

Ло Сюйдун^{1, 2}, Цюй Дианьли¹, Се Чжипэн², Чжао Веньянь³

¹ Факультет высокотемпературных материалов и магневых ресурсов Ляонинского университета науки и технологии, г. Аньшань, Китай

² Главная лаборатория новой керамики и тонкой обработки Университета Цинхуа, г. Пекин, Китай

³ Факультет материаловедения и инжиниринга Цзиндэчжэньского керамического института, г. Цзиндэчжэнь, Китай

УДК 546.655.3/4-31:666.763.58(510)

ВЛИЯНИЕ CeO_2 НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ ФОРСТЕРИТА, СИНТЕЗИРОВАННОГО ИЗ НИЗКОСОРТНОГО МАГНЕЗИТА

Обсуждено влияние диоксида церия CeO_2 на кристаллическую структуру форстерита, синтезированного из низкосортного магнезита и природного кремнезема. Для изучения кристаллической структуры и микроструктуры образцов были использованы рентгеновская дифракция (XRD) и сканирующая электронная микроскопия (SEM). Программное обеспечение X'Pert plus было применено для определения параметров кристаллической решетки образцов. В соответствии со стандартами, используемыми Кабинетом министров (правительством), были определены кажущаяся плотность, открытая пористость, водопоглощение и предел прочности при сжатии на холоду образцов. Результаты показали, что форстерит можно синтезировать из низкосортного магнезита и природного кремнезема посредством реакции в твердой фазе. Соответствующая добавка CeO_2 полезна для образования форстерита. Дефект, вызываемый CeO_2 в активном периклазе, ускоряет диффузию ионов. Установлено, что оптимальная добавка CeO_2 составляет 0,8–1,2 %, форстерит демонстрирует однородную микроструктуру, кажущаяся плотность составляет 2,15–1,18 г/см³, открытая пористость 29,5–30,1 %, водопоглощение 13,5–14,0 %, предел прочности при сжатии на холоду 13,4–14,2 МПа.

Ключевые слова: низкосортный магнезит, природный кремнезем, форстерит, добавка CeO_2 .

Форстерит — кристаллический силикат магния с химической формулой Mg_2SiO_4 в системе MgO—SiO_2 , принадлежащий к группе оливинов [1]. Экстремально низкая электропроводность форстерита делает его идеальным материалом для лазера с перестройкой частоты (tunable laser). Материал обладает также хорошей огнеупорностью вследствие высокой температуры плавления, низким термическим расширением, хорошей химической стабильностью и отличными изоляционными свойствами даже при высокой температуре [2]. Форстерит, применяемый также для биоактивной керамики, показывает значительное улучшение вязкости разрушения (fracture toughness), величина которой превосходит нижний предел, характерный для костного имплантата [3, 4]. Различные исследователи изучали синтез и характеристики форстерита. Нанокристаллический форстеритовый порошок был синтезирован по цитрат-нитратной (citrate-nitrate) технологии с использованием водного раствора нитрата магния, коллоидного кремнезема, лимонной кислоты и аммиака [5]. Форстеритовые нанопорошки были синтезированы также по золь-гель технологии с использованием в качестве исходных магнезиальных

и кремнистых материалов гексагидрата нитрата магния и тетраэтил ортосиликата (tetra ethyl ortho-silicate) [5]. Кроме того, форстерит синтезируют через твердофазную реакцию, которая более предпочтительна [6]. Чтобы облегчить диффузию реагентов для образования форстерита в твердофазной реакции, требуются высокая температура и длительное время реакции. Вследствие этого для снижения температуры спекания и улучшения свойств синтетического продукта часто применяется метод введения добавки минерализаторов, таких как редкоземельные элементы [7–10]. Цель настоящей работы — синтез форстерита из низкосортного магнезита и природного кремнезема. Было исследовано влияние добавки CeO_2 на кристаллическую структуру полученного форстерита. В сравнении с обычными технологиями синтеза форстерита это исследование инновационное с точки зрения сырья материала, процесса и технологии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сырьевых материалов были использованы порошки низкосортного магнезита [Хайчэн (Haicheng), северо-восток Китая]

