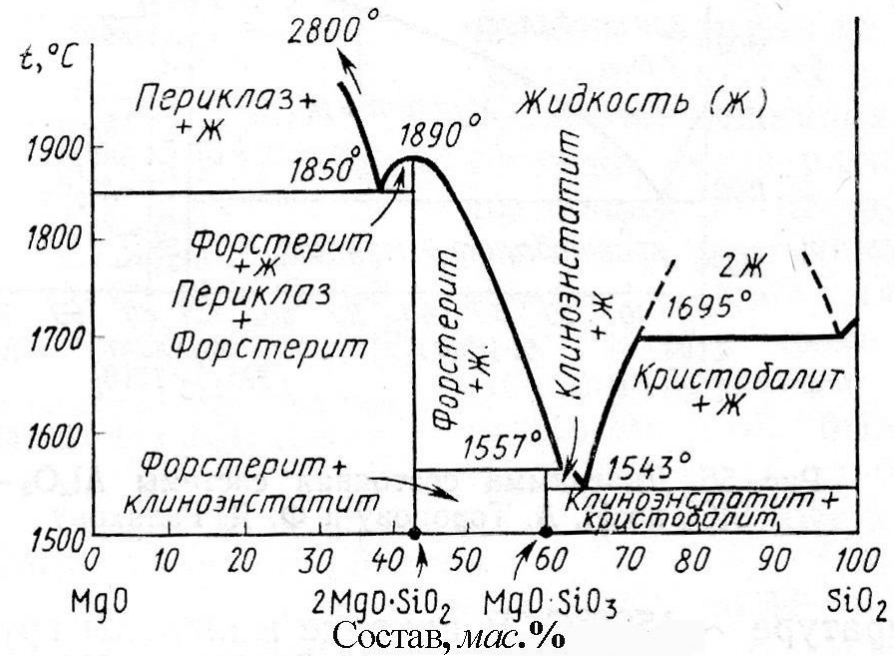
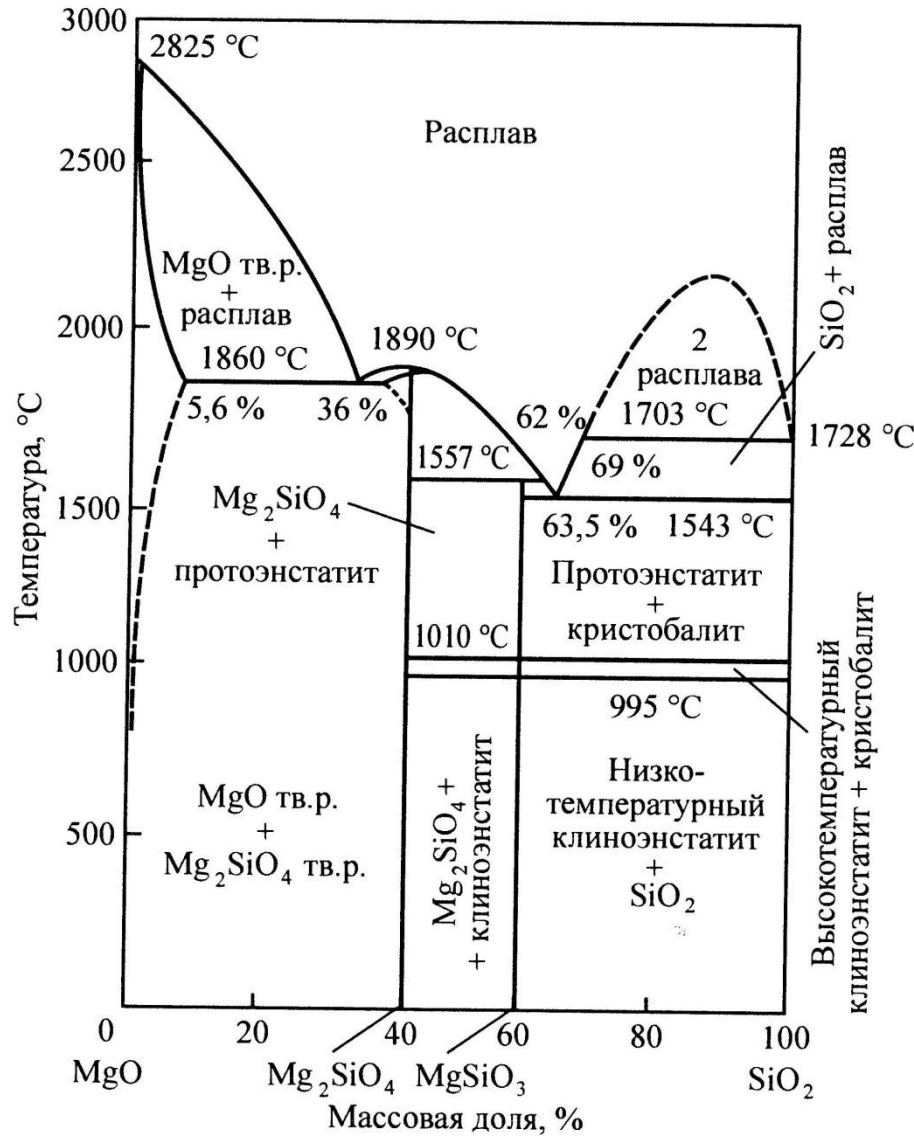


