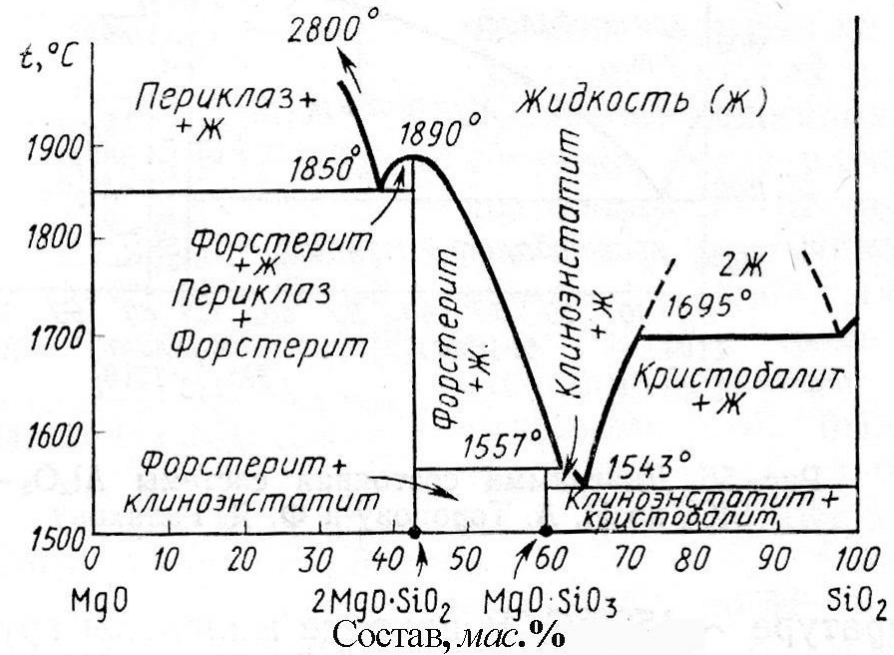
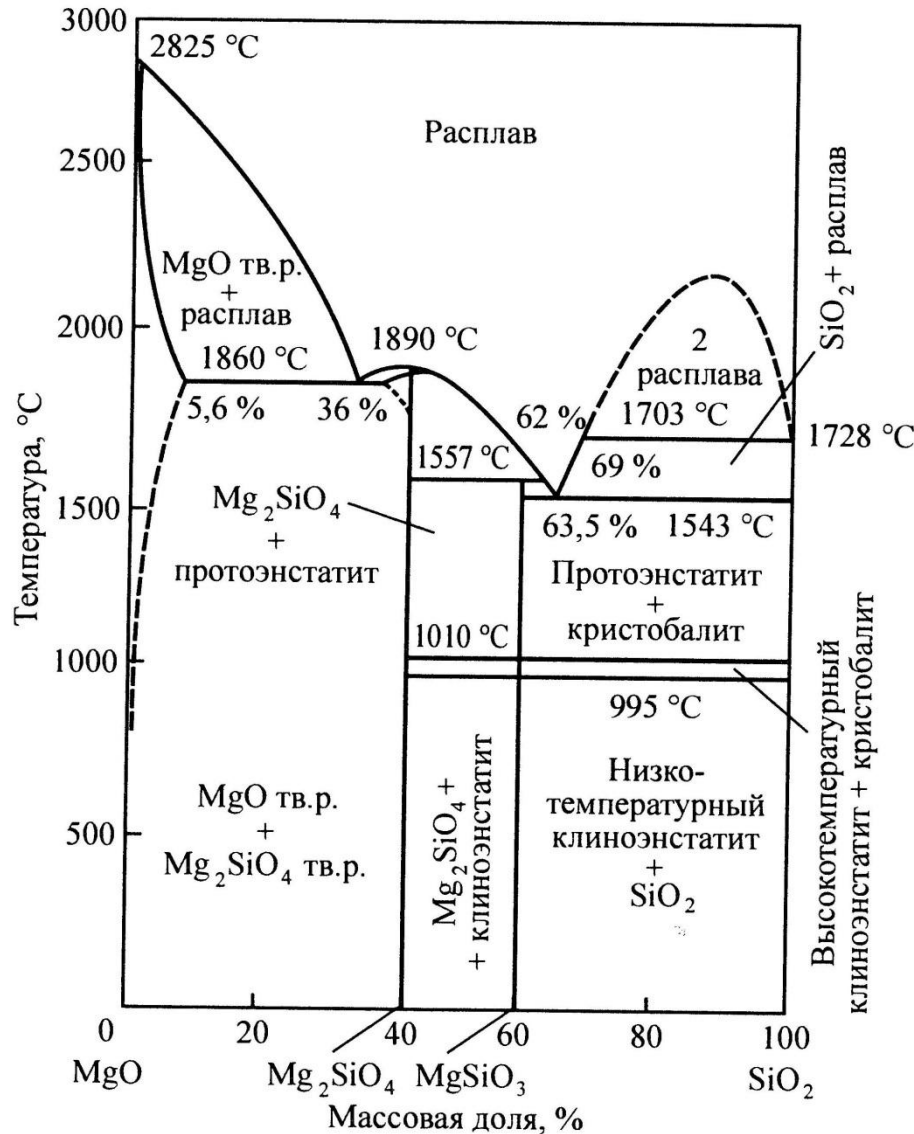


