

УДК 666.762

doi:10.20998/2413-4295.2025.01.01

ANALYSIS OF VOLUMETRIC CHANGES OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON THE $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ SYSTEM DURING PHASE FORMATION

O. BORYSENKO^{1*}, S. LOGVINKOV², H. SHABANOVA¹, A. ISHCHEENKO¹, V. AREFIEV¹

¹ Department of Ceramics, Refractory Materials, Glass and Enamels Technology, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, UKRAINE

² Department of Occupational Health and Safety, O.M. Beketov National University of Urban Economy in Kharkiv, Kharkiv, UKRAINE
*e-mail: onborisenko@ukr.net

ABSTRACT During firing, as well as operation, various chemical transformations occur in composite materials, which are accompanied by volumetric changes that affect the physical, mechanical and operational characteristics of refractories. The paper analyses the volumetric changes of composite materials based on the $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ system during phase formation in different temperature ranges. It was found that various volumetric changes occur in composite materials during temperature changes. Significant volumetric changes occur during the formation of spinels of different compositions. Also, when working with materials that include tialite, significant volumetric changes should be taken into account. That is, to obtain a material of a certain composition, it is necessary to take into account not only phase transitions and possible solid-phase reactions, but also volumetric changes that occur in this case. The phase transformations that occur during firing and operation of periclase spinel refractories, which in turn depends on the type and amount of raw materials, are considered in more detail. During operation, phase transformations in a material become more complex due to the influence of mechanical loads, thermal fluctuations, chemical reactions and microstructural changes. Constant heating and cooling change the phase equilibrium, causing the formation of new structures or the degradation of existing ones. Diffusion processes, corrosion and oxidation can change the chemical composition of the material, and recrystallization, grain growth and the separation of secondary phases affect its mechanical properties, which makes it difficult to predict the behaviour of the material. Thus, in order to obtain a material of a certain composition and predict its behaviour during operation, it is necessary to take into account not only phase transitions and possible solid-phase reactions, but also the volume changes that occur in this case

Keywords: volume changes; phase formation; solid-state reactions; periclase; corundum; vuestite; anatase; rutile

АНАЛІЗ ОБ'ЄМНИХ ЗМІН КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ СИСТЕМИ $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ ПІД ЧАС ФАЗОУТВОРЕННЯ

О. М. БОРИСЕНКО¹, С. М. ЛОГВІНКОВ², Г. М. ШАБАНОВА¹, А. М. ІЩЕНКО¹,
В. О. АРЕФ'ЄВ¹

¹ кафедра технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, УКРАЇНА

² кафедра охорони праці та безпеки життєдіяльності, Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова, м. Харків, УКРАЇНА

АНОТАЦІЯ Під час випалу та експлуатації композиційні матеріали зазнають різноманітних хімічних змін, що супроводжуються зміною об'єму, що впливає на фізичні, механічні та експлуатаційні властивості вогнетривів. У роботі проаналізовано об'ємні зміни композиційних матеріалів на основі системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ під час фазоутворення в різних діапазонах температур. Встановлено, що при зміні температури композити зазнають різноманітних змін об'єму. При формуванні шпінелей різного складу відбуваються значні зміни об'єму. Крім того, при роботі з матеріалами, що містять тіаліт, слід враховувати значні зміни об'єму. Тобто, щоб отримати матеріал певного складу, необхідно враховувати не тільки фазові зміни та можливі твердофазні реакції, але й одночасні зміни об'єму. Детальніше розглянуто фазові перетворення, що відбуваються в периклазошпінельних вогнетривах під час випалу та експлуатації, які в свою чергу залежать від виду та кількості вихідної сировини для їх виробництва. Під час експлуатації фазові переходи в матеріалах стають більш складними через вплив механічного навантаження, теплових коливань, хімічних реакцій і мікроструктурних змін. Тривале нагрівання та охолодження може змінити рівновагу фаз, що призводить до утворення нових структур або деградації існуючих структур. Процеси дифузії, корозія та окиснення змінюють хімічний склад матеріалу, а рекристалізація, ріст зерна та розділення вторинної фази впливають на його механічні властивості, що ускладнює прогнозування поведінки матеріалу. Тому для отримання матеріалу певного складу та прогнозування його поведінки під час експлуатації необхідно враховувати не лише фазові зміни та можливі твердофазні реакції, а й об'ємні зміни, що відбуваються

Ключові слова: об'ємні зміни; фазоутворення; твердофазні реакції; периклаз; корунд; вюстит; анатаз; рутил

Introduction

During firing and operation, various chemical transformations occur in composite materials, which are accompanied by volumetric changes that affect their physical, mechanical, and operational characteristics.

