

# SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA CORDIERITULUI PENTRU FILTRE DIESEL PRIN METODA SOL-GEL DIN DIVERȘI PRECURSORI SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CORDIERITE FOR DIESEL FILTERS, BY USING SOL-GEL METHOD STARTING FROM VARIOUS PRECURSORS

MARIA GOREA\*, IOANA OLIVIA RUJONI

Universitatea "Babeș-Bolyai", str. M. Kogălniceanu nr.1, Cluj Napoca, România

*Cordieritul,  $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ , are un coeficient de dilatare termică foarte scăzut și ca atare o rezistență bună la șoc termic. În consecință, este folosit în aplicații care impun rezistențe ridicate la șoc termic dar și stabilitate chimică la temperaturi ridicate, cum este cazul filtrelor Diesel (Diesel particulate filters, DPF). În lucrare, au fost investigate condițiile de sinteză ale cordieritului prin metoda sol-gel din doi precursori de siliciu (aerosil hidrofili și TEOS). Sinteza din TEOS, carbonat bazic de magneziu hidratat și azotat de aluminiu a permis obținerea unei pulberi formate numai din cordierit, reacția fiind completă la 1000°C. Ceramicile realizate din aceste pulberi au fost sinterizate la temperaturi începând de la 1000°C până la 1350°C, coeficientul de dilatare termică scăzând cu creșterea temperaturii de ardere. Ceramicile arse la 1300°C au fost supuse atacului chimic al unui amestec alcalin (din 1 mol  $Na_2CO_3$  cu 1,5 moli  $SiO_2$ ) în așa-numite condiții mai puțin severe, la 900°C și în condiții severe, la 1000°C timp de 5 minute. Imaginile SEM arată o lipsă de corodare pentru primul caz și o corodare ușoară în cazul atacului în condiții severe.*

*Cordierite,  $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ , has a very low thermal expansion coefficient, thus a high resistance to thermal shocks. Accordingly, it is used in applications where high resistances to thermal shock, as well as chemical stability at high temperatures are essential; such is the case of Diesel particulate filters (DPF). This paper concerns the synthesis of cordierite by using the sol-gel method starting from two silicon-rich precursors: hydrophil aerosil and TEOS. When starting with TEOS, a magnesium carbonate basic pentahydrate and aluminium nitrate, a monomineralic powder consisting of cordierite is obtained at temperatures lower than 1000°C. In order to obtain corresponding ceramics, these powders were sintered at temperatures in the 1000–1350°C range. The thermal expansion coefficient decreased with firing temperature increase. The ceramics fired at 1300°C were submitted to chemical attack by an alkaline mixture (one mole  $Na_2CO_3$  with 1.5 moles  $SiO_2$ ) under so-called "less-severe" conditions, i.e., 900°C and then under "severe" conditions at 1000°C for 5 minutes. The SEM images evidence no corrosion in the first case, and slight corrosion features under the circumstance of the "severe" attack.*

**Keywords:** cordierite, ceramics, chemical attack

## 1. Introducere

Dezvoltările rapide în tehnologiile care lucrează la temperaturi înalte implică obținerea de materiale capabile să funcționeze bine la gradienti mari de temperatură fără a se distruge și păstrându-și principalii parametri operaționali. Acestor materiale li se impune atât rezistențe mecanice cât și termice ridicate, adică să fie termostabile [1].

Cordieritul,  $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ , este bine cunoscut pentru coeficientul de dilatare termică scăzut, constanta dielectrică mică și o bună stabilitate chimică și mecanică. El este folosit, în principal, în compoziții de ceramici și vitroceramici în circuite electronice multistrat, filtru pentru separări de solide din fluide, substraturi pentru catalizatori, material suport și de izolare termică, material cu porozitate controlată [2]. Aplicațiile cordieritului depind, în primul rând, de puritatea lui.

## 1. Introduction

The fast developments of high-temperature technologies lead to obtaining new materials that are more suitable for applications in conditions of high temperature gradients without being damaged, with the preservation of the main operational characteristics. Such materials must be thermally stable, i.e., they should show high mechanical, but also thermal resistances [1].

Cordierite,  $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ , is well-known for its low thermal expansion coefficient, a low dielectric constant, and a proper chemical and mechanical stability. It is mainly used as a raw material for ceramics and vitroceramics for multilayered electronic circuits, filters for the separation of solid phases from liquid ones, substrates for catalysts, background and main material for thermal insulation, or as material with

\* Autor corespondent/Corresponding author,  
Tel.: +4 0264593833/5668, e-mail: [mgorea@chem.ubbcluj.ro](mailto:mgorea@chem.ubbcluj.ro)

Deoarece mineralul natural nu este destul de pur și sunt puține zăcăminte, cordieritul se sintetizează din materii prime disponibile și de puritate ridicată [3 - 5].

Pulberile de cordierit se pot prepara prin metoda sol-gel sau prin reacții în stare solidă, din cantități stoichiometrice de oxid de magneziu, alumina, dioxid de siliciu sau așchii ai acestor oxizi, argilă, talc, chlorite [6].

Cordieritul se poate prezenta sub trei forme polimorfe:  $\alpha$ -cordierit (hexagonal) având punctul de topire în jur de  $1460^{\circ}\text{C}$ ,  $\beta$ -cordierit (ortorombic) care trece în faza  $\alpha$ -cordierit la  $1400^{\circ}\text{C}$  și o formă metastabilă  $\mu$ -cordierit care trece în forma stabilă la temperaturi de  $900\text{-}1000^{\circ}\text{C}$  în funcție de durata tratamentului termic [7]. Indialitul este forma stabilă la temperaturi ridicate; la  $1460^{\circ}\text{C}$  suferă o topire incongruentă transformându-se în topitură și mullit.

Cordieritul este studiat de mult timp ca un potențial material pentru aplicații în filtrele Diesel în principal datorită rezistenței excelente la șoc termic datorate coeficientului de dilatare termică scăzut [8]. Aceste filtre s-au dovedit a fi o măsură efectivă de reducere a emisiilor de funingine la motoarele Diesel [9, 10].

Metoda sol-gel a devenit o foarte atractivă tehnică de sinteză pentru procesarea unui mare număr de ceramici cristaline, vitroceramici și sticle, în principal, datorită capacității ei de a genera materiale de puritate ridicată și un bun control al dimensiunii granulelor [11, 12].

Scopul lucrării este sinteza cordieritului prin metoda sol-gel din doi precursori de siliciu, caracterizarea pulberilor inițiale din punct de vedere al dimensiunilor și comportării termice, respectiv realizarea de ceramici prin tratament termic la diferite temperaturi, caracterizarea fizico-chimică și testarea ceramicilor la atacul chimic alcalin în condiții severe sau mai puțin severe de lucru.

