



**фторфлогопит
и материалы
на его основе**



МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
Всесоюзный научно-исследовательский институт синтеза
минерального сырья (ВНИИСИМС)

фторфлогопит и материалы на его основе



МОСКВА "НЕДРА" 1984

Фторфлогопит и материалы на его основе. — М.: Недра, 1984, 117 с (М-во геологии СССР, Всесоюз. науч.-исслед. ин-т синтеза минер. сырья).

Дан краткий обзор работ по синтезу слюды типа фторфлогопита в СССР и за рубежом, приведены физико-химические основы синтеза фторфлогопита, описаны различные методы его получения и особенности производства фторфлогопита. Рассмотрены физико-химические свойства фторфлогопита в сравнении с природными слюдами. Обсуждены теоретические данные возможности создания электроизоляционных материалов на основе фторфлогопита, их электрические и механические характеристики в широком диапазоне внешних параметров (температуры, газовой среды, времени и т.д.).

Для специалистов, занимающихся синтезом силикатов, применением слюды в различных областях науки и техники, также может представлять интерес для минералогов, химиков, кристаллографов и электротехников.

Табл. 34, ил. 75, список лит. — 29 назв.

Работа выполнена Ю.М. Путилиным, Э.З. Асновичем, В.П. Голенко, В.А. Колгановой, В.Г. Яроцким.

Выпущено по заказу Всесоюзного научно-исследовательского института синтеза минерального сырья.

ВВЕДЕНИЕ

Успехи, достигнутые наукой и техникой во второй половине XX в., во многом обязаны новым материалам. Одним из таких материалов является синтетическая слюда — фторфлогопит.

Фторфлогопит — уникальный материал, не имеющий равных среди природных и искусственных материалов. Он обладает редким сочетанием таких технических свойств, как высокая нагревостойкость (до 900 °С), устойчивость при резких перепадах температур, прозрачность в широком интервале светового спектра, незначительное газоотделение при высоких температурах в вакууме, низкие диэлектрические потери, высокое объемное и поверхностное сопротивление, способность сохранять изоляционные свойства в условиях разного облучения и др.

Первые целенаправленные исследования по подучению искусственной слюды были успешно проведены в 1887 г. проф. К.Д. Хрущевым в Петербурге. Решающую роль в развитии исследований в области синтеза слюды сыграли работы проф. Д.П. Григорьева, проведенные им в 1935 — 1938 гг. Он изложил научные основы пирогенного способа получения фтористых слюд и определил теоретическую формулу фторфлогопита [10]. Работы Д.П. Григорьева легли в основу исследований по получению искусственной слюды в СССР и за рубежом.

Систематическое изучение процесса синтеза слюды с целью организации ее промышленного выпуска началось в СССР в 50-х годах. Такие работы велись во Всесоюзном электротехническом институте им. В.И.Ленина, Институте кристаллографии АН СССР, ВНИИАсбестцементе, Институте проблем материаловедения АН УССР и др. С начала 60-х годов основные работы по синтезу слюды проводятся во ВНИИСИМСе.

Только в начале 70-х годов было начато опытное производство фторфлогопита на опытно-экспериментальном заводе ВНИИСИМСа. Продолжительность лабораторных разработок и теоретических исследований объясняется тем, что синтез кристаллов фторфлогопита чрезвычайно сложен, поскольку он осуществляется из агрессивного многокомпонентного расплава в течение нескольких месяцев.

Способ получения фторфлогопита, разработанный во ВНИИСИМСе, основан на кристаллизации из расплава в закрытых тиглях из углеродистой стали при очень медленном их охлаждении в электрических печах сопротивления, работающих в защитной газовой среде. Применение тиглей из углеродистой стали позволяет проводить кристаллизацию практически любых объемов расплава. Фторфлогопит получается в виде поликристаллических слитков, образованных взаимно проросшими кристаллами разных размеров. В процессе разделки слитков извлекаются монокристалльные участки, которые расщепляются для получения кондиционных пластин. Выход кондиционных пластин по отношению к массе слитка незначителен. Это обусловило необходимость поиска новых методов кристаллизации слюды. Некоторых успехов удалось добиться, используя метод кристаллизации на затравку.

В США используют в основном бестигельный метод синтеза фторфлогопита из больших масс (до 40 т) шихты, в Японии — способ выращивания отдельных кристаллов слюды на затравках.