The four-component system $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ includes spinels of various compositions, magnesium titanates and iron titanates. Particular attention in this system is paid to spinel phases: MgAl_2O_4 (magnesium-alumino spinel), FeAl_2O_4 (hercynite), Fe_2TiO_4 (ulvospinel), Mg_2TiO_4 (quandilite), since the

introduction of synthesized spinel into the composition of the charge or the synthesis of spinel during firing or operation improves the thermal and physical and mechanical properties of composite materials [1–4]. Microcracks form around the spinel as the material cools, which dampen stresses and prevent crack propagation during thermal shocks, which allows such compositions to be used at elevated operating temperatures [5,6].

In the $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{FeO}$ system, it is possible to predict the compositions of composite materials taking into account periclase or corundum with different combinations of spinels. These materials will have high heat resistance and specified performance characteristics. In the reference literature and scientific articles, no information was found on the structure of the four-component phase diagram of the $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ system; partial elements of its structure are given only as part of multicomponent systems [7,8]. Only Berezhnoy A.S. in his work [9], in accordance with thermodynamic considerations, accepted that MgAl_2O_4 coexists with iron oxide titanates, and FeAl_2O_4 does not coexist with magnesium titanates. In fact, MgO and FeO are distributed between continuous rows of solid spinels, ilmenites, and pseudobrookites. The conditional tetrahedration of the system is presented in Fig. 1. Solid solutions in this system occupy exceptionally large concentration regions.

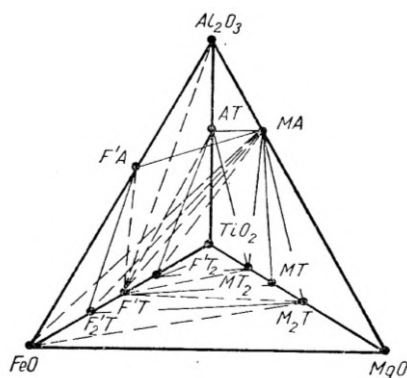


Fig. 1 – Conditional elementary tetrahedra of the system $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ [9]

The authors [10–12] conducted a thermodynamic analysis of the $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ system and found that phase changes in this system occur in six temperature intervals (fig. 2): I – 800 – 1141 K, II – 1141 – 1413 K, III – 1413 – 1537 K, IV – 1537 – 1630 K, V – 1630 – 2076 K, VI – above 2076 K.

Purpose of work

The purpose of the work is to analyse the volumetric changes of composite materials based on the $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ system during phase formation in different temperature ranges.

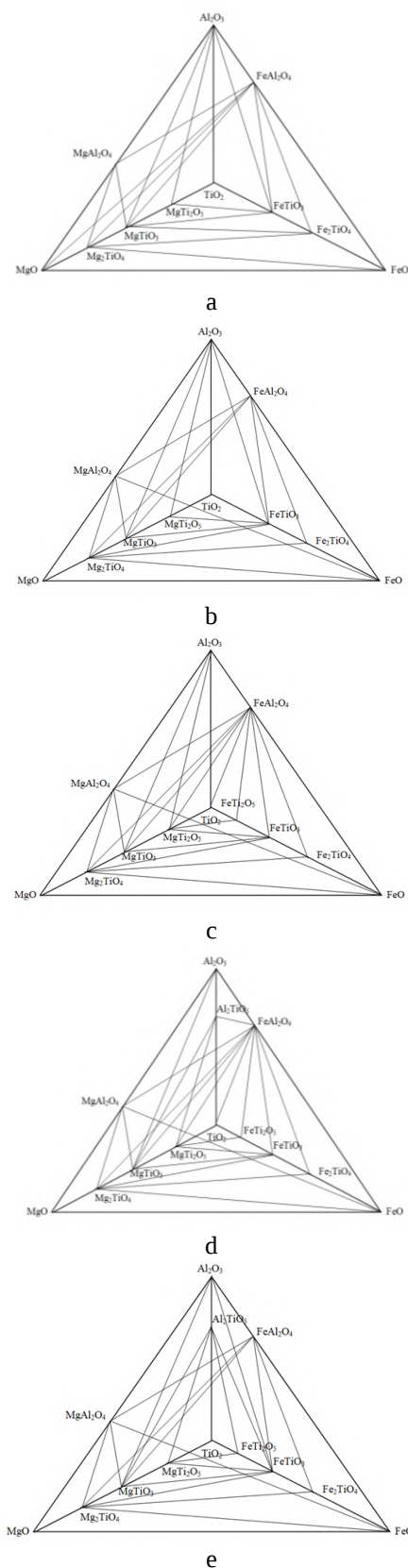


Fig. 2 – Subsolidus structure of the $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ system in the temperature range: a – 800 – 1141 K, b – 1141 – 1413 K, c – 1413 – 1537 K, d – 1537 – 1630 K, e – 1630 – 2076 K [11]

Presentation of the main material

An analysis of volumetric changes, according to the method [9], occurring in materials based on the MgO

– $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ system, was carried out, the data for the calculation are given in Table 1.