## 2. Determinări experimentale

Materiile prime folosite pentru experimentări sunt  $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , AEROSIL hidrofil pentru proba 1, respectiv TEOS ( $\text{SiC}_8\text{H}_{20}\text{O}_4$ , tetra-etil-orto-silan) pentru proba 2. Fiecare compoziție a fost calculată și dozată pentru obținerea compusului ternar - cordieritul. Carbonatul bazic de magneziu împreună cu azotatul de aluminiu au fost dizolvați în etanol, obținându-se o soluție transparentă prin agitare și încălzire. După răcirea soluției s-a adăugat aerosilul sau TEOS-ul și în picături o soluție de hidroxid de amoniu, respectiv etanol până la o valoare a pH-ului între 6 și 7. Gelul obținut s-a păstrat 24 ore la temperatura camerei, 12 ore în etuvă la  $100^{\circ}\text{C}$  și apoi a fost tratat termic 5 ore la  $600^{\circ}\text{C}$ . Materialul aglomerat în urma arderii și răcirii este trecut în moara de laborator pentru obținerea unei pulberi fine. Aceasta este

controlled porosity [2]. The areas of cordierite applications mainly depend on its purity. Given the fact that natural cordierite is not pure, and the natural concentrations (ore deposits) are scarce, the solution is to synthesize cordierite from high purity, handy raw materials [3 - 5].

Cordierite powders can be obtained by using the sol-gel method, or solid state reactions from stoichiometric concentrations of magnesium oxide, alumina, silica, or other raw materials containing these oxides, such as clays, talc, or chlorites [6].

Cordierite has three polymorphs:  $\alpha$ -cordierite, or indialite (hexagonal) with melting point around  $1460^{\circ}\text{C}$ ,  $\beta$ -cordierite (orthorhombic) changing into  $\alpha$ -cordierite at  $1400^{\circ}\text{C}$ , and the metastable  $\mu$ -cordierite changing into the stable form at  $900\text{-}1000^{\circ}\text{C}$ , depending on the duration of the thermal treatment [7]. At  $1460^{\circ}\text{C}$ , the high temperature form starts to melt incongruently, being transformed to melt and mullite.

Since many years, cordierite was studied as potential raw material for obtaining Diesel particulate filters, mainly due to its excellent resistance to thermal shock as a result of its low thermal expansion coefficient [8]. It was proven that such filters can effectively reduce the soot emissions in Diesel engines [9, 10].

The sol-gel method has become the method of choice in synthesizing a large range of crystalline ceramics, vitroceramics and glasses, mainly due to its capacity to generate high purity materials with well-defined grain sizes [11, 12].

The goal of this study was to synthesize cordierite by using the sol-gel method starting from two distinctive silicon precursors, to characterize the raw powders concerning their grain size and their thermal behaviour. From powders, ceramic materials were obtained by applying thermal treatment at various temperatures on pressed pellets, which were characterized from physical-chemical point of view, and have been tested for alkaline chemical attack under severe or less-severe experimental conditions.

## 2. Experimental work

The raw materials used were  $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  and AEROSIL hydrophilic for sample 1, and respectively TEOS ( $\text{SiC}_8\text{H}_{20}\text{O}_4$ , tetra-ethyl-ortho-silane) for sample 2. Each composition was calculated for the corresponding amounts for obtaining the ternary compound, cordierite. The basic magnesium carbonate and the aluminium nitrate were dissolved in ethanol, a transparent solution being obtained following mixing and heating. When the solution was cooled, we have added the aerosil or TEOS, as well as drops of ammonium hydroxide or ethanol until the solution reached pH values between 6 and 7. The gel thus obtained was

granulată și presată sub formă de peleți cu diametrul de 28 mm și grosime de 2 mm care sunt apoi supuși arderii la temperaturi de 1000°C respectiv 1200°C într-un cuptor de laborator tip Nabertherm.

Granulometria pulberilor s-a efectuat pe un aparat de tip Counter Coulter WING-SALD 7101, comportarea termică pe un derivatograf tip SDT Q 600 până la temperaturi de 1300°C iar dilatarea termică pe un dilatometru L75H1400. Compoziția mineralogică s-a efectuat cu un difractometru tip BRUKER D8 ADVANCE radiația  $\text{Cu K}\alpha_1$  ( $\lambda_{\text{Cu1}} = 1,540598 \text{ \AA}$ ) cu un filtru de Ni pentru a elimina componenta  $\text{Cu K}\beta$  și monocromator de Ge pentru eliminarea componentei  $\text{Cu K}\alpha_2$ . Înregistrările experimentale au fost efectuate pe un domeniu de difracție unghiulară  $2\theta = 15 \div 85$  grade.

### 3. Rezultate și discuții

#### 3.1. Granulometria amestecurilor

Distribuțiile granulometrice ale amestecurilor crude realizate prin metoda sol-gel sunt redată în figura 1. Proba 1 (aerosil) prezintă un interval dimensional îngust al granulelor, între 0,010  $\mu\text{m}$  și 0,042  $\mu\text{m}$ , având o dimensiune medie de 0,021  $\mu\text{m}$ . Curba reprezentativă pentru proba 2 (TEOS) evidențiază două intervale dimensionale ale granulelor și anume între 31 și 1  $\mu\text{m}$  în care se încadrează circa 64,5 % din ele și al doilea între 0,271 și 0,042  $\mu\text{m}$  pentru restul de 35,5 %. Scăderea dimensiunii granulelor sau deplasarea distribuției spre valori mai mici are avantajul realizării unei reacții chimice mai rapide și complete, scade tendința de separare fazală la procesare.

#### 3.2. Comportarea termică

În figura 2 a și b sunt prezentate curbele analizei termice diferențiale (DTA), respectiv pier-

preserved for 24 h at room temperature, for 12 h in a core oven at 100 °C and then it was thermally treated for 5 h at 600°C. The material agglomerated as a result of firing and cooling is transformed into a fine powder by grinding into a lab mill. The latter was granulated and pressed as pellets with 28 mm in diameter and 2 mm thickness that were subsequently submitted to firing at 1000°C and respectively 1200°C in a Nabertherm-type laboratory kiln.

We have determined the grain size by using a Counter Coulter WING-SALD 7101 unit, the thermal behaviour up to 1300°C by using a SDT Q 600-type derivatograph, and the thermal dilatation with the help of a L75H1400 dilatometer. The mineralogical composition was established based on the XRD patterns measured on BRUKER D8 ADVANCE diffractometer with  $\text{Cu K}\alpha_1$  ( $\lambda_{\text{Cu1}} = 1.540598 \text{ \AA}$ ) radiation, Ni filter in order to eliminate the  $\text{Cu K}\beta$  component, and Ge monochromator for eliminating the  $\text{Cu K}\alpha_2$  component, on the 15–85°  $2\theta$  interval.