# ***Форстеритовая и кордиеритовая керамика***

Лекция 10



# Диаграмма состояния системы $MgO - SiO_2$



# Характеристика форстерита

Форстерит - ортосиликат магния  $Mg_2SiO_4$  ( $MgO$ –57.2%,

изоморфный ряд  $Mg_2SiO_4$  –  $Fe_2SiO_4$  – форстерит – фаялит = оливины (оливковые и зеленые)

подкласс островных

силикатов

изолированные тетраэдры  $[SiO_4]^{4-}$  + неправильные октаэдрические группы

$[MgO_6]^{8-}$

ромбическая псевдогексогональная сингония

температура плавления 1890°C, плавление конгруэнтное.

Плотность форстерита 3.22 г/см<sup>3</sup>,

твёрдость по шкале Мооса 7, спаянность – несовершенная, блеск стеклянный,

цвет – желтый, светлый.

ТКЛР  $12 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ,

диамагнетики

немагнитны

не имеет модификационных превращений

# Преимущества и недостатки форстерита

Преимущества форстеритовой керамики:

- высокие диэлектрические свойства вплоть до 500°C.
- высокая механическая прочность.
- вакуумноплотный материал.
- радиационностойкий материал.
- высокие значения ТКЛР и возможность вакуумноплотного соединения с металлическим титаном по активной технологии (без предварительной металлизации).
- имеет более низкий коэффициент вторичной электронной эмиссии (ниже, чем у алюмооксидной керамики, корундовой).
- имеет простую технологию – умеренные температуры обжига (1350–1380°C).

Недостаток форстеритовой керамики – низкая термостойкость

# Сырьевые материалы для производства форстерита

1. Магнийсодержащие природные сырьевые материалы:

**предварительно обожженный** тальк онотский  $3(Mg, Fe)O \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ ,

саткинский магнезит,

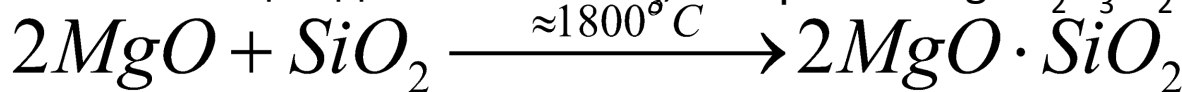
(жженная магнезия  $MgO$ ), оливиниты  $(Mg, Fe)_2SiO_4$ ,

серпентиниты  $3(Mg, Fe)O \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ; дуниты.

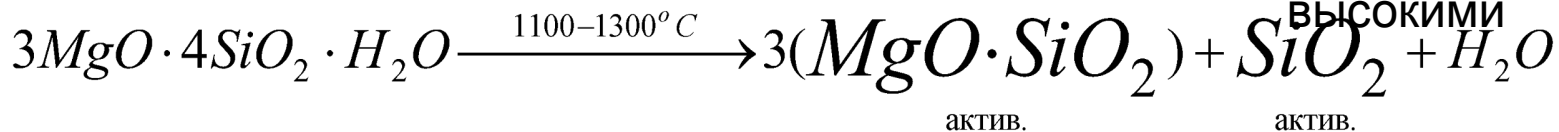
Примесями во все эти породы входят  $NiO$ ,  $CaO$ ,  $MnO$ ,  $Al_2O_3$  и  $Cr_2O_3$  и др.; особенно вредны  $CaO$  и  $Al_2O_3$ .