Форстеритовая и кордиеритовая керамика

Лекция 10



Диаграмма состояния системы $MgO - SiO_2$



Характеристика форстерита

Форстерит - ортосиликат магния Mg_2SiO_4 (MgO –57.2%,
 SiO_2 –42.8%)
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/см³,

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,

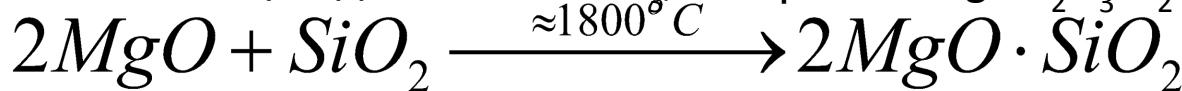
(жженная магнезия MgO), оливиниты $(Mg, Fe)_2SiO_4$,

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

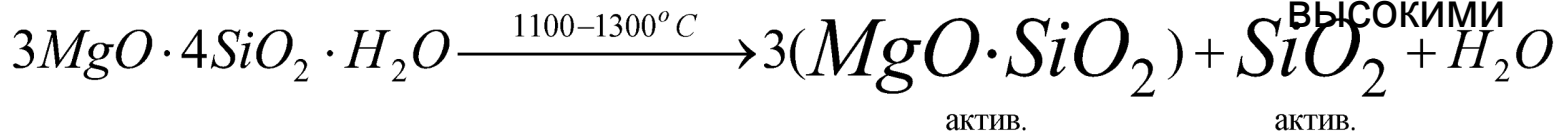
Примесями во все эти породы входят NiO , CaO , MnO , Al_2O_3 и Cr_2O_3 и др.; особенно вредны CaO и Al_2O_3 .

2. Пластифицирующие добавки: высокопластичная огнеупорная глина, бентонит.

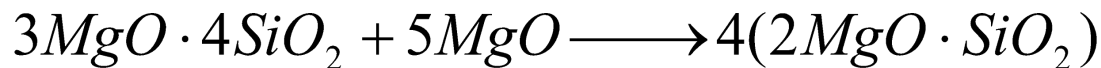
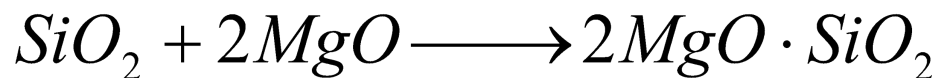
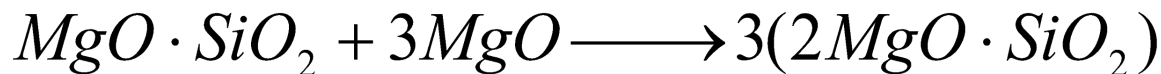
3. Спекорящие добавки: $BaCO_3$, ашарит – $2MgO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$, ZrO_2



затраты на обжиг
выходят



ВЫСОКИМИ



Суммарная реакция

Химический состав отечественных форстеритовых материалов

Индекс форстеритовой массы	Содержание оксидов, мас.%					
	SiO ₂	MgO	BaO	Al ₂ O ₃	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.