### 3. Results and discussions

#### 3.1. Grain size of the mixtures

The grain size distributions of the raw mixtures obtained by using the sol-gel method are illustrated in figure 1. Sample 1(aerosil) shows a narrow grain size interval between 0.010 and 0.042  $\mu\text{m}$ , with an average of 0.021  $\mu\text{m}$ . The typical curve for sample 2(TEOS) evidences two grain size intervals, one between 31 and 1  $\mu\text{m}$  characterizing about 64.5 % of the particles, while the other – between 0.271 and 0.042  $\mu\text{m}$  groups the rest of the grains (35.5 %). The decrease of the grain sizes is in favour of faster rates and more complete chemical reactions; it also reduces the risk of phase separation during processing.

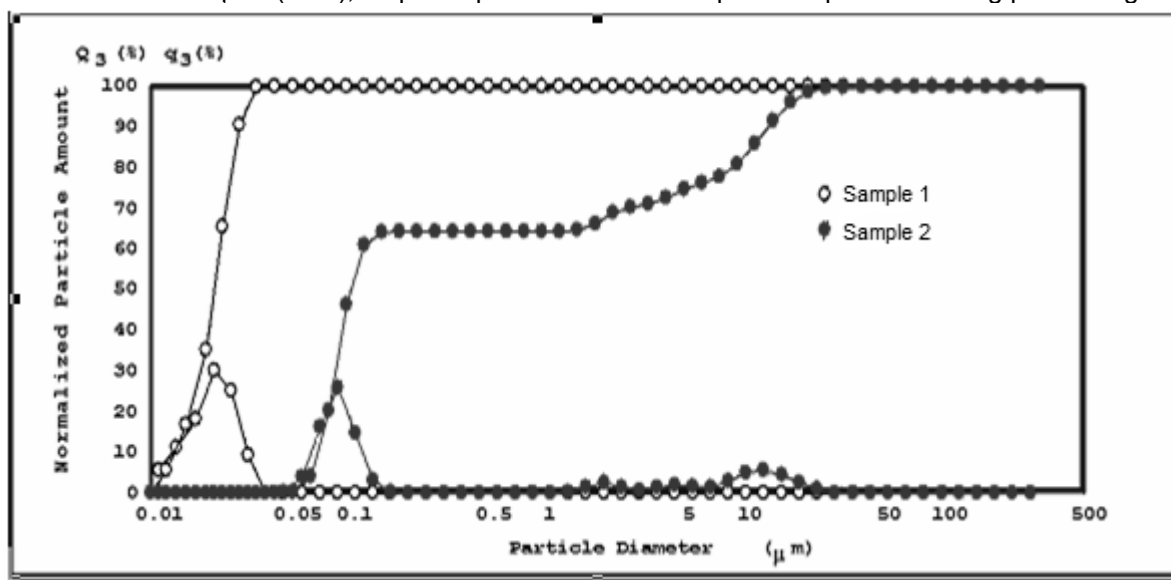


Fig. 1 - Granulometria amestecurilor de precursori oxidici / Grain size distribution for the raw oxide precursors mixture.

derile de greutate (TG) pentru amestecul crud de materii prime proba 1(aerosil) și gelul calcinat la 600°C – proba 2(TEOS), realizate la o viteză de încălzire de 10°C pe minut. Se evidențiază efectele endoterme la temperaturi scăzute (sub 500°C) în cazul probei 1(aerosil) datorate eliminării apei de hidratare și descompunerii azotatului de aluminiu, respectiv a carbonatului de magneziu pierderile de greutate fiind mari datorita faptului că amestecul nu a fost calcinat.

### 3.2. Thermal behaviour

Figure 2 a and b shows the thermal differential (DTA) diagrams and the weight loss (TG) curves for the raw materials mixture for sample 1(aerosil) and calcinated gel at 600°C for sample 2(TEOS), under a heating rate of 10 °C/min. It is worthy to mention the endothermic effects at low temperatures (< 500°C) for sample 1 (aerosil) connected to the loss of hydration water from the composition of the samples and

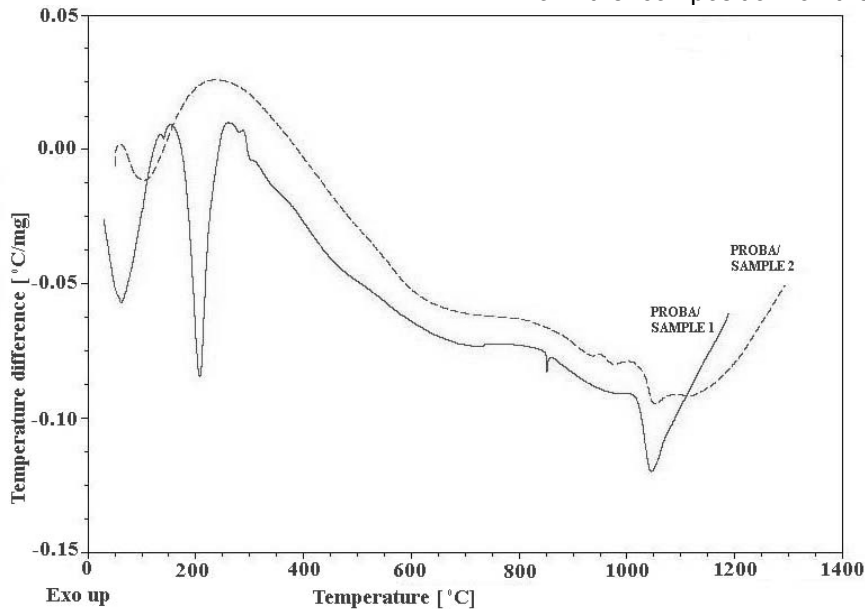


Fig. 2.a - Curbele DTA ale probelor studiate / DTA curves for the studied samples

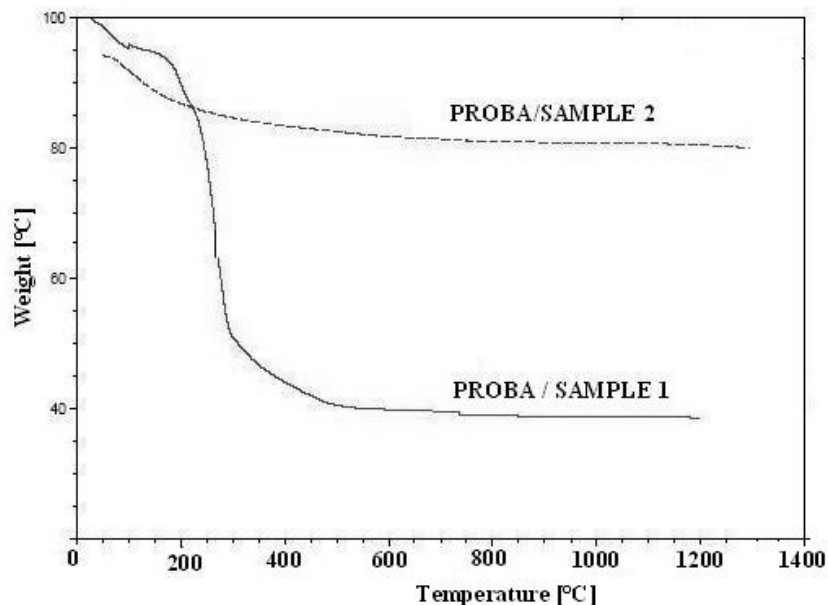


Fig. 2.b - Curbele TG ale probelor studiate / TG curves for the studied samples.