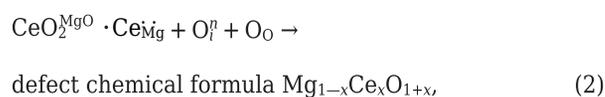
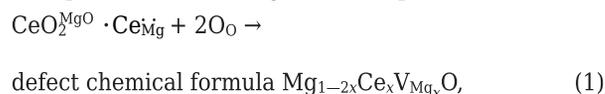
и природного кремнезема [Ляоян (Liaoyang), северо-восток Китая]. Низкосортный магнезит разлагается при 650 °С в течение 1,5 ч с получением активного периклаза [12]. Диоксид церия CeO₂, используемый в работе, был аналитическим реагентом. Форстерит содержал 57,0 мас. % активного периклаза и 43,0 мас. % природного кремнезема (SiO₂ > 98,0 мас. %) согласно соотношению 2MgO:2Al₂O₃:SiO₂ (образец 1). Сырьевые материалы взвешивали согласно определенным пропорциям, в которых содержание CeO₂ составляет 0,4, 0,8, 1,2, 1,6 и 2,0 мас. % (образцы 2–6 соответственно). Смеси подвергали гомогенизации с использованием вибромельницы и прессованию под давлением 100 МПа в пресс-формах из нержавеющей стали. Прессованные образцы нагревали при 1500 °С. Выдержка составляла 2 ч, скорость нагрева 5 °С/мин. После нагрева печь охлаждалась сама по себе (cool by itself).

Метод Архимеда был применен для измерения кажущейся плотности, открытой пористости и водопоглощения спеченных образцов. Предел прочности при сжатии на холоду измеряли на универсальной установке для испытаний (СНТ-4605). Рентгеноструктурный анализ образцов проводили с помощью рентгеновского дифрактометра (X' Pert-MPD) с Cu Kα-излучением (40 кВ, 100 мА, 0,154184 нм). Внешний вид кристалла и микроструктуру образцов наблюдали с применением микроскопа SEM JSM6480 LV японского производства.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Механизм влияния CeO₂ на синтез форстерита

Твердофазная реакция образования форстерита протекает на поверхности раздела, и реакционная диффузия рассматривается как процедура контроля [13]. Таким образом, скорость реакционной диффузии к поверхности раздела определяет скорость твердофазной реакции и количество образовавшегося форстерита [14, 15]. В процессе образования форстерита дефектные уравнения реагентов MgO и SiO₂ можно представить следующим образом:



$$\Delta r_2 = \frac{r_{\text{Ce}^{4+}} - r_{\text{Si}^{4+}}}{r_{\text{Se}^{2+}}} \cdot 100 \% = 117,5 \%, \Delta r \gg 30 \%, \quad (4)$$

$$\Delta r_1 = \frac{r_{\text{Ce}^{4+}} - r_{\text{Mg}^{2+}}}{r_{\text{Mg}^{4+}}} \cdot 100 \% = 20,8 \%,$$

$$15 \% < \Delta r_2 < 30 \%, \quad (5)$$

где defect chemical formula — дефектная химическая формула.

Дефекты, вызванные присутствием CeO₂ в реагентах активного периклаза и природного кремнезема, проявляются как дефектные химические формулы (1)–(3). В уравнениях (1) и (2) в результате того, что Ce⁴⁺ занимает позицию Mg²⁺ в структуре активного периклаза и образует вакансии Mg²⁺ и промежуток O²⁻, образуются дефектные химические формулы Mg_{1-2x}Ce_xV_{Mg_x}O и Mg_{1-x}Ce_xO_{1+x}. И, как показано в уравнении (3), Ce⁴⁺ занимает позицию Si⁴⁺ в структуре кремнезема и образуется дефектная химическая формула Si_{1-x}O₂. Величины Δr₁ и Δr₂ соотношения радиусов ионов растворенного вещества и растворителя рассчитываются в соответствии с приведенными формулами (4) и (5). Радиус ионов Mg²⁺, Si⁴⁺ и Ce⁴⁺ составляет 0,072, 0,040 и 0,087 нм соответственно. Формула (3) предполагает маловероятную растворимость CeO₂ в кремнеземе при Δr₁ > 30 % в соответствии с классической теорией точечных дефектов и твердофазных реакций, а также различную структуру CeO₂ и SiO₂. Если величина Δr₂ составляет 20,8 % (15 % < Δr₂ < 30 %), растворимость CeO₂ в активном периклазе, в котором Mg²⁺ замещен на Ce⁴⁺, обоснована. В результате этого дефекты вакансии и промежуточный анион, вызванные присутствием CeO₂ в структуре форстерита, ускоряют диффузию ионов и способствуют образованию форстерита в ранний период реакции. Повышенное содержание CeO₂ увеличивает концентрацию вакансий катионов и промежуточных анионов на поверхности раздела и внутри активного периклаза. Эти дефекты изменяют упорядоченное расположение реагентов и теоретически облегчают твердофазную реакцию с образованием форстерита.