2. Пластифицирующие добавки: высокопластичная огнеупорная глина, бентонит.

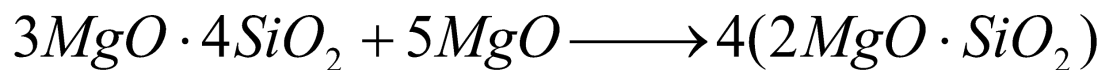
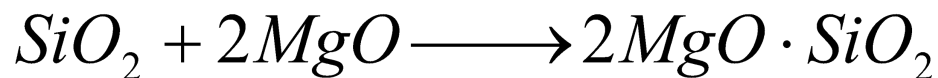
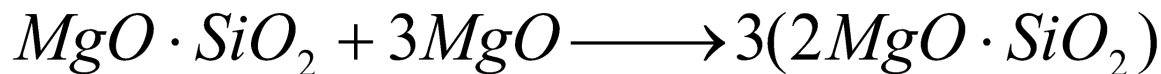
3. Спекорящие добавки:  $BaCO_3$ , ашарит –  $2MgO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$ ,  $ZrO_2$



затраты на обжиг  
выходят



ВЫСОКИМИ



Суммарная реакция

## Химический состав отечественных форстеритовых материалов

Индекс форстеритовой массы	Содержание оксидов, мас.%					
	SiO <sub>2</sub>	MgO	BaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	примеси
ЛФ-11	40	52.4	6.4	0.9	0.3	Ост.
Ф-17	44	44.6	7.8	2.6	0.6	Ост.

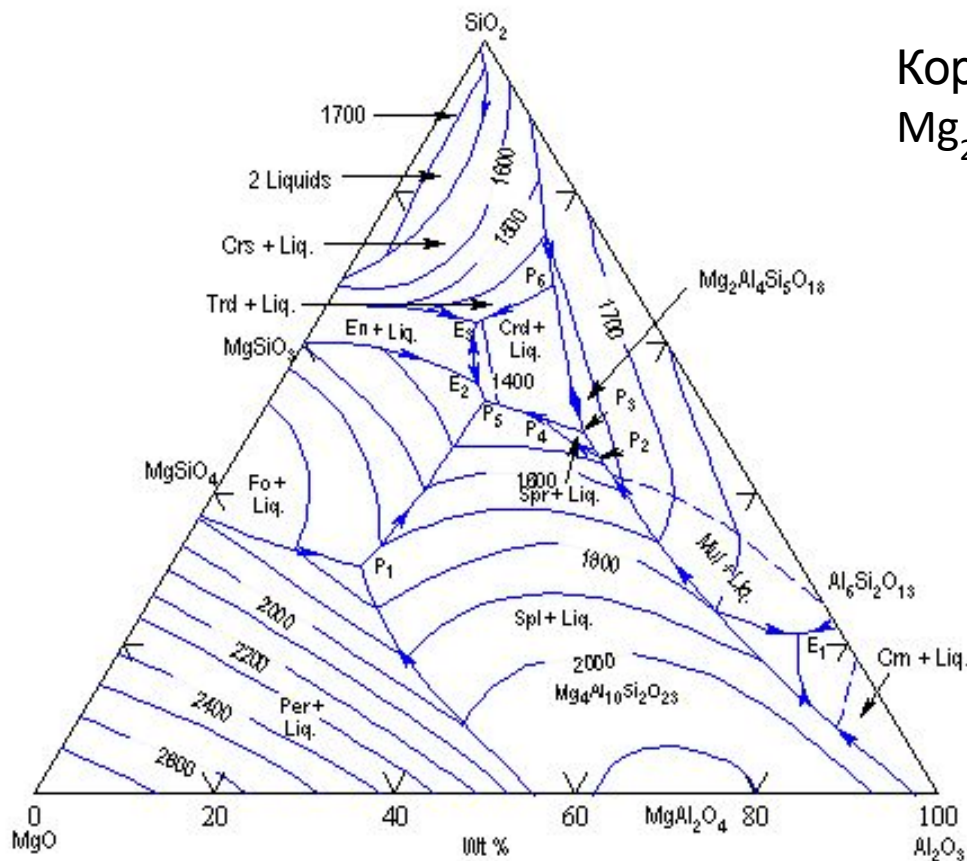
Форстеритовая керамика после обжига имеет фазовый состав: форстерит 80–90 %, стеклофаза 7–15 %.  
 кроме форстерита может быть  $MgO \cdot Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $MgO \cdot SiO_2$  – не желательны в составе форстеритовой керамики