În cazul probei 1(aerosil) efectul exoterm slab de la 980°C este atribuit formării spinelului; formarea cordieritului este evidențiată la temperatura de 1050°C, fapt confirmat și de difracția RX. În cazul probei 2 (TEOS) primul efect exoterm slab la circa 920°C poate fi atribuit

respectiv la descompunerea azotatului de aluminiu și a carbonatului de magneziu. Efectele sunt mai evidente în cazul probei 1(aerosil), unde pierderea de greutate este mai pronunțată din cauza amestecului necalcinat. În cazul probei 1(aerosil), corelam efectul exoterm

cristalizării spinelului iar cel de la 980°C cordieritului de temperatură joasă. Efectul termic la temperatura de 1050°C poate fi atribuit cristalizării cordieritului de temperatură ridicată,  $\alpha$ . Difracția RX a probei 2 tratată termic la 1000°C evidențiază prezența doar a cordieritului. Pierderile de greutate sunt mari, în proba 1 cu aerosil, circa 60 % și respectiv 20 % în cadrul probei 2. Pentru a determina procesele sau reacțiile care corespund în mod real acestor reflexe, gelurile au fost tratate termic la temperaturi de 1000°C respectiv 1200°C.

### 3.3. Difracția de raze X

Figurile 3 și 4 prezintă spectrele de difracție RX pentru probele 1 și 2 arse la 1000°C respectiv 1200°C timp de 5 ore cu un palier de 30 minute la temperatura maximă.

effect at 980°C to spinel formation; cordierite formation starts at temperatures above 1050°C, as confirmed by the X-ray diffraction results. In the case of sample 2 (TEOS), the first weak exothermal effect at 920°C may be assigned to spinel crystallization, while the effect at 980°C to the formation of low temperature cordierite. Thermal effects at 1050°C (sample 2) can be attributed to the crystallization of  $\alpha$ -cordierite. The X-ray diffraction pattern of sample 2 heated at 1000°C evidences the presence of cordierite only. Significant weight loss is recorded: about 60 % in sample 1 (aerosil) and about 20 % in sample 2 (TEOS).

### 3.3. X-ray diffraction

Figure 3 and 4 illustrate the XRD patterns of samples 1 (aerosil) and 2 (TEOS), after firing at

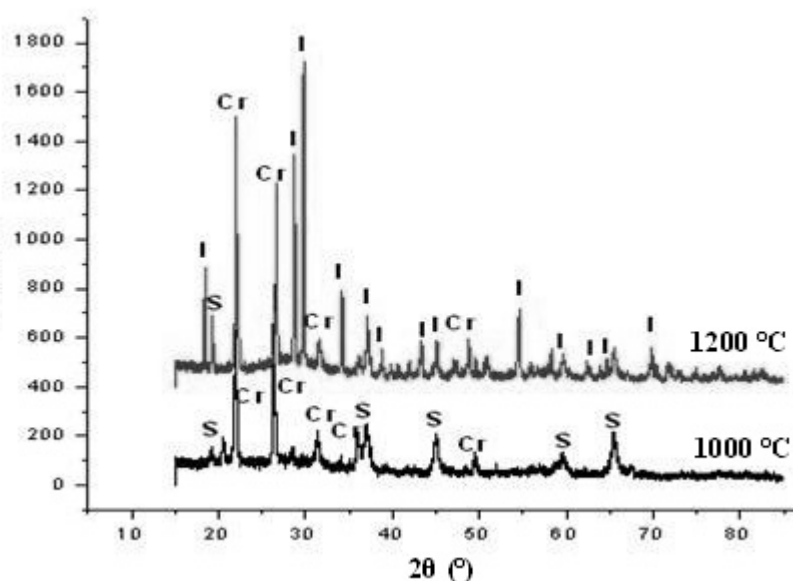


Fig. 3 - Spectrele de difracție RX pentru proba 1(aerosil) arsă la 1000°C respectiv 1200°C (I – indialit; S – spinel; Cr – cristobalit) / XRD patterns of sample 1 fired at 1000°C, and respectively 1200°C (I – indialite; S – spinel; Cr – cristobalite).

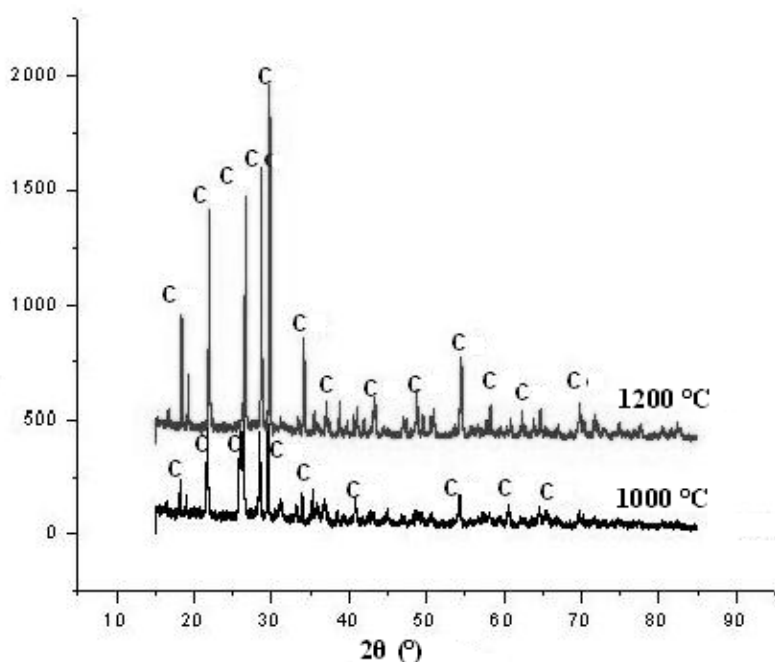


Fig. 4 - Spectrele de difracție RX pentru proba 2(TEOS) arsă la 1000°C respectiv 1200°C (C –  $\alpha$  cordierit) / XRD patterns of sample 2 fired at 1000°C, and respectively 1200°C (C –  $\alpha$  cordierite).

În cazul probei 1 arsă la 1000°C sunt evidențiate liniile de difracție caracteristice spinelului alături de cele ale cristobalitului. Aceasta arată o reacție incompletă de formare a cordieritului la această temperatură chiar la o diagramă de ardere mai lungă. Prin tratamentul termic la 1200 °C în diagrama RX apar liniile de difracție specifice indialitului dar și ale cristobalitului și spinelului. Prezența cristobalitului și spinelului ar putea fi explicată printr-o reacție incompletă între componentii sistemului.