Влияние CeO₂ на кристаллический состав форстерита

Рентгеновский спектр опытных образцов с различными добавками CeO₂ показан на рис. 1. В образцах 1–3 образовались две кристаллические фазы — форстерит и периклаз; форстерит — главная кристаллическая фаза. Наблюдается повышенная интенсивность дифракционного пика периклаза, что связано, по-видимому, с эффектом замещения CeO₂. Церийсодержащие кристаллические фазы на

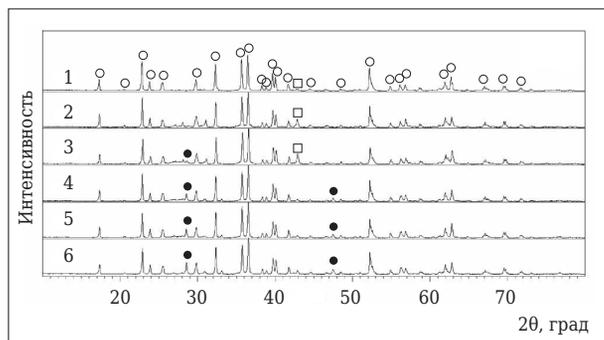


Рис. 1. Рентгеновский спектр образцов с различной добавкой CeO_2 : образец 1 без CeO_2 ; образцы 2–6 с добавкой 0,4, 0,8, 1,2, 1,6 и 2,0% CeO_2 : ○ — форстерит; □ — периклаз; ● — CeO_2 . $\times 2000$

рентгенограмме образцов 1 и 2 не были полностью идентифицированы. Незначительное количество CeO_2 было определено в образце с $\text{CeO}_2 = 0,8\%$. Форстерит и диоксид церия наблюдаются как главные фазы в образцах 4–6 с $\text{CeO}_2 > 1,2\%$ (рис. 2). Это может быть объяснено значительной разницей между кристаллическими структурами форстерита и CeO_2 . Хотя в форстерите может происходить частичное замещение Mg^{2+} на Ce^{4+} , известный форстерит Mg_2SiO_4 имеет ромбическую структуру, принадлежащую к группе симметрии кристаллической решетки (space group) $Pmnb$, а CeO_2 — кубическую, принадлежащую к группе симметрии кристаллической решетки $Fm3m$ [16]. Форстерит состоит из Mg – O -октаэдра и Si – O -тетраэдра, связанных совместными вершиной и гранью; у CeO_2 Ce – O -кубы связаны совместной гранью, что ограничивает образование твердого раствора с форстеритом.

Влияние CeO_2 на параметры кристаллической ячейки форстерита

Процесс синтеза форстерита с использованием низкосортного магнезита и природного кремнезема представляет собой мультифазовую реакцию. Образование вакансий Mg^{2+} , вызванных тем, что Ce^{4+} занимают частично позиции Mg^{2+} в форстерите, теоретически приводит к

уменьшению размеров кристаллической решетки. Для детального анализа размеров кристаллической решетки форстерита рассчитывали параметры кристаллической решетки форстерита с помощью программного обеспечения X'Pert plus. Кристалл форстерита — это ромбическая система, и соотношение между площадью (space) d_{hkl} кристаллографической плоскости, параметрами кристаллической ячейки и символами кристаллографической плоскости (crystal face symbols) (hkl) выражается уравнением