# Основные свойства форстеритовой керамики

Свойство	ВФ 52.42–1	ВФ 46.43–1	ЛФ–11	Ф–17
Плотность $\cdot 10^{-3}$ , кг/м <sup>3</sup>	2.9-3	3.04	3.1	2.93
Предел прочности при статическом изгибе, МПа	170	160–200	170	167
ТКЛР $\cdot 10^6$ , К <sup>-1</sup> в интервале температур 20–900 °С	8	8–10	11	9.7
Диэлектрическая проницаемость при $f = 10^6$ Гц и температуре 20 °С	6.9	6.8–7	6.8	6.3
$\text{tg}\delta$ при $f = 10^6$ Гц и температуре 20 °С	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$10 \cdot 10^{-4}$
Удельное сопротивление объемное при 400°С, Ом·см	$10^{14}$	$10^{14}$	$10^{14}$	$10^{14}$

# Кордиеритовая керамика

Диаграмма состояния системы  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$



Кордиерит -  
 $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$   
 MgO—13.7%,  
 $Al_2O_3$ —34.9%,  
 $SiO_2$ —51.4%



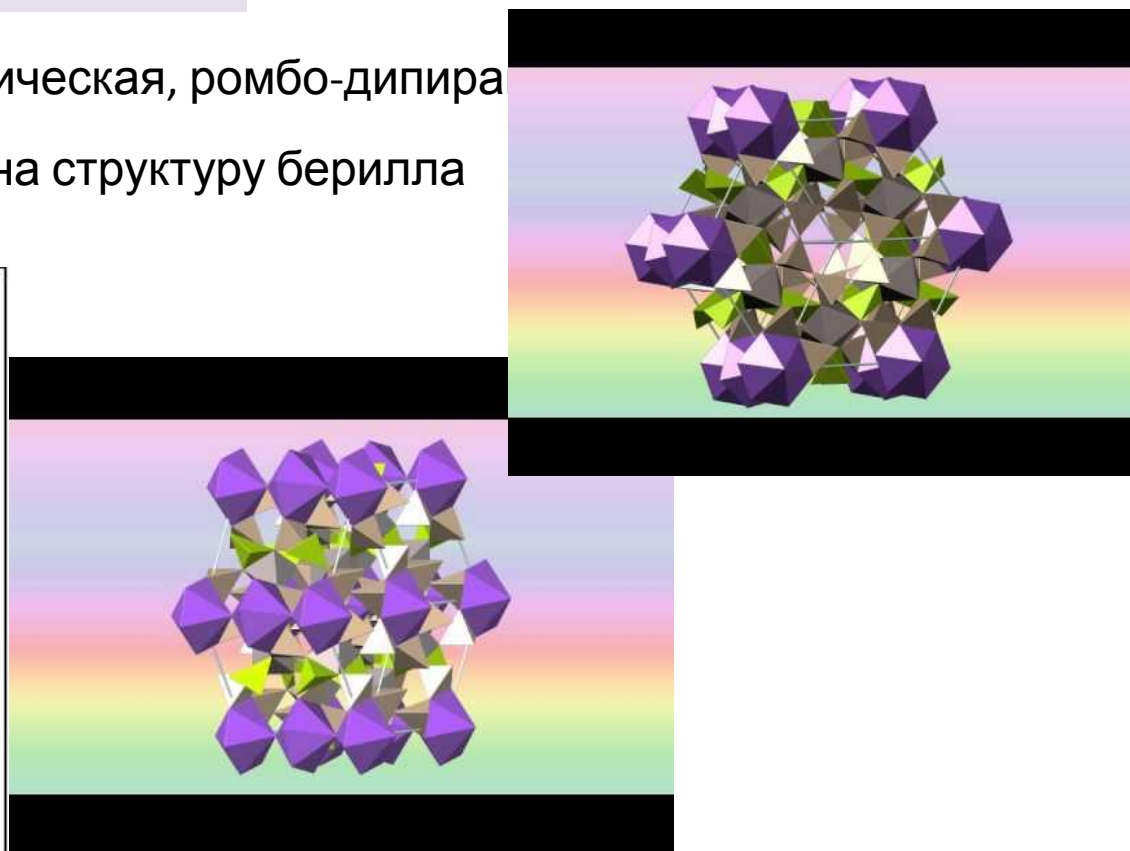
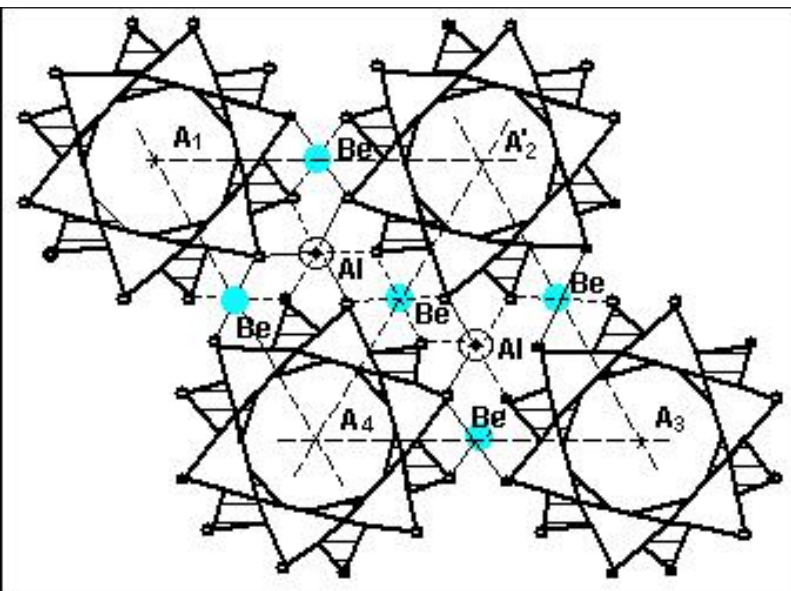
# Характеристика кордиерита