Table 1 – Unit cell parameters of the phases of the $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ system [9]

No	Phase	Unit cell parameters				
		$a_0, \text{\AA}$	$b_0, \text{\AA}$	$c_0, \text{\AA}$	$V_0, \text{\AA}^3$	$V_M, \text{cm}^3/\text{mol}$
1	MgO (periclase)	4.211	–	–	74.7	11.26
2	Al_2O_3 (corundum)	4.753	–	12.991	254.8	25.55
3	FeO (wuestite)	4.307	–	–	79.9	12.06
4	TiO_2 (anatase)	3.785	–	9.514	136.3	19.73
5	TiO_2 (rutile)	4.593	–	2.959	62.4	18.98
6	MgAl_2O_4 (magnesium-alumino spinel)	8.086	–	–	528.7	39.59
7	$\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ (tialite)	3.557	9.436	9.648	323.8	49.02
8	FeAl_2O_4 (hercynite)	8.119	–	–	535.2	39.59
9	Fe_2TiO_4 (ulvospinel)	8.517	–	–	617.8	46.38
10	FeTiO_3 (ilmenite)	5.09	–	14.07	315.3	31.58
11	FeTi_2O_5 (pseudobrookite)	9.798	10.041	3.741	368.0	54.89
12	MgTi_2O_5 (karroite)	3.62	9.69	9.58	336.0	55.13
13	MgTiO_3 (haekelite)	5.086	–	14.093	315.3	31.39
14	Mg_2TiO_4 (quandilite)	8.41	–	–	594.8	45.47
15	Fe_2O_3 (hematite)	5.025	–	13.735	300.0	30.47

First of all, we determine the volume changes during the formation of two-component oxide compounds of the system (volume changes are indicated in parentheses):

- 1) $\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{MgAl}_2\text{O}_4$ (+14.600 %),
- 2) $\text{FeO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeAl}_2\text{O}_4$ (+12.579 %),
- 3) $\text{MgO} + \text{TiO}_2$ (anatase) $\rightarrow \text{MgTiO}_3$ (+1.274 %),
- 4) $\text{MgO} + 2\text{TiO}_2$ (anatase) $\rightarrow \text{MgTi}_2\text{O}_5$ (+7.999 %),
- 5) $2\text{MgO} + \text{TiO}_2$ (anatase) $\rightarrow \text{Mg}_2\text{TiO}_4$ (+7.082 %),
- 6) $\text{FeO} + \text{TiO}_2$ (anatase) $\rightarrow \text{FeTiO}_3$ (-0.665 %),
- 7) $2\text{FeO} + \text{TiO}_2$ (anatase) $\rightarrow \text{Fe}_2\text{TiO}_4$ (+3.126 %),
- 8) 893 – 1373 K:
 TiO_2 (anatase) $\rightarrow \text{TiO}_2$ (rutile) (-3.952 %),
- 9) $\text{FeO} + 2\text{TiO}_2$ (rutile) $\rightarrow$ (1413 K) FeTi_2O_5 (+8.872 %),
- 10) $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ (rutile) $\rightarrow$ (1537 K) Al_2TiO_5 (+9.160 %).

Ulvospinel disproportionates at a temperature of 773 – 973 K:

- 11) $\text{Fe}_2\text{TiO}_4 \rightarrow \text{FeO} + \text{FeTiO}_3$ (-6.279 %).

Tialite disproportionates below 1537 K:

- 12) $\text{Al}_2\text{TiO}_5 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ (rutile) (-10.083 %).

The following calculations of volume changes of reactions in the system $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ for the reactions:

- 13) up to 1115 K:
 $2\text{MgTiO}_3 + \text{Fe}_2\text{TiO}_4 \rightarrow \text{Mg}_2\text{TiO}_4 + 2\text{FeTiO}_3$ (+0.487 %),
- 13.1) above 1115 K:

- 14) $2\text{MgO} + \text{Fe}_2\text{TiO}_4 \rightarrow \text{Mg}_2\text{TiO}_4 + 2\text{FeO}$ (+0.990 %),
- 15) up to 1141 K:
 $\text{FeO} + \text{MgAl}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{MgO} + \text{FeAl}_2\text{O}_4$ (-1.573 %),
- 15.1) above 1141 K:
 $\text{FeO} + \text{MgAl}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{MgO} + \text{FeAl}_2\text{O}_4$ (+1.529 %),
- 16) $\text{FeAl}_2\text{O}_4 + \text{TiO}_2$ (anatase) $\rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{FeTiO}_3$ (-3.833 %),
- 17) $\text{Fe}_2\text{TiO}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeTiO}_3 + \text{FeAl}_2\text{O}_4$ (-1.068 %),
- 18) up to 1400 K:
 $\text{MgAl}_2\text{O}_4 + 2\text{TiO}_2$ (anatase) $\rightarrow \text{MgTi}_2\text{O}_5 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (+2.020 %),
- 18.1) above 1400 K:
 $\text{MgAl}_2\text{O}_4 + 2\text{TiO}_2$ (anatase) $\rightarrow \text{MgTi}_2\text{O}_5 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (-2.062 %),
- 19) up to 1400 K:
 $\text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{TiO}_2$ (anatase) $\rightarrow \text{MgTiO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (-4.180 %),
- 19.1) above 1400 K:
 $\text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{TiO}_2$ (anatase) $\rightarrow \text{MgTiO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (+4.012 %),
- 20) $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Mg}_2\text{TiO}_4 \rightarrow \text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{MgTiO}_3$ (-0.056 %),
- 21) $2\text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{TiO}_4 \rightarrow \text{Mg}_2\text{TiO}_4 + 2\text{FeAl}_2\text{O}_4$ (-0.730 %),
- 22) $\text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{FeTiO}_3 \rightarrow \text{FeAl}_2\text{O}_4 + \text{MgTiO}_3$ (-0.268 %),
- 23) above 1413 K:
 $\text{MgTiO}_3 + \text{FeTi}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{MgTi}_2\text{O}_5 + \text{FeTiO}_3$ (+0.495 %),
- 24) $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{FeTiO}_3 \rightarrow \text{FeAl}_2\text{O}_4 + \text{TiO}_2$ (rutile) (+2.459 %),
- 25) $2\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{TiO}_4 \rightarrow 2\text{FeAl}_2\text{O}_4 + \text{TiO}_2$ (rutile) (+0.693 %),
- 26) above 1413 K:
 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{FeTi}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{FeAl}_2\text{O}_4 + 2\text{TiO}_2$ (rutile) (-3.727 %),
- 27) 1413-1630 K:
 $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{FeTiO}_3 \rightarrow \text{FeAl}_2\text{O}_4 + \text{FeTi}_2\text{O}_5$ (+6.107 %),
- 27.1) above 1630 K:
 $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{FeTiO}_3 \rightarrow \text{FeAl}_2\text{O}_4 + \text{FeTi}_2\text{O}_5$ (-6.504 %),
- 28) above 1413 K:
 $\text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{FeTi}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{FeAl}_2\text{O}_4 + \text{MgTi}_2\text{O}_5$ (+0.253 %),
- 29) above 1537 K:

$\text{MgAl}_2\text{O}_4 + 2\text{TiO}_2$ (rutile) $\rightarrow \text{MgTiO}_3 + \text{Al}_2\text{TiO}_5$ (+3.557 %),
30) above 1537 K:

$\text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{Al}_2\text{TiO}_5 \rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgTiO}_3$ (-7.455 %),
31) above 1537 K:

$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgTi}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{Al}_2\text{TiO}_5 + \text{MgTiO}_3$ (-0.336 %),

32) above 1537 K: $6\text{MgAl}_2\text{O}_4 + 13\text{TiO}_2$ (rutile) $\rightarrow \text{MgTi}_2\text{O}_5 + 6\text{Al}_2\text{TiO}_5 + 5\text{MgTiO}_3$ (+4.330 %),

33) above 1537 K: $2\text{Al}_2\text{TiO}_5 + \text{Mg}_2\text{TiO}_4 + \text{MgAl}_2\text{O}_4 \rightarrow 3\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{MgTiO}_3$ (-7.189 %),

34) above 1537 K: $\text{Al}_2\text{TiO}_5 + \text{MgTi}_2\text{O}_5 + 2\text{MgAl}_2\text{O}_4 \rightarrow 3\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{MgTiO}_3$ (-7.323 %),

35) above 1537 K:

$\text{Al}_2\text{TiO}_5 + \text{FeTi}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{FeAl}_2\text{O}_4 + 3\text{TiO}_2$ (rutile) (-7.640 %),

36) above 1537 K:

$\text{Al}_2\text{TiO}_5 + \text{FeTiO}_3 \rightarrow \text{FeAl}_2\text{O}_4 + 2\text{TiO}_2$ (rutile) (-3.933 %),
37) above 1537 K:

$2\text{Al}_2\text{TiO}_5 + \text{Fe}_2\text{TiO}_4 \rightarrow 2\text{FeAl}_2\text{O}_4 + 3\text{TiO}_2$ (rutile) (-6.098 %).