Difractogramele probei 2 obținute prin ardere la cele două temperaturi sunt foarte asemănătoare și corespund în totalitate cordieritului de temperatură ridicată,  $\alpha$  – cordierit. Liniile de difracție specifice cordieritului în proba arsă la 1000°C sunt mai slabe ca și intensitate ceea ce evidențiază o structură cu un grad de cristalinitate mai scăzut, fapt datorat sintezei la temperatură mai mică.

Analizând datele obținute este evident că folosirea TEOS-ului ca și precursor pentru Si comparativ cu cea a aerosilului este mai eficientă, formarea cordieritului fiind evidențiată la temperaturi de 1000°C printr-o diagramă de ardere de 5 ore.

### 3.4. Compactitatea ceramicilor

Caracteristicile de compactitate și variațiile dimensionale ale probelor arse la cele două temperaturi sunt prezentate în tabelul 1.

1000, and respectively 1200°C for 5 hours with 30 min constant maximum temperature.

When fired at 1000°C, sample 1(aerosil) evidences the spinel index reflexes besides those of cristobalite; this points to an incomplete formation reaction of cordierite at this temperature, in spite of a long firing time. Following the thermal treatment at 1200°C, the typical diffraction lines of indialite, spinel and cristobalite can be noticed. The presence of spinel and cristobalite might be explained as the result of an incomplete reaction of the components in the system.

The XRD patterns of sample 2(TEOS), after firing up to the two indicated temperatures are very similar, being dominated by the high temperature polymorph,  $\alpha$  – cordierite. However, the relative lower intensities of this phase synthesized at 1000°C show an overall lower crystallinity degree.

By comparing these results, it is obvious that TEOS used as Si-precursor is more efficient than aerosil; the formation of cordierite is achieved even at 1000°C after 5 hours of firing.

### 3.4. Compactness characteristics of ceramics

The compactness characteristics and relative size parameters in the case of the studied samples submitted to the two distinctive firing regimes are presented in Table 1.

One can notice high apparent porosity and water absorption values in the case of sample

**Tabelul 1**

Caracteristicile de compactitate și variațiile dimensionale ale probelor  
Compactness characteristics and size features for the studied samples

Proba Sample	Temperatura de ardere Firing temperature $T_a$ [°C]	Absorbția de apă Water absorption $a$ [%]	Densitatea aparentă Apparent density $\rho_a$ [g/cm <sup>3</sup> ]	Densitatea relativă Relative density $\rho_r$ [%]	Porozitatea aparentă Apparent porosity $P_a$ [%]	Contractia la ardere Firing shrinkage $C_a$ [%]
1(aerosil)	1000 °C	40.21	1.34	51.54	53.68	14.19
2(TEOS)		18.49	1.84	70.77	33.99	23.40
1(aerosil)	1200 °C	19.74	2.17	83.46	21.03	14.89
2(TEOS)		17.27	1.90	73.08	32.83	21.96

Se evidențiază o porozitate aparentă și o absorbție de apă ridicate în cazul probei 1 arse la 1000°C, valori care scad mult prin ridicarea temperaturii la 1200°C; densitatea aparentă a ceramicii ajunge la 2,17 g/cm<sup>3</sup> pentru proba 1 și 1,90 g/cm<sup>3</sup> pentru proba 2. Valorile contractiei la ardere pentru cele două temperaturi nu prezintă diferențe semnificative. În cazul probei 2 se remarcă faptul că valorile caracteristicilor de compactitate și variațiile dimensionale determinate pentru cele două temperaturi nu diferă cu mai mult de 3 % ceea ce indică un început de sinterizare la temperaturi mai joase decât în cazul probei 1.

### 3.5. Dilatarea termică

Cordieritul este un material care are un coeficient de dilatare termică,  $\alpha$ , scăzut ceea ce îl recomandă pentru multe aplicații. În cadrul experimentărilor s-a determinat valoarea  $\alpha$  pentru

1(aerosil) fired at 1000°C that decrease significantly with increasing temperature, while the ceramics' apparent density reaches 2,17 g/cm<sup>3</sup> for sample 1(aerosil) and 1.90 g/cm<sup>3</sup> for sample 2(TEOS). The firing shrinkage does not vary significantly for the two maximum temperatures tested. In the case of sample 2(TEOS), the variations of compactness characteristics and relative size parameters do not exceed 3%, as an argument for a sintering process that starts at lower temperatures as compared to the situation of sample 1(aerosil).

### 3.5. Thermal expansion

Cordierite shows a low thermal expansion coefficient ( $\alpha$ ); this is a characteristic that renders this material for a lot of diverse applications. This coefficient has been measured for the studied ceramic samples at various temperatures, the

probele ceramice arse la diferite temperaturi. Rezultatele măsurătorilor sunt prezentate în tabelul 2. În cazul probei 1 în care reacțiile nu sunt complete fiind identificați și compuși intermediari, coeficientul de dilatare termică este mai ridicat. Coeficientul de dilatare termică,  $\alpha$  ( $E^{-6}/K$ ), în intervalul 30 – 1000°C pentru ceramica cordieritică izolatoare impus de normele în vigoare este între 2 – 4,5 pentru ceramica cu porozitate aparentă sub 0,5 % și între 2,5 și 5 pentru ceramica cu porozitate de 20 %. Având în vedere că proba 1 (aerosil) nu corespunde mineralogic nu s-a determinat coeficientul de dilatare termică la temperaturi mai mari de 1200°C. În cazul probei 2 (TEOS) în care este prezent doar cordieritul, coeficientul de dilatare al ceramicii arse la 1200°C este de  $5,2 \cdot 10^{-6}/K$  în intervalul de temperatură determinat, 30 – 900°C ceea ce îl încadrează la limita superioară de admisibilitate pentru ceramica poroasă. Deoarece porozitatea ceramicii este ridicată s-au continuat tratamentele termice la 1300°C și 1350°C obținându-se o porozitate aparentă de 1,8 %, respectiv 0,4 %. În acest mod, valorile coeficientului de dilatare termică au scăzut la 4,5, respectiv  $2,6 \cdot 10^{-6}/K$  valori în limita admisă pentru ceramica cordieritică. Așa cum este de așteptat, valorile coeficientului de dilatare termică scad cu creșterea temperaturii de sinterizare a ceramicii ceea ce confirmă formarea unei structuri cristaline stabile a cordieritului.

results being presented in Table 2. In the case of sample 1(aerosil), where it noticed incomplete reactions evidenced by the presence of intermediary products,  $\alpha$  values are relatively higher as compared with those in sample 2(TEOS), consisting of cordierite. The thermal expansion coefficient,  $\alpha$  ( $E^{-6}/K$ ) in the 30–1000°C interval as imposed by the standards for cordierite insulating ceramics has to fall in the 2–4.5 interval for the ceramics with maximum 0.5 % apparent porosity, and in the 2.5–5 interval for the one with 20 % apparent porosity. Given the fact that sample 1(aerosil) is not mineralogically relevant, we did not measure the thermal expansion coefficient at temperatures higher than 1200°C. In the case of sample 2(TEOS) that contains cordierite only, the thermal expansion coefficient of the ceramics fired at 1200°C is  $5.2 \cdot 10^{-6}/K$  in the considered temperature interval, 30–900°C. These features place sample 2 at the upper acceptable limit for porous ceramics. Taking into account the high porosity of these ceramics, we have continued the thermal treatment up to 1300°C and 1350°C, when we obtained apparent porosity values of 1.8 % and respectively 0.4 %. Thus, the thermal expansion coefficient decreased to 4.5 and respectively  $2.6 \cdot 10^{-6}/K$ , values considered admissible for cordierite ceramic according to the standards.