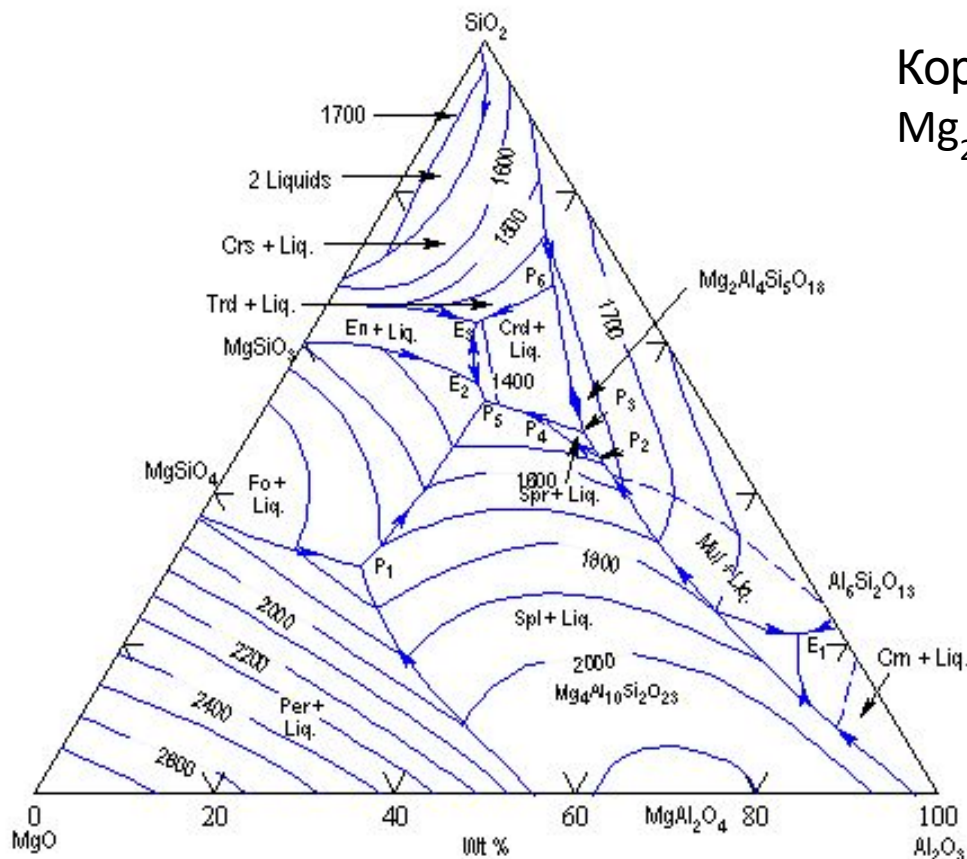
Форстеритовая керамика после обжига имеет фазовый состав: форстерит 80–90 %, стеклофаза 7–15 %.
 кроме форстерита может быть $MgO \cdot Al_2O_3$, MgO , $MgO \cdot SiO_2$ – не желательны в составе форстеритовой керамики

Основные свойства форстеритовой керамики

Свойство	ВФ 52.42–1	ВФ 46.43–1	ЛФ–11	Ф–17
Плотность $\cdot 10^{-3}$, кг/м ³	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 ⁻¹ 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%