При 1435°C кордиерит плавится с разложением на муллит и магнезиальное стекло  
плотность 2.8 г/см<sup>3</sup>, твердость по шкале Мооса 7–7.5

магнезиальный (для радиокерамики)  
 $Mg_2[Al_4Si_5O_{18}]$ , железистый  $Fe_2[Al_4Si_5O_{18}]$ ,  
марганцовистый  $Mn_2[Al_4Si_5O_{18}]$

Симметрия кристаллов – ромбическая, ромбо-дипира

Структура кордиерита похожа на структуру берилла



# Полиморфизм кордиерита

С 1968 г. каркасный

гексагональная полиморфная модификация –

~~индиалит~~  
переход беспорядок-

Беспорядочное распределение Si и Al в тетраэдрах - гексагональная высокосимметричная структура

упорядоченное распределение - структура более низкой симметрии сильно искаженного кордиерита - низкотемпературный индиалит

Модификации кордиерита:

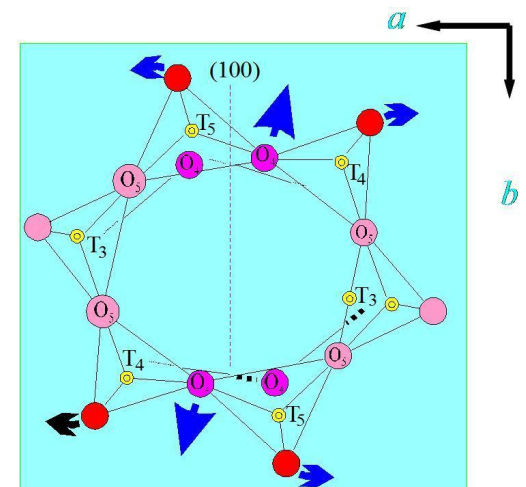
$\alpha$ -кордиерит (индиалит) (ТКЛР  $(0.5-1) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )

$\beta$ -кордиерит – ромбическая сингония, стабилен при низких температурах (ТКЛР  $(3.5-3.8) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )

$\mu$ -кордиерит нестабильная модификация (ТКЛР  $=4.7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), при нагревании до  $950-1150 \text{ }^\circ\text{C}$  монотропно превращается в  $\alpha$ -кордиерит