As it was expected, the thermal expansion coefficient decreases with increasing sintering

Tabelul 2

Coeficienții de dilatare termică a probelor analizate / Thermal expansion coefficients for the studied samples

Probă / Sample	Temperatura de ardere Firing temperature	Coeficient de dilatare termică / Thermal expansion coefficient $\alpha$ ( $E^{-6}/K$ )		
		30 °C la/to 300 °C	30 °C la/to 600 °C	30 °C la/to 900 °C
Proba / Sample 1(aerosil)	1000 °C	15.00	11.30	8.50
Proba / Sample 1(aerosil)	1200 °C	13.10	9.00	6.60
Proba / Sample 2(TEOS)	1200 °C	10.80	7.70	5.20
Proba / Sample 2(TEOS)	1300 °C	5.70	4.50	4.50
Proba / Sample 2(TEOS)	1350 °C	3.10	2.50	2.60

### 3.6. Rezistența la coroziune a ceramicii cordieritice

Pentru experimentările de coroziune s-a preparat un amestec din 1 mol  $Na_2CO_3$  cu 1,5 moli  $SiO_2$  în vederea formării unui silicat de sodiu reactiv. Amestecul a fost presat în peleți de 6 mm diametru și depuși pe suprafața ceramicii în vederea examinării coroziunii cordieritului într-un mediu bogat în alcalii. Diagrama de faze a sistemului  $Na_2O-SiO_2$  indică un eutectic la temperaturi joase, circa 830°C, și o topire aproape completă la 950 °C. De asemenea, se știe că topiturile sodice sunt corozive la temperaturi mult sub 1000°C. Ca atare, este de așteptat un atac alcalin asupra cordieritului în timpul funcționării lui ca filtru pentru motoarele Diesel dacă filtrul este în contact cu o cenușă bogată în alcalii.

Epruvetele de ceramică cordieritică (proba 2) arse la 1300°C pe care s-au așezat peleții cu amestecul alcalin au fost supuse atacului chimic în două variante. În prima variantă considerată ca fiind de condiții mai puțin severe, s-au introdus

temperaturi, ca rezultat al formării unei structuri cristaline stabile, a cordieritului.

### 3.6. Resistance to corrosion of the cordierite ceramics

In order to test the resistance to corrosion of the samples, a mixture of 1 mole  $Na_2CO_3$  and 1.5 moles of  $SiO_2$  was prepared that produced a reactive sodium silicate. The alkali-rich mixture was pressed as 6-mm pellets that were laid on the cordierite ceramics' surface. The  $Na_2O-SiO_2$  system phase diagram indicates the presence of one eutectic at low temperatures of ~830°C and an almost complete melting at ~950°C. It is well known that sodium-rich melts are corrosive at temperatures significantly below 1000°C. Accordingly, one would expect that the cordierite ceramics undergoes alkaline attack during its use as filter for Diesel engines if in contact with alkali-rich ashes.

The cordierite ceramic testers (sample 2) fired at 1300°C were topped by the pellets

într-un cuptor la temperatura de 900°C timp de 5 minute. În a doua variantă de corodare probele ceramice s-au introdus într-un cuptor la 1000°C, timp de 5 minute considerate condiții dure de atac chimic. Efectele atacului chimic au fost evidențiate prin microscopie electronică de baleiaj fiind prezentate în figurile 5 și 6.

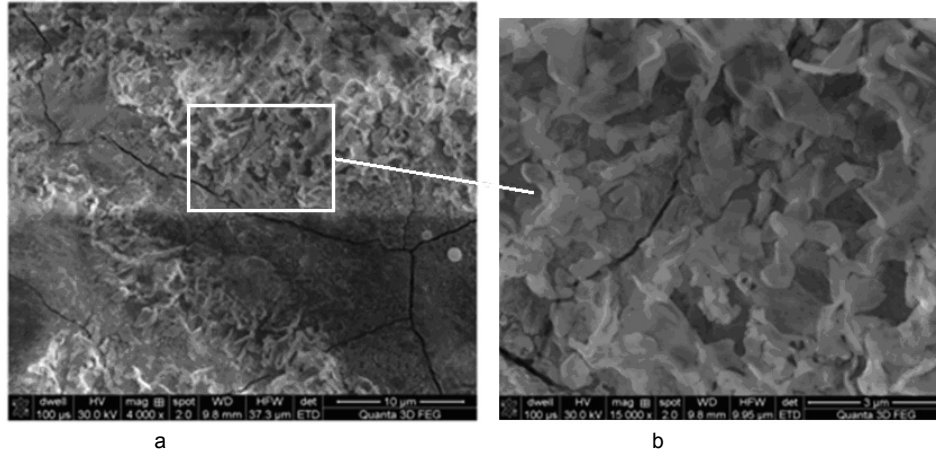


Fig. 5 - Imaginea SEM a ceramicii cordieritice arsă la 1300°C și corodată la 900°C (a – imagine de ansamblu; b – detaliu) / SEM images of the cordierite ceramics fired at 1300°C and corroded at 900°C (a – ensemble image; b – detail).

