 с.
15. Блинов В. А. О связи между структурой стекла и стеклокристаллического материала в литиевоалюмосиликатной и кордиеритовой системах // Стеклообразное состояние: тр. пятого всесоюз. совещ.; под ред. Е. А. Порай-Кошиц, Л., 1971. С. 340–343.
16. Galakhov A. V., Shevchenko V. Y. Phase transformation in Al–Si–Mg gels: effect of additions of Ti, Ce and Zr // Journal of the European Ceramic Society. 1991. Vol. 8, No. 3. P. 177–180. [https://doi.org/10.1016/0955-2219\(91\)90072-8](https://doi.org/10.1016/0955-2219(91)90072-8).
17. Радзиховский Л. А. Фазовые превращения в кордиеритовых массах с добавками ZrO₂, Cr₂O₃, CrB₂, MoSi₂, TiO₂ // Тр. НИИстройкерамика. Вып. 19: Обжиговые свойства керамических масс и глазурей. М., 1973. С. 125–138.
18. Павлова В. Н., Журьяри З. Л., Рожнова Т. А. Закономерности минералообразования стеклокристаллических материалов в системах R₂O (RO) – Al₂O₃ – SiO₂ – TiO₂ // Катализируемая кристаллизация стекла: сб. науч. тр.; под ред. А. В. Стрекалова. Рига, 1986. С. 80–82.
19. Shi Z. M. [et al.] Effect of cerium addition on phase transformation and microstructure of cordierite ceramics prepared by sol-gel method // Journal of Materials Science. 2001. Vol. 36. P. 5227–5230. <https://doi.org/10.1023/A:1012454130622>.

© 2022 Авторы. Эта статья доступна по лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Об авторах:

Пантелеенко Федор Иванович, член-корреспондент НАН Беларуси, Заслуженный деятель науки РБ, доктор техн. наук, профессор, заведующий кафедрой порошковой металлургии, сварки и технологии материалов, Белорусский национальный технический университет (220013, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Я. Коласа 24, корпус 7), e-mail: panteleyenkofi@tut.by

Попов Ростислав Юрьевич, кандидат техн. наук, доцент, доцент кафедры технологии стекла и керамики, Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет» (220006, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Свердлова, 13а), e-mail: rosropov@mail.ru

Шиманская Анна Николаевна, кандидат техн. наук, старший преподаватель кафедры технологии стекла и керамики, Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет» (220006, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Свердлова, 13а), e-mail: anna.shimanskaya.86@mail.ru

Заявленный вклад авторов:

Пантелеенко Федор Иванович – планирование эксперимента, интерпретация экспериментальных данных, научное сопровождение работы, подготовка выводов

Попов Ростислав Юрьевич – синтез и исследование свойств образцов, анализ данных, написание статьи, подготовка выводов

Шиманская Анна Николаевна – исследование свойств, обработка литературы, анализ полученных данных, написание статьи, оформление графического материала

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Original article

ON THE EFFECT OF POSSIBLE SUBSTITUTIONS IN THE CRYSTAL STRUCTURE OF CORDIERITE

Fyodor I. Panteleenko¹, Rostislav Yu. Popov², Hanna N. Shymanskaya²

¹Belarusian National Technical University

²Belarusian State Technological University

*for correspondence: panteleyenkofi@tut.by



Article info

Submitted:

17 November 2022

Approved after reviewing:

01 December 2022

Accepted for publication:

08 December 2022

Keywords: modifiers, additives, solid solutions, synthesis, cordierite, indialite, temperature coefficient of linear expansion, phase composition

Abstract.