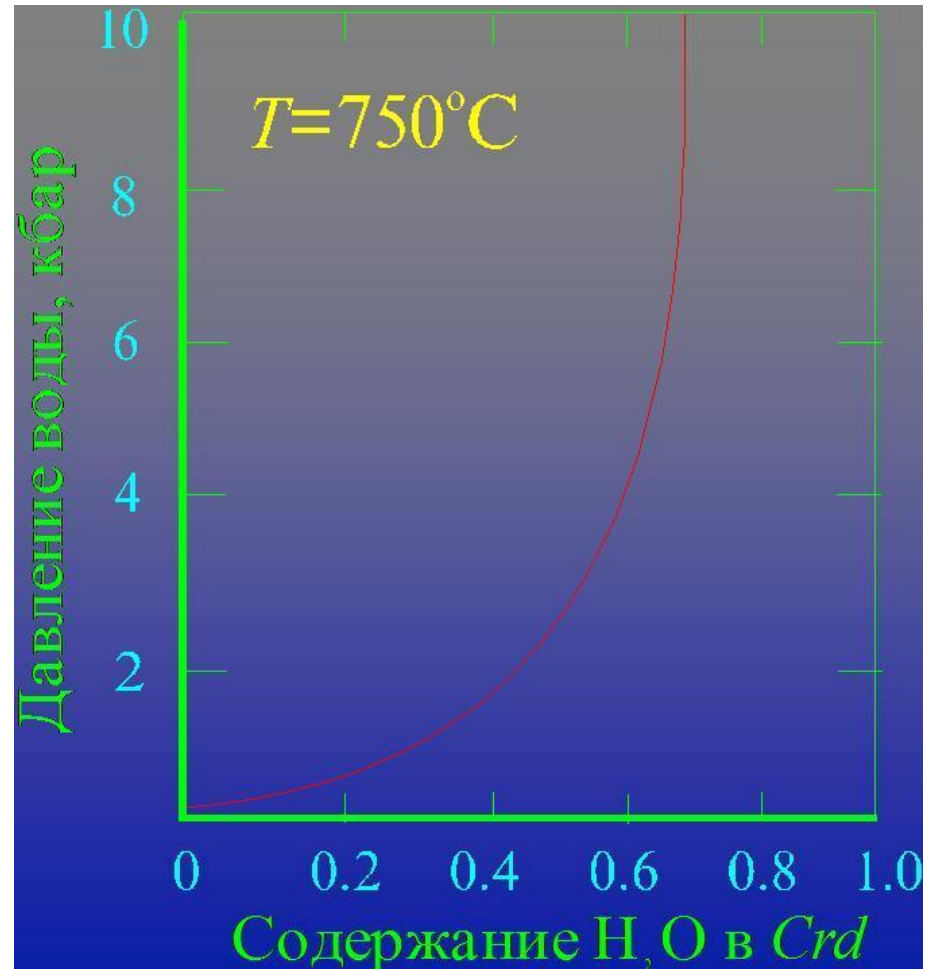
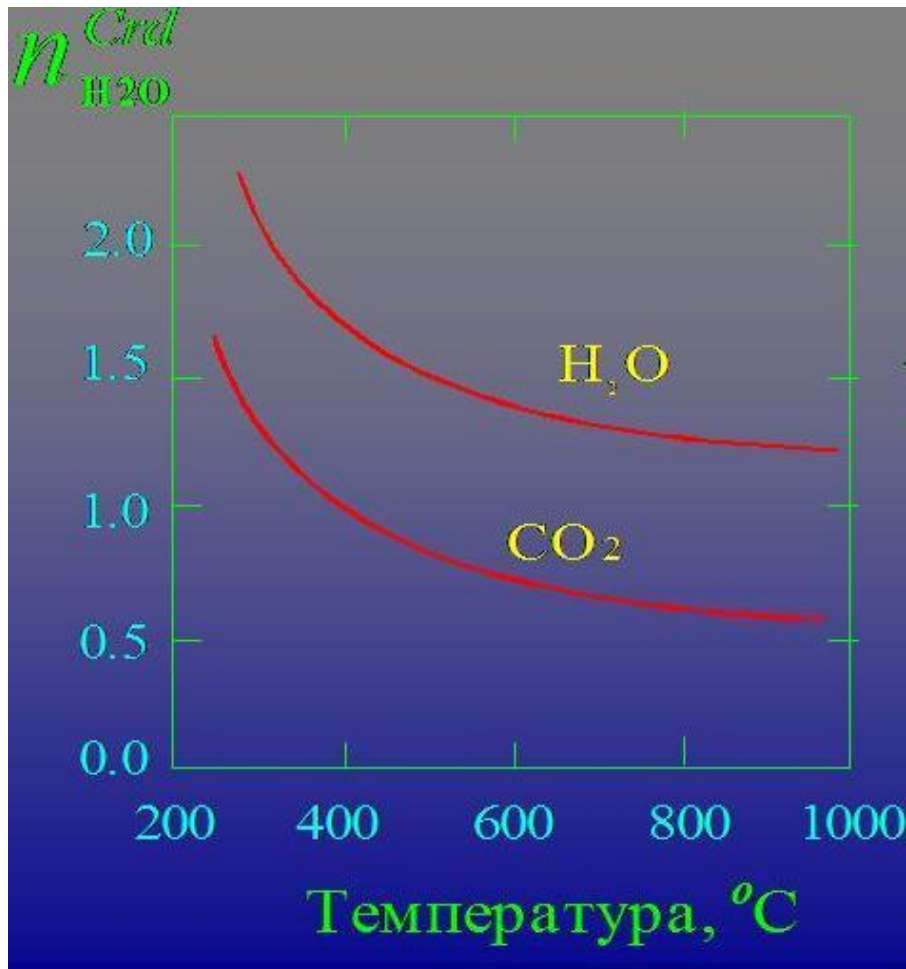
В сухих условиях  $T > 1000^\circ\text{C}$