According to the calculations, various volumetric changes occur in the $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ system when the temperature increases. Significant changes are observed during the formation of spinels of different compositions (reactions 1, 2, 5). Also, when working with materials containing tialite, one should take into account significant volumetric changes in phase formation (reactions 29–37). Therefore, to obtain a material of a given composition, it is necessary to take into account not only phase transitions and possible solid-phase reactions, but also the accompanying volume changes.

Discussion of results

Let us consider in more detail the phase transformations that occur during the firing and operation of periclase spinel refractories, which in turn depends on the type and quantity of raw materials.

During the firing of refractory to a temperature of 1600 °C, the following transformations may occur in the material:

- free Al_2O_3 and periclase MgO react to form magnesium-alumina spinel and increase the volume by 14.6 % (reaction 1), which contributes to the densification of the refractory structure, but the amount of spinel formed leads to uncontrolled loosening of the structure and, as a result, to a decrease in the strength of the product. Thus, the content of free Al_2O_3 should be clearly regulated;

- if the composition includes free FeO , then the formation of hercynite is possible by reaction 2 with an increase in volume by 12.6%. The combination of magnesium-alumina spinel and hercynite in the composition of the charge contributes to the intensive formation of a uniform web-like microporous structure, but the number of spinels formed is clearly regulated;

- the formation of ulvospinel and quadrilite is also possible, which also occurs with a slight increase in volume (reactions 5 and 7);

- if the composition of the charge contains free TiO_2 in the polymorphic modification of anatase, then the

phase transition according to reaction 8, which occurs with a decrease in volume, should be taken into account;

- various other phase transformations are possible according to reactions 13 – 28, which occur with minor changes in volume.

During operation, phase transformations in the material become more complex. During operation, intensive oxidation of spinel grains occurs, followed by its possible decomposition into its original components with a decrease in volume:

38) $\text{MgAl}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ (-7.552 %),

39) $\text{FeAl}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ (-5.265 %).

Free FeO is oxidized with a significant increase in volume:

40) $4\text{FeO} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ (+20.840 %),

and accompanied by the destruction of the integrity of the material structure.

To prevent intensive oxidation of spinels, alloying additives (for example, titanium-containing additives) are introduced into the charge, which protect spinel crystals from oxidation and contribute to the densification of the synthesized spinel.

An important condition for reliable operation of periclase spinel lining is the formation of a protective layer – a garnish (coating) at the contact of the refractory with cement clinker, which prevents the penetration of the melt from the clinker into it and the destruction of the lining.

Solid solutions based on spinel during the operation of periclase-spinel refractories in cement kilns are partially disproportionate to the original components and react with the components of cement clinker with the formation of a protective layer (garnish) on the surface of the refractories):

41) $4\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{FeO} + 1/2\text{O}_2 = 4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (brownmillerite) (+9.674 %),

42) $2\text{CaO} + \text{FeO} + 1/2\text{O}_2 = 2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (dicalcium ferrite) (+33.470 %).

During sudden cooling, volumetric changes in the material are inhibited for kinetic reasons ("frozen" structure, which remains at normal temperature almost the same as at high temperatures), so they can be ignored.

During slow cooling (including during emergency stops of the rotary kiln), volumetric changes occurring in the material must be taken into account:

43) $2\text{MgO} + \text{Fe}_2\text{TiO}_4 \leftarrow \text{Mg}_2\text{TiO}_4 + 2\text{FeO}$ (-1.001 %),

44) $\text{FeAl}_2\text{O}_4 + \text{TiO}_2$ (anatase) $\leftarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{FeTiO}_3$ (+3.692 %),

45) $\text{Fe}_2\text{TiO}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3 \leftarrow \text{FeTiO}_3 + \text{FeAl}_2\text{O}_4$ (+1.057 %),

46) $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Mg}_2\text{TiO}_4 \leftarrow \text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{MgTiO}_3$ (+0.056 %),

47) $2\text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{TiO}_4 \leftarrow \text{Mg}_2\text{TiO}_4 + 2\text{FeAl}_2\text{O}_4$ (+0.725 %),

48) $\text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{FeTiO}_3 \leftarrow \text{FeAl}_2\text{O}_4 + \text{MgTiO}_3$ (+0.267 %),