The article discusses the processes occurring in the production of technical ceramics based on cordierite, widely used in the metallurgical industry, machine tool construction, automotive industry, and other. The results of studies of materials synthesized using small amounts of modifier oxides that contribute to the activation of the formation of a heat-resistant crystalline phase of cordierite and its high-temperature modification of indialite, characterized by low values of the temperature coefficient of linear expansion, are presented. Examples of possible substitutions in the crystal structure of cordierite occurring with the use of various oxide additives, the causes of probable substitutions are described. The influence of these modifiers on the thermophysical characteristics of ceramics is investigated. The temperature ranges at which modifier oxides exhibit their activity in experimental compositions are determined. A model of the formation of a high-temperature modification of cordierite (indialite) in the process of ceramic synthesis is proposed. The research results are of theoretical and practical interest in the field of synthesis of heat-resistant materials, expand the understanding of the processes occurring in multicomponent systems, and allow us to get closer to understanding the algorithm for the formation of crystalline phases, creating prerequisites for controlling it. The use of the proposed methods and methods of influence makes it possible to increase production efficiency by intensifying the processes of synthesis of materials at low temperatures.

For citation: Panteleenko F.I., Popov R.Yu., Shymanskaya H.N. On the effect of possible substitutions in the crystal structure of cordierite. *Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*=Bulletin of the Kuzbass State Technical University. 2022; 6(154):36-49. (In Russ., abstract in Eng.). doi: 10.26730/1999-4125-2022-6-36-49

REFERENCES

1. Popov R.Yu. Termostoykie keramicheskie kordieritsoderzhashchie materialy s ponizhennoy temperaturoy spekaniya [Heat-resistant ceramic cordierite-containing materials with a reduced sintering temperature]: dis. ... kand. tekhn. nauk: 17.05.11. Minsk, 2011. 175 P.
2. Avakumov G.N., Gusev A.A. Kordierit – perspektivnyy keramicheskiy material [Cordierite is a promising ceramic material]. Novosibirsk: Science; 1999. 167 P.
3. Dyatlova E.M., Minenkova G.Ya, Kolontaeva T.V. Intensifikatsiya spekaniya mullito-kordieritovoy keramiki s primeneniem mineralizatorov [Intensification of sintering of mullite-cordierite ceramics using mineralizers]. *Steklo i keramika [Glass and ceramics]*. 2000; 12:24–28.