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2.$$

Параметры кристаллической решетки форстерита показаны в табл. 1. Параметры кристаллической решетки и объем элементарной ячейки кристаллической решетки (unit cell) в образце 1 без CeO_2 отличаются от аналогичных параметров единичного кристалла форстерита. Различие между единичным кристаллом и кристаллической структурой форстерита может быть вызвано температурой реакции, ее продолжительностью, дефектами кристаллической решетки и взаимодействием между мультикристаллами в процессе образования кристаллической фазы [13, 14]. Можно заключить, что форстерит сохраняет ромбическую структуру в сочетании с тенденцией уменьшения параметров кристаллической решетки и размеров кристалла вплоть до теоретических значений в образцах 1–6. При содержании CeO_2 от 0 до 2,0% ось a колеблется в очень узком диапазоне (от $4,7518 \cdot 10^2$ до $4,7577 \cdot 10^2$ пм), а оси b и c слегка укорачиваются с ростом содержания CeO_2 ; объем кристаллической решетки уменьшается с $292,09 \cdot 10^6$ до $289,59 \cdot 10^6$ пм³, достигая величины $289,95 \cdot 10^6$ пм³.

Влияние CeO_2 на микроструктуру форстерита

На рис. 2 показана микроструктура образцов 1–6, обожженных при 1500 °С. Образцы 2 и

Таблица 1. Параметры кристаллической ячейки форстерита в опытных образцах

Монокристалл	$a, 10^2$ пм*	$b, 10^2$ пм	$c, 10^2$ пм	$\alpha = \beta = \gamma, ^\circ$	Объем решетки, 10^6 пм ³
Образец	4,7549	10,199	5,9792	90	289,95
1	4,7518	10,243	6,0014	90	292,09
2	4,7577	10,216	5,9894	90	291,10
4	4,7544	10,213	5,9873	90	290,73
5	4,7525	10,215	5,9885	90	290,71
6	4,7548	10,206	5,9834	90	290,37
3	4,7520	10,194	5,9780	90	289,59

* 1 нм (нанометр) = 1000 пм (пикометр) (Примечание пер.).

Таблица 2. Свойства опытных образцов с различными добавками CeO_2

Образец	Кажущаяся плотность, г/см^3	Открытая пористость, %	Водопоглощение, %	Предел прочности при сжатии на холоду, МПа
1	2,05	32,4	15,8	12,4
2	2,08	32,0	15,4	12,8
3	2,15	30,1	14,0	13,4
4	2,18	29,5	13,5	14,2
5	2,24	28,1	12,5	16,6
6	2,28	27,8	12,2	17,8

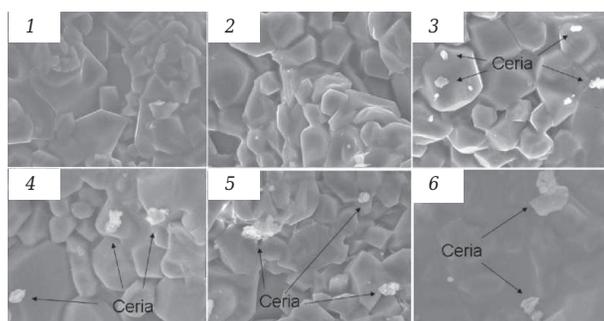


Рис. 2. Микроструктура излома образцов с различной добавкой CeO_2 : Ceria — диоксид церия. SEM

3 показывают относительно более плотную и более однородную (по размерам зерен) микроструктуру по сравнению с образцом 1. Эта однородная микроструктура, а также низкая открытая пористость приводят к повышению предела прочности при сжатии образцов на холоду [14]. Сравнение образцов 1—3 показало, что очевидно ромбическая структура форстерита в образце 3 и зерновой состав форстерита более однородный, чем у образцов 1 и 2. В образце 3 форстерит накапливается компактно с четкой границей с тонкозернистой ромбической структурой форстерита. По данным рентгеноструктурного анализа, CeO_2 располагается на поверхности форстерита и по границам форстеритовых зерен в образцах 3—6; это выявляет присутствие зерен CeO_2 . Диоксид церия и примеси, которые образуют жидкую фазу при высокой температуре, собираются по границам форстеритовых зерен. Внешний вид зерен форстерита и стеклофазы при комнатной температуре нечеткий; наблюдается необычный рост отдельных кристаллов в образце 6 (см. рис. 2). Связующее действие стеклофазы может повысить предел прочности при сжатии на холоду форстеритового материала.