- 49) $\text{MgTiO}_3 + \text{FeTi}_2\text{O}_5 \leftarrow (\downarrow 1413 \text{ K}) \text{MgTi}_2\text{O}_5 + \text{FeTiO}_3$ (-0.498 %), below 1413 K FeTi_2O_5 disproportionates:
 $\text{FeTi}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{FeO} + 2\text{TiO}_2$ (-6.514 %),
50) $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{FeTiO}_3 \leftarrow \text{FeAl}_2\text{O}_4 + \text{TiO}_2$ (rutile) (-2.521 %),
51) $2\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{TiO}_4 \leftarrow 2\text{FeAl}_2\text{O}_4 + \text{TiO}_2$ (rutile) (-0.698 %),
52) $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{FeTi}_2\text{O}_5 \leftarrow (\downarrow 1413 \text{ K}) \text{FeAl}_2\text{O}_4 + 2\text{TiO}_2$ (rutile) (+3.593 %), below 1413 K FeTi_2O_5 disproportionates,
53) $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{FeTiO}_3 \leftarrow (1413 - 1630 \text{ K}) \text{FeAl}_2\text{O}_4 + \text{FeTi}_2\text{O}_5$ (-6.504 %),
54) $\text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{FeTi}_2\text{O}_5 \leftarrow (\downarrow 1413 \text{ K}) \text{FeAl}_2\text{O}_4 + \text{MgTi}_2\text{O}_5$ (-0.254 %), below 1413 K FeTi_2O_5 disproportionates,
55) $\text{MgAl}_2\text{O}_4 + 2\text{TiO}_2$ (rutile) $\leftarrow (\downarrow 1537 \text{ K}) \text{MgTiO}_3 + \text{Al}_2\text{TiO}_5$ (-3.688 %),
56) $\text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{Al}_2\text{TiO}_5 \leftarrow (\downarrow 1537 \text{ K}) 2\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgTiO}_3$ (+6.938), tialite disproportionates below 1537 K:
 $\text{Al}_2\text{TiO}_5 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ (rutile) (-10.083 %),
57) $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgTi}_2\text{O}_5 \leftarrow (\downarrow 1537 \text{ K}) \text{Al}_2\text{TiO}_5 + \text{MgTiO}_3$ (+0.335 %),
58) $6\text{MgAl}_2\text{O}_4 + 13\text{TiO}_2$ (rutile) $\leftarrow (\downarrow 1537 \text{ K}) \text{MgTi}_2\text{O}_5 + 6\text{Al}_2\text{TiO}_5 + 5\text{MgTiO}_3$ (-4.526 %),
59) $2\text{Al}_2\text{TiO}_5 + \text{Mg}_2\text{TiO}_4 + \text{MgAl}_2\text{O}_4 \leftarrow (\downarrow 1537 \text{ K}) 3\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{MgTiO}_3$ (+7.188 %), tialite disproportionates below 1537 K,
60) $\text{Al}_2\text{TiO}_5 + \text{MgTi}_2\text{O}_5 + 2\text{MgAl}_2\text{O}_4 \leftarrow (\downarrow 1537 \text{ K}) 3\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{MgTiO}_3$ (+6.824 %), tialite disproportionates below 1537 K,
61) $\text{Al}_2\text{TiO}_5 + \text{FeTi}_2\text{O}_5 \leftarrow (\downarrow 1537 \text{ K}) \text{FeAl}_2\text{O}_4 + 3\text{TiO}_2$ (rutile) (+7.102 %), tialite disproportionates below 1537 K,
62) $\text{Al}_2\text{TiO}_5 + \text{FeTiO}_3$ (rutile) $\leftarrow (\downarrow 1537 \text{ K}) \text{FeAl}_2\text{O}_4 + 2\text{TiO}_2$ (+3.784 %), tialite disproportionates below 1537 K,
63) $2\text{Al}_2\text{TiO}_5 + \text{Fe}_2\text{TiO}_4 \leftarrow (\downarrow 1537 \text{ K}) 2\text{FeAl}_2\text{O}_4 + 3\text{TiO}_2$ (rutile) (+5.747 %), tialite disproportionates below 1537 K.

Conclusions

The volume changes that occur during firing and operation of materials based on the $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ system have been calculated. These changes must be taken into account when selecting the phase composition of a specific material depending on the temperature conditions and the type of working gas environment. It was found that significant volume changes occur during the formation of spinels of different compositions. When using materials containing tialite, significant volume changes during phase formation must be taken into account. This means that in order to produce materials of a specific composition, not only phase transitions and possible solid-phase reactions must be taken into account, but also the volume changes that occur.

Список літератури

1. Kashcheev I. D., Zemlyanoi K. G. Spinel Production. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2017. Vol. 58, No 2. P. 162–168. doi:10.1007/s11148-017-0074-3.
2. Луцюк І. В., Ілючок І. О. Способи отримання порошків алюмомагнезійної шпінелі. Огляд. *Chemistry*,