в гидротермальных условиях  $T$  перехода всего  $650 - 700^\circ\text{C}$



Schreyer, Yoder, 1964

# Насыщение кордиерита водой и $\text{CO}_2$



# *Преимущества и недостатки кордиеритовой керамики*

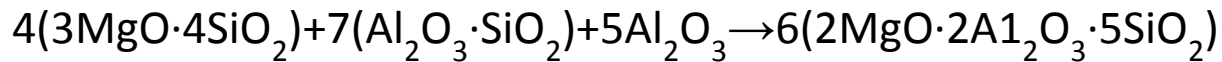
- дугостойкость от 0.04 до 0.08 с  
(время горения дуги, дугостойкость чаще всего оценивается продолжительностью горения дуги высокого напряжения частотой 50 Гц (3 кВ и силе тока 2 кА) в атмосфере сухого воздуха, требуемого для образования на поверхности образца токопроводящего мостика).
- высокая термостойкость (имеет низкое значение ТКЛР  $(3.5-3.8) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ).
- простая и дешевая технология (в составе массы содержатся классические компоненты).

Недостатки кордиеритовой керамики: имеет узкий интервал обжига.

# Технология кордиеритовой керамики

Сырьевые материалы:  
природные (тальк, огнеупорные глины)  
и искусственные (глинозем, электроплавленный корунд)  
при условии, что тальк и каолинистая глина дегидратированы:

Способы формования:  
пластическое прессование (крупные изделия), полусухое прессование и горячее литье под давлением



Химический состав кордиеритовых масс

Индекс керамики	Сырьевые материалы	Содержание на прокаленное вещество, мас.%						
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
К-2 (50-60 % кордиерита)	Тальк, глина, шамот, электроплавленный корунд	39.63	50.82	1.62	0.47	6.85	0.15	0.46
КДИ-2 (93 % кордиерита)	Тальк онотский, глина, глинозем, обожженный при 1300 °С	49.6	33.6	2.13	0.36	13.38	0.14	0.84

# Синтез кордиерита

изделия обжигают при температуре от 1300 до 1410°C

очень короткий интервал спекания (15–20 °С)

температура начала синтеза кордиерита 1160–1270 °С,  
а спекание керамики завершается при 1420–1450 °С в течение 20–60 часов

Эвтектический состав жидкой фазы:

20.3 % MgO; 18.3 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 64.4 % SiO<sub>2</sub>