Влияние CeO_2 на свойства форстерита

Были определены кажущаяся плотность, открытая пористость, водопоглощение и предел прочности при сжатии на холоду образцов 1—6, спеченных при $1500\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 ч; результаты приведены в табл. 2. Добавка CeO_2 значительно влияет на свойства опытных образцов.

Для образцов 2—6 характерна более высокая кажущаяся плотность по сравнению с образцом 1. С ростом добавки CeO_2 кажущаяся плотность образцов 3 и 5 составляет 2,15 и 2,24 г/см^3 соответственно, что выше на 0,1 и 0,2 г/см^3 плотности образца 1. Изменения открытой пористости и водопоглощения непосредственно релевантны. С ростом добавки CeO_2 наблюдается снижение открытой пористости и водопоглощения: первый показатель у образцов 3 и 5 достигает 30,1 и 28,1 %, что ниже на 2 и 4 %, чем у образца 1, второй показатель составляет 14,0 и 12,5 %, что ниже на 2 и 3 %, чем у образца 1. При добавке в форстерит 0,4 % CeO_2 предел прочности при сжатии на холоду образца 2 увеличился незначительно — от 12,4 до 12,8 МПа. При добавке в форстерит 2,0 % CeO_2 предел прочности при сжатии на холоду образца 6 повысился значительно — от 12,4 до 17,8 МПа. Это указывает на то, что CeO_2 , очевидно, оказывает эффект усиления спекания форстерита, что хорошо согласуется с результатами SEM. Явное изменение характеристик спекания свидетельствует об избытке жидкости, появляющейся при высокой температуре при введении добавки CeO_2 в форстерит в количестве более 1,6 %, что отрицательно влияет на высокотемпературные характеристики форстерита. В этой связи определили необходимое количество добавки CeO_2 , которая не должна превышать 1,6 мас. %. Принимая во внимание характеристики спекания, а также удовлетворительные показатели плотности и прочности, определили, что количество добавки CeO_2 в форстерит должно составлять 0,8—1,2 %. При этом комбинация главных свойств материала оптимальна: его кажущаяся плотность составляет 2,15—1,18 г/см^3 , открытая пористость 29,5—30,1 %, водопоглощение 13,5—14,0 %, предел прочности при сжатии на холоду 13,4—14,2 МПа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Форстерит можно синтезировать из низкосортного магнезита и природного кремнезема с применением твердофазной реакции. Дефект, вызванный CeO_2 в активном периклазе, ускоряет диффузию ионов и полезен для образования

форстерита. Вакансии Mg^{2+} , вызванные Ce^{4+} , частично занимают позиции Mg^{2+} в форстерите, что приводит к уменьшению размеров кристаллической решетки. Диоксид церия CeO_2 и примеси распределяются по границам форстеритовых зерен, в результате чего повышается предел прочности при сжатии на холоду. При введении добавки CeO_2 в количестве 0,8% форстерит показывает несколько более однородную по размерам зерен микроструктуру. Наиболее эффективная добавка CeO_2 в смесь сырьевых материалов составляет 0,8–1,2% с учетом сочетания оптимальных свойств форстерита.