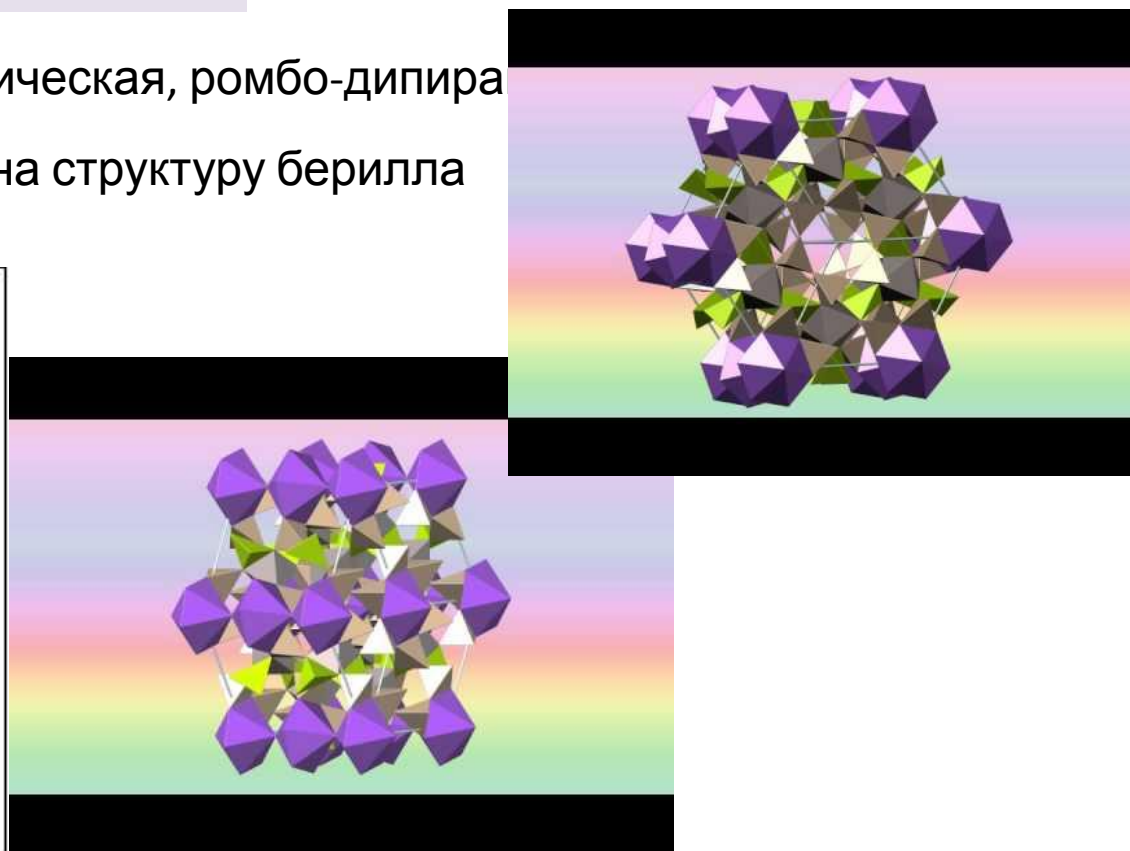
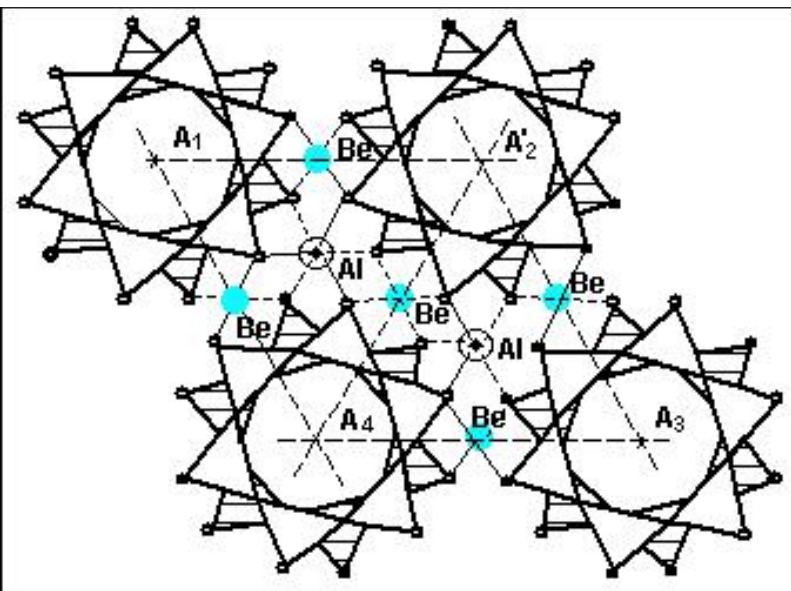
Характеристика кордиерита

При 1435°C кордиерит плавится с разложением на муллит и магнезиальное стекло
плотность 2.8 г/см³, 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:

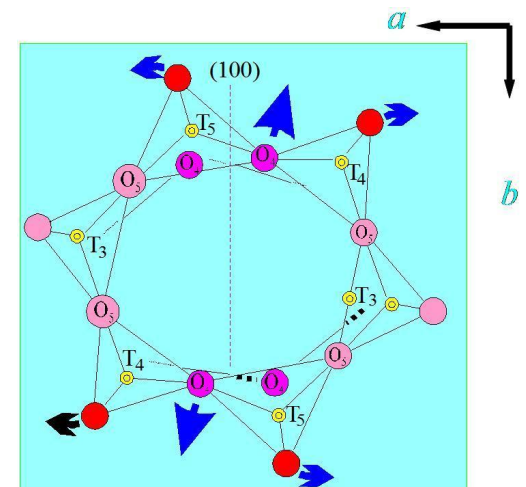
α -кордиерит (индиалит) (ТКЛР $(0.5-1) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)

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

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

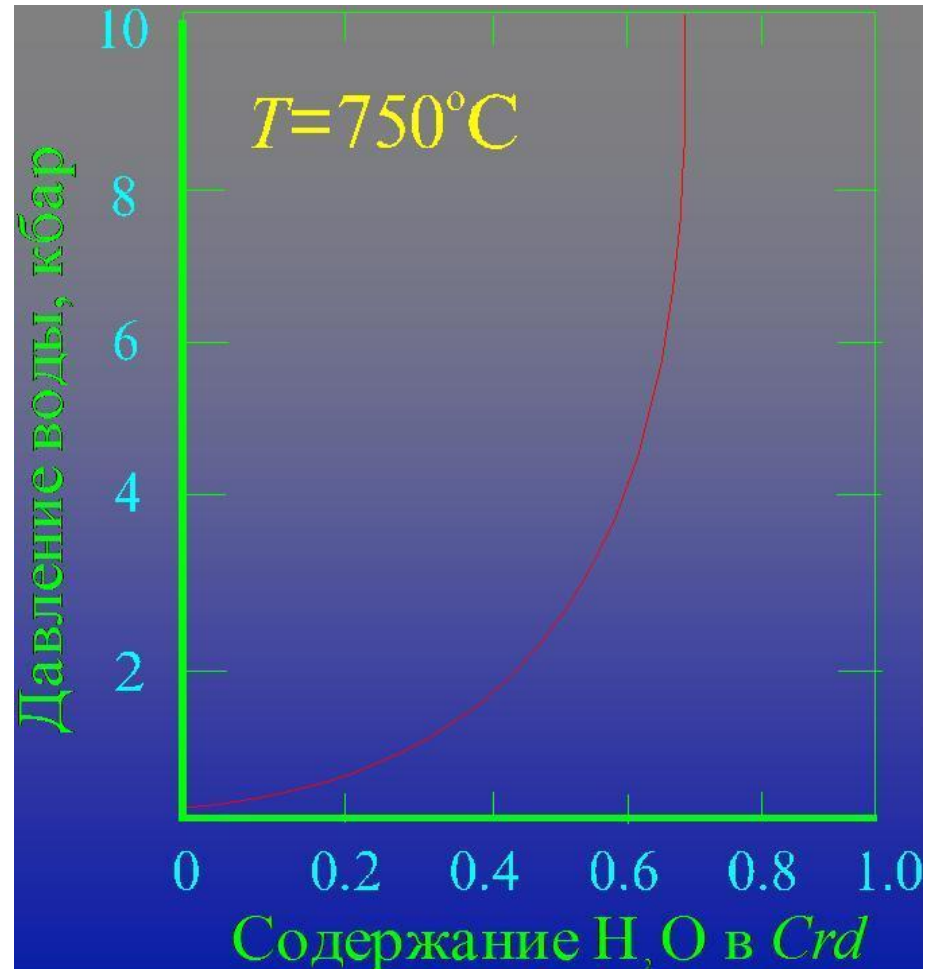
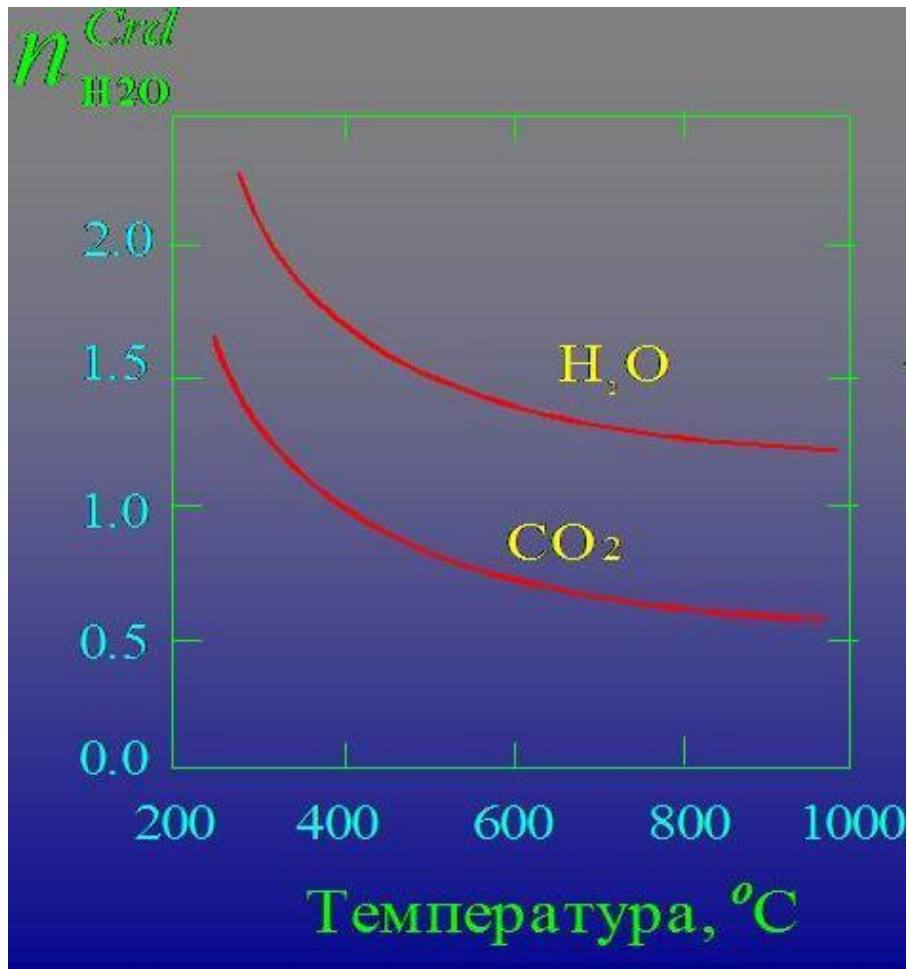
В сухих условиях $T > 1000^\circ\text{C}$