4. Yavlenie izomorfizma [The phenomenon of isomorphism]. URL: https://www.bygeo.ru/materialy/pervyi_kurs/mineralogiya-ch1-chtenie/1683-yavlenie-izomorfizma-tipy-izomorfizma.html (accessed: 07.11.2022).
5. Bulakh A.G., Zolotarev A.A., Krivovichev V.G. Struktura, izomorfizm, formuly, klassifikatsiya mineralov [Structure, isomorphism, formulas, classification of minerals]. St. Petersburg: Publishing House of St. Petersburg University; 2014. 133 P.
6. Taher E.A. Plotnospekshayasya kordieritovaya keramika s rasshirenym intervalom spechennogo sostoyaniya [Densely sintered cordierite ceramics with an extended sintering range]. *Steklo i keramika [Glass and ceramics]*. 1976; 10:14–26.
7. Taher E.A. Kordieritovyy material s intervalom spechennogo sostoyaniya 300 °S [Cordierite material with a sintering interval of 300 °C]. *Steklo i keramika [Glass and ceramics]*. 1977; 7:23–25.
8. Alekseeva L.L., Bedrik O.M., Grum-Grzhimaylo O.S. O roli zhidkoy fazy pri sinteze kordierita [On the role of the liquid phase in the synthesis of cordierite]. Moscow: NIISTroykeramika; 1980. P. 124–134.
9. Taher E.A. Plotnospekshayasya kordieritovaya keramika [Densely sintered cordierite ceramics]. *Steklo i keramika [Glass and ceramics]*. 1974; 2:21–23.
10. Bobkova N.M. Problemy polucheniya termostoykoy vysokoprochnoy i zharostoykoy keramiki [Problems in producing a thermally stable, high-strength, heat-resistant ceramic]. *Steklo i keramika [Glass and ceramics]*. 1992; 7:12–14.
11. Bendovskiy E.B., Guzman I.Ya. Formirovanie pronitsaemoy struktury keramiki zernistogo stroeniya [Formation of permeable ceramics with a granular structure]. *Steklo i keramika [Glass and ceramics]*. 2004; 11:12–15.
12. Bregg U.L., Klaringbull G.F. Kristallicheskaya struktura mineralov [Crystal structure of minerals]. Moscow: Mir Publishing House; 1967. 383 P.
13. Bobkova N.M. Fizicheskaya khimiya tugoplavkikh nemetallicheskih i silikatnykh materialov [Physical chemistry of refractory non-metallic and silicate materials]. Minsk: Vyshshaya shkola; 2007. 301 P.
14. Eytel' V. Fizicheskaya khimiya silikatov [Physical chemistry of silicates]. Moscow: Publishing House of Foreign Literature; 1962. 1055 P.
15. Blinov V.A. O svyazi mezhdu strukturoy stekla i steklokristallicheskogo materiala v litievoalumosilikatnoy i kordieritovoy sistemakh [On the connection between the structure of glass and glass-ceramic material in lithium-aluminum-silicate and cordierite systems]. *Stekloobraznoe sostoyanie: trudy pyatogo vsesoyuznogo soveshchaniya [The glassy state: Proceedings of the Fifth All-Union Conference]*. Leningrad, 1971. P. 340–343.
16. Galakhov A.V., Shevchenko V.Y. Phase transformation in Al–Si–Mg gels: effect of additions of Ti, Ce and Zr. *Journal of the European Ceramic Society*, 1991; 8(3):177–180. [https://doi.org/10.1016/0955-2219\(91\)90072-8](https://doi.org/10.1016/0955-2219(91)90072-8)
17. Radzikhovskiy L.A. Fazovye prevrashcheniya v kordieritovykh massakh s dobavkami ZrO₂, Cr₂O₃, CrB₂, MoSi₂, TiO₂ [Phase transformations in cordierite masses with additives]. *Trudy NIISTroykeramika [Proceedings of NIISTroykeramika]*. 1973; 19:125–138.
18. Pavlova B.H., Zhur'yari Z.L., Rozhnova T.A. Zakonomernosti mineraloobrazovaniya steklokristallicheskih materialov v sistemakh R₂O (RO) – Al₂O₃ – SiO₂ – TiO₂ [Regularities of mineral formation of glass-ceramic materials in systems R₂O (RO) – Al₂O₃ – SiO₂ – TiO₂]. *Katalizirovannaya kristallizatsiya stekla: sbornik nauchnykh trudov [Catalyzed glass crystallization: a collection of scientific papers]*. Riga, 1986. P. 80–82.
19. Shi Z.M., K.M Liang, Q. Zhang, S.R. Gu Effect of cerium addition on phase transformation and microstructure of cordierite ceramics prepared by sol-gel method. *Journal of Materials Science*. 2001; 36:5227–5230. <https://doi.org/10.1023/A:1012454130622>

© 2022 The Authors. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

The authors declare no conflict of interest.

About the authors:

Fyodor I. Panteleenko, Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, Honored Scientist of the Republic of Belarus, Dr. Sc. in Engineering, Professor, Head of the Department of Powder Metallurgy, Welding and Materials Technology, Belarusian National Technical University (building 7, 24 street Ya. Kolas, Minsk, 220013, Republic of Belarus), e-mail: panteleyenkofi@tut.by

Rostislav Yu. Popov, C. Sc. in Engineering, Associate Professor, Associate Professor of the Department of Glass and Ceramics Technology, Belarusian State Technological University (13a street Sverdlova, Minsk, 220006, Republic of Belarus), e-mail: rospopov@mail.ru

Hanna N. Shymanskaya, C. Sc. in Engineering, Assistant Lecturer of the Department of Glass and Ceramics Technology, Belarusian State Technological University (13a street Sverdlova, Minsk, 220006, Republic of Belarus), e-mail: anna.shimanskaya.86@mail.ru

Contribution of the authors:

Fyodor I. Panteleenko – experiment planning, interpretation of experimental data, scientific support of the work, preparation of conclusions

Rostislav Yu. Popov – synthesis and study of sample properties, data analysis, writing an article, drawing conclusions

Hanna N. Shymanskaya – research of properties, literature processing, analysis of the obtained data, writing an article, design of graphic material

All authors have read and approved the final manuscript.