содержание кордиерита достигает 80%

1350 °С образуется первичная жидкая фаза низкой вязкости

попутно образуются шпинель, муллит, клиноэнстатит и другие

# Спекающие добавки

образующие с кордиеритом твердые растворы в катионной подрешетке без существенного искажения

ионный радиус в интервале 0.61–0.83 Å

Zn, Cu, Fe, Co, Ni, Mn и Cr

ускорение диффузии и кристаллизации  $\alpha$ -кордиерита

для FeO при 1100 °C предел растворимости в интервале 0.25–0.65 мас%,

для CoO 0.65–0.75 мас%,

Увеличение содержания добавок ведет к появлению новых фаз, например кобальтового кордиерита ( $\text{Co}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ )

Добавка до 3 мол% CoO инициирует образование алюмокобальтовой шпинели и

добавка оксидов редкоземельных элементов: иттрия, лантана, неодима, церия до 6 мас% образование  $\alpha$ -кордиерита ниже 925 °C и расширение интервала спекания до 80 °C.

образующие с кордиеритом системы с эвтектиками, или просто механические смеси

NaF и KF в количестве

Водопоглощение снижается в два

$\text{Na}_2\text{O}$  до 5%, кордиерит разлагается

на мулл  
расплав

Добавка оксида

эвкрипто–кордиеритовая

отрицательный коэффициент линейного расширения ( $-0.1.10 \text{ K}^{-1}$ ).

$\text{V}_2\text{O}_3$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$  0.01–1 мас%

расплав образуется при 950–1000 не изменяют диэлектрические характеристики керамики

2–4 % оксидов щелочных металлов через полевой шпат, тиалит  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ , до 30 %  $\text{ZrO}_2$  расширение интервала обжига до 40–50 °C

# Основные свойства кордиеритовой керамики

Индекс	Т обжига, °С	Водопоглощение В, %	Средняя плотность, г/см <sup>3</sup>	П <sub>отк</sub> , %	σ стат.изг, кгс/см <sup>2</sup>	R <sub>v</sub> при 100 °С, Ом·см	Электрическая прочность, кВ/мм	Огнеупорность, °С	ТКЛР·10 <sup>6</sup> , К <sup>-1</sup>		Стойкость к термоударам, оС	Дугостойкость, с
									20–100	20–700		
К-2	1360	5–7	2.2– 2.3	10– 12	600– 700	10 <sup>13</sup>	4–5	1600	1.2	3	600– 700	0.08
КДИ -2	1320	16– 17	1.9– 2.0	30– 31	220– 250	–	–	1320	–	3.9	530	0.04 – 0.06

низкий термический коэффициент линейного расширения, отлично переносит резкие тепловые удары, невысокий тангенс угла диэлектрических потерь, высокая механическая прочность и химическая стойкость



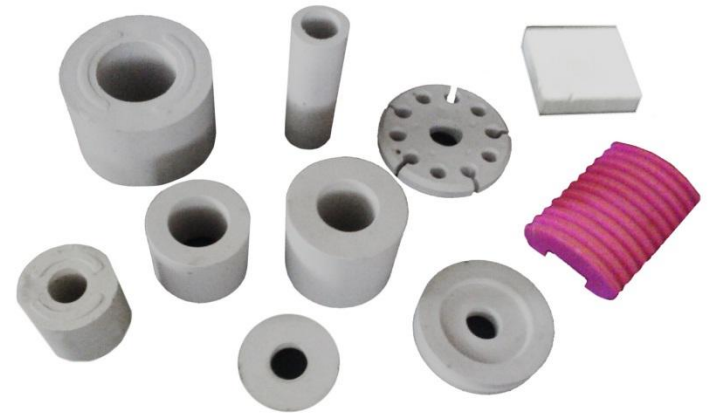
# Применение кордиерита



Продукция проекта

**Использование кордиеритовых изоляторов.**

Для установки на АЭС предусмотрены только изоляторы из кордиерита ГОСТ 20419-83, группа 500, по той причине, что они имеют такие значимые характеристики, как высокая теплостойкость, стойкость к термоударам, резкому изменению температуры, очень низкий коэффициент линейного расширения, высокой коррозионной стойкости и повышенной механической прочности.



**Буса круглая**  
НИЮП 757.528.009.00-01

**Буса круглая**  
НИЮП 757.528.005

**Трубка**  
НИЮП 757.528.009