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



Schreyer, Yoder, 1964

Насыщение кордиерита водой и CO_2



Преимущества и недостатки кордиеритовой керамики

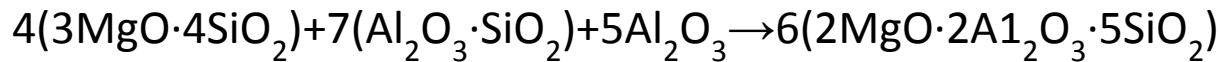
- дугостойкость от 0.04 до 0.08 с
(время горения дуги, дугостойкость чаще всего оценивается продолжительностью горения дуги высокого напряжения частотой 50 Гц (3 кВ и силе тока 2 кА) в атмосфере сухого воздуха, требуемого для образования на поверхности образца токопроводящего мостика).
- высокая термостойкость (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 ₂	Al ₂ O ₃ +TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ 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 % Al₂O₃; 64.4 % SiO₂

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 α -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 α -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

Na_2O до 5%, кордиерит разлагается

на мулл
расплав

Добавка оксида

эвкрипто–кордиеритовая

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

V_2O_3 и P_2O_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 % ZrO_2 расширение интервала обжига до 40–50 °C

Основные свойства кордиеритовой керамики

Индекс	Т обжига, °С	Водопоглощение В, %	Средняя плотность, г/см ³	П _{отк} , %	σ стат.изг, кгс/см ²	R _v при 100 °С, Ом·см	Электрическая прочность, кВ/мм	Огнеупорность, °С	ТКЛР·10 ⁶ , К ⁻¹		Стойкость к термоударам, оС	Дугостойкость, с
									20–100	20–700		
К-2	1360	5–7	2.2– 2.3	10– 12	600– 700	10 ¹³	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