Библиографический список

1. **Tavangarian, F.** Synthesis and characterization of spinel-forsterite nanocomposites / *F. Tavangarian, R. Emadi* // *Ceram. Int.* — 2011. — Vol. 37. — P. 2543.
2. **Saberi, A.** Synthesis and characterization of nanocrystalline forsterite through citrate-nitrate route / *A. Saberi, Z. Negahdari, B. Alinejad* [et al.] // *Ceram. Int.* — 2009. — Vol. 35. — P. 1705.
3. **Kharaziha, M.** Synthesis and characterization of bioactive forsterite nanopowder / *M. Kharaziha, M. H. Fathi* // *Ceram. Int.* — 2009. — Vol. 35. — P. 2449.
4. **Ni, S.** Preparation and characterization of forsterite (Mg_2SiO_4) bioceramics / *S. Ni, L. Chou, J. Chang* // *Ceram. Int.* — 2007. — Vol. 33. — P. 83.
5. **Saberi, A.** Synthesis and characterization of nanocrystalline forsterite through citrate-nitrate route / *A. Saberi, Z. Negahdari, B. Alinejad* [et al.] // *Ceram. Int.* — 2009. — Vol. 35. — P. 1705.
6. **Sanosh, K. P.** Sol-Gel synthesis of forsterite nanopowders with narrow particle size distribution / *K. P. Sanosh, A. Balakrishnan, L. Francis, T. N. Kim* // *J. Alloys Compd.* — 2010. — Vol. 495. — P. 113.
7. **Okada, K.** Low temperature preparation and machinability of porous ceramics from talc and foamed glass particle / *K. Okada, F. Ikawa, T. Isobe* [et al.] // *J. Euro. Ceram. Soc.* — 2003. — Vol. 23. — P. 1283.
8. **Guo, W.** Influence of La_2O_3 on preparation and performance of porous cordierite from rice husk / *W. Guo, H. B. Lu, C. X. Feng* // *J. Rare Earth.* — 2010. — Vol. 28. — P. 614.
9. **Yao, Y. J.** Effect of behaviors of Aluminum nitride ceramics with rare earth oxide additives / *Y. J. Yao, T. Qiu* // *J. Rare Earth.* — 2007. — Vol. 25, sup 1. — P. 58.
10. **Liu, S. F.** Effect of CeO_2 addition on the properties of cordierite-bonded porous SiC ceramics / *S. F. Liu, Y. P. Zeng, D. L. Jiang* // *J. Euro. Ceram. Soc.* — 2009. — Vol. 29. — P. 1795.
11. **Shi, Z. M.** Effect of CeO_2 on phase transformation towards cordierite in $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ system / *Z. M. Shi, K. M. Liang, S. R. Gu* // *Mater. Lett.* — 2001. — Vol. 51. — P. 68.
12. **Luo, X. D.** Structure Characterization of Cordierite Synthesized from Decomposed Magnesite Pyrophyllite / *X. D. Luo, D. L. Qu, G. D. Zhang, H. X. Lui* // *Chinese J. Inorg. Chem.* — 2011. — Vol. 27. — P. 434.
13. **Ruan, Y. Z.** Point defect phenomena of crystalline structure in some common structure materials / *Y. Z. Ruan, R. P. Wu, Y. Yu* // *Chinese J. Struct. Chem.* — 2005. — Vol. 24. — P. 1066.
14. **Zeng, J. X.** Effects of Na_2SiF_6 on preparing mullite material with sludge from the aluminum profile factory and pyrophyllite / *J. X. Zeng, Y. Z. Ruan, Y. R. Chen* // *Chinese J. Struct. Chem.* — 2010. — Vol. 29. — P. 1562.
15. **Wu, R. P.** Influence of Cr_2O_3 on the structure and property of Mg-Al spinel synthesized by waste slag in Aluminum factory / *R. P. Wu, Y. Yu, Y. Z. Ruan* [et al.] // *Chinese J. Struct. Chem.* — 2007. — Vol. 26. — P. 1455.
16. **Song, K. X.** Microwave dielectric characteristics of ceramics in $Mg_2SiO_4-Zn_2SiO_4$ / *K. X. Song, X. M. Chen, C. W. Zheng* // *Ceram. Int.* — 2008. — Vol. 34. — P. 917. ■

Получено 01.11.12

© Xudao Luo, Duanli Zhipeng Xie, Wenyuan Zhao, 2013 г.

Пер. — И. Г. Очагова

(ОАО «Черметинформация»), 2013 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



13-й Всемирный конгресс и объединенная международная конференция по огнеупорам
г. Виктория, Канада • 10–13 октября 2013 г.



<http://www.expoclub.ru>