- Technology and Application of Substances*. 2020. Vol. 3, No 1. P. 50–58. doi:10.23939/ctas2020.01.050.
3. Vu D. T. A., Fanka A., Salam A., Sutthirat C. Variety of Iron Oxide Inclusions in Sapphire from Southern Vietnam: Indication of Environmental Change during Crystallization. *Minerals*. 2021. Vol. 11, No 3. 241. doi:10.3390/min11030241.
 4. Yanga X., Laia Y., Zengb Y., Yanga F., Huangc F., Lia B., Wanga F., Wua C., Su H. Spinel-type solid solution ceramic $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-Mg}_2\text{TiO}_4$ with excellent microwave dielectric properties. *Journal of Alloys and Compounds*. 2022. 162905. doi:10.1016/j.jallcom.2021.162905.
 5. Khelifi I., Pop O., Dupré J.-C., Doumalin P., Huger M. Investigation of microstructure-property relationships of magnesia-hercynite refractory composites by a refined digital image correlation technique. *Journal of the European Ceramic Society*. 2019. Vol. 39, No 13. P. 3893–3902. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2019.0.
 6. Jastrzębska I., Szczerba J. High Temperature Behaviour of Hercynite. *Refractories WORLDFORUM*. 2019. Vol. 11. P. 68–76.
 7. Jantzen T., Hack K., Yazhenskikh E., Müller M. Addition of TiO_2 and Ti_2O_3 to the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ system. *Calphad*. 2018. Vol. 62. P. 187–200. doi:10.1016/j.calphad.2018.05.009.
 8. Taylor-Jones K., Powell R. The stability of sapphirine + quartz: calculated phase equilibria in $\text{FeO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{O}$. *Journal of Metamorphic Geology*. 2010. Vol. 28, No 6. P. 615–633. doi:10.1111/j.1525-1314.2010.00883.x.
 9. Bereznoi A.S. *Mnogokomponentnyie sistemyi okislov*. Kyiv. Naukova dumka, 1970. 542 p.
 10. Borisenko O., Logvinkov S., Shabanova G., Mirgorod O. Thermodynamics of Solid-Phase Exchange Reactions Limiting the Subsolvus Structure of the System $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-TiO}_2$. *Materials Science Forum Submitted*. 2021. Vol. 1038. P. 177–184. doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.1038.177.
 11. Borysenko O., Logvinkov S., Shabanova G., Pitak Y., Ivashura A., Ostapenko I. Subsolvus structure of the $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ system. *Chemistry & Chemical Technology*. 2022. Vol. 16, No 3. P. 367–376. doi:10.23939/chcht16.03.367.
 12. Borysenko O. M., Logvinkov S. M., Shabanova G. M., Ivashura A. A., Korohodskaya A. M. Thermodynamics of phase equilibria in the $\text{FeO} - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ system. *China's Refractories*. 2022. Vol. 31, No 2. P. 40–44. doi:10.19691/j.cnki.1004-4493.2022.02.008.

References (transliterated)

1. Kashcheev I. D., Zemlyanoi K. G. Spinel Production. *Refractories and Industrial Ceramics*, 2017, vol. 58, no. 2, pp. 162–168, doi:10.1007/s11148-017-0074-3.
2. Lutsyuk I., Iliuchok I. Sposoby otrymannia poroshkiv aliumomahnezialnoi shpineli. Ohliad [Methods of obtaining of magnesium-aluminate spinelpowders. Review]. *Chemistry, Technology and Application of Substances*, 2020, vol. 3, no. 1, pp. 50–58, doi:10.23939/ctas2020.01.050.
3. Vu D. T. A., Fanka A., Salam A., Sutthirat C. Variety of Iron Oxide Inclusions in Sapphire from Southern Vietnam: Indication of Environmental Change during Crystallization. *Minerals*, 2021, vol. 11, 3, pp. 241, doi:10.3390/min11030241.
4. Yanga X., Laia Y., Zengb Y., Yanga F., Huangc F., Lia B., Wang F., Wua C., Su H. Spinel-type solid solution ceramic $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-Mg}_2\text{TiO}_4$ with excellent microwave dielectric

- properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 162905, doi:10.1016/j.jallcom.2021.162905.
5. Khelifi I., Pop O., Dupré J.-C., Doumalin P., Huger M. Investigation of microstructure-property relationships of magnesia-hercynite refractory composites by a refined digital image correlation technique. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, vol. 39, no. 13, pp. 3893–3902, doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2019.0.
 6. Jastrzębska I., Szczerba J. High Temperature Behaviour of Hercynite. *Refractories WORLDFORUM*, 2019, vol. 11, pp. 68–76.
 7. Jantzen T., Hack K., Yazhenskikh E., Müller M. Addition of TiO_2 and Ti_2O_3 to the Al_2O_3 -FeO- Fe_2O_3 -MgO system. *Calphad*, 2018, vol. 62, pp. 187–200, doi:10.1016/j.calphad.2018.05.009.
 8. Taylor-Jones K., Powell R. The stability of sapphirine + quartz: calculated phase equilibria in FeO – MgO – Al_2O_3 – SiO_2 – TiO_2 – O. *Journal of Metamorphic Geology*, 2010, vol. 28, no 6, pp. 615–633, doi:10.1111/j.1525-1314.2010.00883.x.
 9. Berezhnoi A. S. *Mnogokomponentnyie sistemyi okislov [Multicomponent systems of oxides]*, Kyiv. Naukova Dumka, 1970, 542 p.
 10. Borisenko O., Logvinkov S., Shabanova G., Mirgorod O. Thermodynamics of Solid-Phase Exchange Reactions Limiting the Subsolidus Structure of the System MgO - Al_2O_3 -FeO- TiO_2 . *Materials Science Forum Submitted*, 2021, vol. 1038, pp. 177–184, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.1038.177.
 11. Borysenko O., Logvinkov S., Shabanova G., Pitak Y., Ivashura A., Ostapenko I. Subsolidus structure of the MgO – Al_2O_3 – FeO – TiO_2 system. *Chemistry & Chemical Technology*, 2022, vol. 16, no. 3, pp. 367–376, doi:10.23939/chcht16.03.367.
 12. Borysenko O. M., Logvinkov S. M., Shabanova G. M., Ivashura A. A., Korohodskaya A. M. Thermodynamics of phase equilibria in the FeO – TiO_2 – Al_2O_3 system. *China's Refractories*, 2022, vol. 31, no 2, pp. 40–44, doi:10.19691/j.cnki.1004-4493.2022.02.008.

Відомості про авторів (About authors)

Oksana Borysenko – Doctor of Technical Sciences, Professor, Professor, Department of Ceramics, Refractory Materials, Glass and Enamels Technology, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, Ukraine; ORCID: 0000-0002-2746-6797; e-mail: onborisenko@ukr.net.

Борисенко Оксана Миколаївна – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0002-2746-6797; e-mail: onborisenko@ukr.net.

Sergey Logvinkov – Doctor of Technical Sciences, Professor, Professor, Department of Occupational Health and Safety, O.M. Beketov National University of Urban Economy in Kharkiv, Kharkiv, Ukraine; ORCID: 0000-0001-5957-2386; e-mail: Sergii.Logvinkov@m.hneu.edu.ua.

Логвінков Сергій Михайлович – доктор технічних наук, професор, Харківський національний університет міського господарства імені О.М.Бекетова, професор кафедри охорони праці та безпеки життєдіяльності; м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0001-5957-2386; e-mail: Sergii.Logvinkov@m.hneu.edu.ua.

Halyna Shabanova – Doctor of Technical Sciences, Professor, Professor, Department of Ceramics, Refractory Materials, Glass and Enamels Technology, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, Ukraine; ORCID: 0000-0001-7204-940X; e-mail: gala-shabanova@ukr.net.

Шабанова Галина Миколаївна – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0001-7204-940X; e-mail: gala-shabanova@ukr.net.

Anton Ishchenko – Postgraduate, Department of Ceramics, Refractory Materials, Glass and Enamels Technology, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, Ukraine; ORCID: 0009-0007-4028-5687; e-mail: Anton.Ishchenko@ihti.khpi.edu.ua.

Іщенко Антон Михайлович – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», аспірант кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; м. Харків, Україна; ORCID: 0009-0007-4028-5687; e-mail: Anton.Ishchenko@ihti.khpi.edu.ua.

Vadym Arefiev – Postgraduate, Department of Ceramics, Refractory Materials, Glass and Enamels Technology, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, Ukraine; ORCID: 0009-0006-2880-1477; e-mail: Vadym.Arefiev@ihti.khpi.edu.ua.

Ареф'єв Вадим Олегович – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», аспірант кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; м. Харків, Україна; ORCID: 0009-0006-2880-1477; e-mail: Vadym.Arefiev@ihti.khpi.edu.ua.

Please cite this article as:

Borysenko O., Logvinkov S., Shabanova G., Ishchenko A., Arefiev V. Analysis of volumetric changes of composite materials based on the MgO – Al_2O_3 – FeO – TiO_2 system during phase formation. *Bulletin of the National Technical University "KhPI". Series: New solutions in modern technology*. – Kharkiv: NTU "KhPI", 2025, no. 1(23), pp. 3–8, doi:10.20998/2413-4295.2025.01.01.

Будь ласка, посилайтесь на цю статтю наступним чином:

Борисенко О. М., Логвінков С. М., Шабанова Г. М., Іщенко А. М., Ареф'єв В. О. Аналіз об'ємних змін композиційних матеріалів на основі системи MgO – Al_2O_3 – FeO – TiO_2 під час фазоутворення. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях*. – Харків: НТУ «ХПІ». 2025. № 1 (23). С. 3-8. doi:10.20998/2413-4295.2025.01.01.

Надійшла (received) 21.02.2025
Прийнята (accepted) 23.03.2025