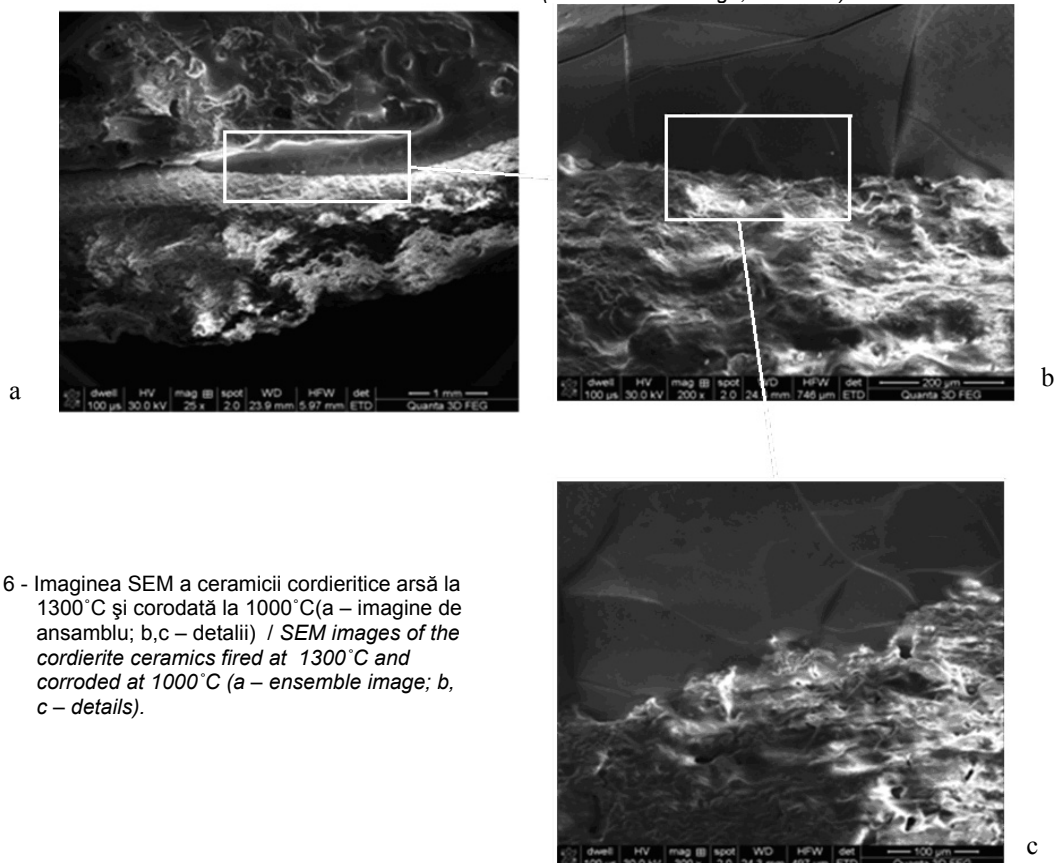


Fig. 6 - Imaginea SEM a ceramicii cordieritice arsă la 1300°C și corodată la 1000°C (a – imagine de ansamblu; b,c – detalii) / SEM images of the cordierite ceramics fired at 1300°C and corroded at 1000°C (a – ensemble image; b, c – details).

În cazul atacului ceramicii în condiții mai puțin severe nu se observă o corodare a acesteia de către cenușa de silicat de sodiu ci doar o depunere a ei pe suprafață (figura 5). Stratul de cenușă alcalină nu este întins uniform ci este discontinuu și nu există semne de coroziune. Aceasta demonstrează faptul că temperatura nu a fost suficient de ridicată pentru a iniția atacul chimic și în consecință filtrul Diesel va rezista la

containing alkaline mixture; they were submitted to two experimental corrosion sets-ups. The first set-up was considered the milder version, thus the samples were fired at 900°C for 5 minutes. For the second set-up, considered as intense chemical attack conditions, the ceramic samples were fired in a laboratory kiln at 1000°C, for 5 minutes. The

effects of the chemical attack were evidenced by scanning electron microscopy (SEM) investigations (Figs. 5 and 6).

In the case of the milder experimental conditions, it could not be evidence traces of sodium silicate ash corrosion but its deposition as a layer at the ceramics' surface was noticed (Fig. 5). The ash layer is discontinuous and it does not



coroziunea cenușii în aceste condiții.

Figura 6 redă imaginile SEM ale probei ceramice arse la 1300°C și corodate în condiții așa numite dure, la 1000°C timp de 5 minute.

În prima imagine (a), în zona marcată, se observă foarte bine delimitarea dintre stratul de cenușă (partea inferioară) și suprafața ceramicii (partea superioară). La o mărire a imaginii (b) această delimitare este foarte clară iar la o și mai mare mărire (c) se observă și o ușoară corodare a suprafeței ceramicii. Așadar, dacă temperatura în filtrele diesel atinge 1000°C, suportul ceramic cordieritic începe să se corodeze și se distruge în timp.

#### 4. Concluzii

În prezenta lucrare s-a sintetizat cordieritul prin metoda sol-gel având ca aportor de siliciu două substanțe comerciale: aerosol hidrofil și TEOS. La folosirea aerosilului, pe lângă indialit, forma de temperatură ridicată a cordieritului sunt evidențiați și compuși de tip spinel, respectiv cristobalit ceea ce demonstrează faptul că reacția nu a fost completă chiar la 1200°C. În schimb, în cazul folosirii TEOS-ului, sunt observate în diagramele XRD toate liniile de difracție specifice cordieritului, chiar la temperaturi de 1000°C.

Coeficienții de dilatare termică ai ceramicilor realizate din aceste amestecuri variază în funcție de temperatura de ardere. Astfel, în cazul probelor ceramice 1 coeficientul de dilatare termică este ridicat, fapt datorat prezenței compușilor enstatit și cristobalit. Coeficientul scade în cazul ceramicilor realizate din compoziția 2 și, prin tratament termic la temperatura de 1350°C sunt obținute valorile specifice ceramicii cordieritice.

În ceea ce privește corodarea ceramicii cordieritice s-a constatat că nu sunt semne de corodare a acesteia în cazul atacului chimic alcalin la 900°C (condiții mai puțin severe). În schimb, se observă corodarea ceramicii în condiții severe, la 1000°C.

#### REFERENCES

1. E. M. Dyatlova, S. E. Barantseva, E. S. Kakoshko, and V. M. Kononovich, Science for Ceramic Production, Specifics of Synthesis of Ceramics with Low CLTE, Glass and Ceramics, 2005, **62**, (7–8), 239.
2. A. Yamuna, R. Johnson, Y.R. Mahajan, and M. Lalithambika, Kaolin-based cordierite for pollution control, Journal of the European Ceramic Society, 2004, **24**, 65.
3. J.R. Gonzalez-Velasco, R. Ferret, R. Lopez-Fonseca, and M.A. Gutierrez-Ortiz - Influence of particle size distribution of precursor oxides on the synthesis of cordierite by solid-state reaction, Powder Technology, 2005, **153**, 34.
4. Masayoshi Fuji, Yoshihiro Shiroki, Ruben L. Menchavez, Hiroaki Takegami, Minoru Takahashi, Hisao Suzuki, Seiji Izuahara, and Toyokazu Yokoyama, Fabrication of cordierite filter by in-situ solidification for high temperature dust collection, Powder Technology, 2007, **172**, 57.
5. J.R. Gonzalez-Velasco, M.A. Gutierrez-Ortiz, R. Ferret, A. Aranzabal, and J.A. Botas, Synthesis of cordierite monolithic honeycomb by solid state reaction of precursor oxides, Journal of Materials Science, 1999 **34**, 1999.

show corrosion features. This proves that under the given circumstances, there was no chemical attack; accordingly, a diesel filter would resist to ash corrosion under the milder conditions.

Figure 6 illustrates SEM aspects of a ceramic sample fired at 1300°C and then corroded under more severe condition, at 1000 °C.

The first image (a) clearly illustrated the limit between the ash layer (in the base) and the ceramics' surface (on top). At a closer look (detail, b) this separation plane becomes even more obvious, while at even higher magnification (c) one could notice a slight corrosion effect on the ceramics' surface. Thus, if the temperature in the diesel filters exceeds 1000°C, corrosion of the cordierite ceramics occurs leading to increasing damage over time.

#### 4. Conclusions

Our study concerned the synthesis of cordierite by applying the sol-gel method. Two commercially available silicon precursors have been tested: hydrophil aerosil and TEOS. When using aerosil, besides indialite – the high temperature polymorph of cordierite, spinel-type phases and cristobalite have been also obtained, showing the incomplete development of the reaction even at 1200°C. However, when we used TEOS, we obtained cordierite already at 1000°C, as evidenced by the XRD patterns.

The thermal expansion coefficients for these ceramics vary according to the firing temperatures. We measured high thermal expansion coefficients for sample 1(aerosil), as a result of the presence of enstatite and cristobalite as intermediary compounds. This coefficient decreases in value in the case of sample 2(TEOS); at 1350°C we obtained the typical values for cordierite ceramics.

The alkaline corrosion attack tests showed no results in the case of milder conditions, at 900°C. Nevertheless, signs of corrosion were obvious under more severe conditions, at 1000°C.

\*\*\*\*\*

6. A. Goleanu, Studiu experimental privind formarea cordieritului în mase ceramice din sistemul MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> / Experimental study on cordierite ceramics synthesis in the MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system, Building Materials, 2001, **35**, (4), 276.
7. K. C. Chan, J. Ovenstone, and C. B. Ponton, Emulsion processing as a novel route to cordierite, Journal of Materials Science, 2002, **37**, 971.
8. N. Maier, G. Klaus, C. Engel, and A. Mattern, Mechanisms and orientation dependence of the corrosion of single crystal Cordierite by model diesel particulate ashes, Journal of the European Ceramic Society, 2010, **30**, 1629.
9. A. Schaefer-Sindlinger, I. Lappasa, C.D. Vogta, T. Itoa, H. Kurachib, M. Makinob, and A. Takahashi, Efficient material design for diesel particulate filters, Topics in Catalysis, 2007, (**42–43**), 308.

10. S.A. Yashnika, V.V. Kuznetsova, Z.R. Ismagilova, V.V. Ushakova, N.M. Danchenkob, S.P. Denisov, Development of monolithic catalysts with low noble metal content for diesel vehicle emission control, *Topics in Catalysis*, 2004 **(30/31)**, 293.
11. Shaohong Wang, Heping Zhou, Sintering characteristics and crystallization for sol-gel-derived powders for low-dielectric and low-temperature sintering ceramics, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2004 **15**, 55.
12. R. Petrovic, Dj. Janackovic, S. Zec, S. Dramanic, Lj. Kostic-Gvozdenovic, Crystallization Behavior of Alkoxy-Derived Cordierite Gels, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2003 **28**, 111.

\*\*\*\*\*

## NOUTĂȚI / NEWS

### **Synthesis of zinc oxide nanoparticles for aqueous and nonaqueous systems *Sinteza de nanoparticule de oxid de zinc pentru sisteme apoase și neapoase***

If we prepare nanoparticles and these particles apply to next systems, we can obtain new materials with the unique properties. Zinc oxide nanoparticles are generally very advanced material in terms of its applications. This oxide has broad usage in different areas of practice – e.g. sunscreens, biosensors, food additives, pigments, rubber production, electronic materials and textile industry. ZnO has also very interesting photocatalytic, piezoelectric and antibacterial properties. Several methods were described for synthesis of zinc oxide nanoparticles in literature – e.g. sol-gel method, chemical vapor deposition, gas-phase reaction, hydrothermal or solvothermal process, synthesis with microwave heating and other. Our attention was oriented to preparation of nanoparticle zinc oxide with suitable physical and chemical properties and acceptable price. The wet chemical precipitation method was selected for preparation of zinc oxide, the various raw materials were used. Particle size, morphology and polydispersity are very important for application ZnO nanoparticles to next systems. Special types of stabilizers were added during the synthesis to prepare samples to surface treatment was made. The products were characterized by XRD and FTIR analysis, AFM and TEM were utilized as methods suitable for observation of particle size of prepare zinc oxide. Synthesized ZnO nanoparticles were utilized for paint systems and also as special nanocomposite materials.

Dacă obținem nanoparticule, iar aceste particule se aplică pentru următoarele sisteme, se pot obține materiale noi cu proprietăți unice. Oxidul de zinc sub formă de nanoparticule este, în general, un material foarte avansat în ceea ce privește aplicațiile sale. Acest oxid are utilizare largă în diferite domenii aplicative - de exemplu, produsele de protecție solară, biosenzori, aditivi alimentari, pigmenți, producția de cauciuc, materiale electronice și industria textilă. ZnO are, de asemenea, proprietăți fotocatalitice, piezoelectrice și antibacteriene foarte interesante. Mai multe metode au fost descrise în literatura de specialitate pentru sinteza de nanoparticule de oxid de zinc - de exemplu, metoda sol-gel, depunere chimică din vapori, reacții în fază gazoasă, procese hidrotermale sau solvotermale, sinteza prin încălzire cu microunde și altele. Atenția noastră a fost orientată spre obținerea de oxid de zinc sub formă de nanoparticule cu proprietăți adecvate fizice și chimice și un preț de cost acceptabil. Metoda precipitării chimice umede a fost aleasă pentru prepararea de oxid de zinc din diferite materii prime utilizate. Dimensiunea particulelor, morfologia și polidispersia sunt foarte importante pentru aplicarea nanoparticulelor de ZnO prin tratamente de acoperire a suprafețelor. S-au adăugat tipuri speciale de stabilizatori în cursul sintezei de pregătire a probelor pentru aceste acoperiri de suprafață. Produsele au fost caracterizate prin XRD și analiza FTIR, AFM și TEM fiind utilizate ca metode adecvate de detectare a dimensiunii particulelor de oxid de zinc obținute. Nanoparticulele de ZnO sintetizate au fost utilizate pentru vopsele și, de asemenea, ca materiale nanocompozite speciale.

**Authors:** MATYSOVÁ Edita, ZELENKA Jiří,  
ZELENKOVÁ Markéta  
Synpo, Pardubice, Czech Republic  
**NANOCON 2012**, 23. - 25. 10. 2012, Brno, Czech Republic, EU

*Translated by Alina Melinescu*

\*\*\*\*\*