Но различные области науки и техники предъявляют к свойствам синтетической слюды требования, которые не могут быть удовлетворены слюдой одного состава. Например, если для радиоламп требуется слюда с минимальной диэлектрической постоянной, то в слюде для конденсаторов ее значение должно быть как можно большим. Управлять свойствами искусственной слюды в определенных пределах можно направленным изменением ее химического состава путем различных изоморфных замещений в структуре.

Проведенные Всесоюзным научно-исследовательским и проектно-технологическим институтом электроизоляционных материалов и фольгированных диэлектриков (ВНИИЭИМ) исследования по использованию мелкокристаллической слюды для изготовления различных электроизоляционных материалов показали, что только фторфлогопит способен служить основой для создания электроизоляционных материалов, длительно работающих при температуре до 900 °С в разных газовых средах.

В результате научного поиска осуществлена реакция химического взаимодействия неорганических связующих с фторфлогопитом в твердой фазе. Был получен материал высокой нагревостойкости с уникальными свойствами, а также высоконагревостойкие электроизоляционные материалы на основе мелкопластинчатых и порошкообразных фторфлогопитов с кремнийорганическим связующим. Разработана технология получения ряда электроизоляционных материалов с использованием всех видов фторфлогопита: щипаного — для создания миканитов, скрапа — для слюдопластов, порошкообразного — для пропиточных составов. Выявлено влияние качества исходного фторфлогопита, вида слюдопластовых бумаг, природы связующего, его кислотности, условий термической обработки и других технологических факторов на электрические свойства создаваемых материалов при нормальных и рабочих температурах. Фторфлогопитовые материалы подвергали испытаниям в условиях высоких температур, повышенной влажности, разных газовых сред (воздух при атмосферном давлении, вакуум при остаточном давлении $10^{-3} - 10^{-4}$ Па) и времени их воздействия. Исследованы температурные зависимости электрических свойств: ρ , $E_{пр}$, $\text{tg } \delta$, ϵ . Выявлена зависимость свойств от времени воздействия высоких температур (до 12000 ч). Показано, что свойства электроизоляционных фторфлогопитовых материалов в основном стабильны во времени. Изучено влияние повышенной влажности и длительности ее воздействия на электрические свойства фторфлогопита и материалов на его основе.

Создана новая группа фторфлогопитовых электроизоляционных материалов: формовочные и прокладочные миканиты, формовочные гибкие листовые и ленточные слюдопласты, а также пропиточные составы. Эти материалы не имеют аналогов в зарубежной практике. Комплекс работ по созданию и исследованию фторфлогопитовых электроизоляционных материалов обеспечил СССР мировой приоритет в этой области.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СИНТЕЗА ФТОРФЛОГОПИТА

КРИСТАЛЛОХИМИЯ ФТОРФЛОГОПИТА

Фторфлогопит — типичный представитель класса слоистых силикатов и относится к триоктаэдрическим слюдам. От природного флогопита фторфлогопит отличается практически полным изоморфным замещением гидроксила на фтор, что вызывает сжатие структуры по оси c на 0,026 нм. Возможность полного замещения в структуре флогопита $KMg_3 \times [AlSi_3O_{10}] (OH)_2$ гидроксила на F^- лежит в основе всех способов пирогенного синтеза различных фтористых слюд того же типа. Теоретическая модель структуры фторфлогопита, состав которого отвечает формуле $KMg_3 [AlSi_3O_{10}] F_2$, приведена на рис. 1.

Основной кристаллической структуры слюд является "пакет", охватывающий четыре слоя укладки анионов O^{2-} , OH^- и F^- , осуществленной по кубическому закону. Анионы образуют три слоя координационных полиэдров-октаэдров и тетраэдров. Тетраэдры расположены в наружных частях пакета и обращены вершинами внутрь него. Они заселены катионами Si^{4+} и Al^{3+} , причем на каждые три кремнекислородных тетраэдра приходится один алюмокислородный. Ионы кислорода, расположенные в вершинах тетраэдров, а также ионы фтора и гидроксила образуют внутренний октаэдрический слой пакета. В октаэдрическом слое фторфлогопита катионами заселены все октаэдры. Связь между атомами в тетраэдрах преимущественно ковалентная, в октаэдрах — ионно-ковалентная. В результате того, что в слюдяном пакете часть тетраэдров заселена катионами Al^{3+} , общий заряд анионов внутри него преобладает над зарядом катионов. Этот заряд компенсируется катионами (обычно K^+), которые расположены в межпакетных полиэдрах и связывают пакеты между собой. Слюдам свойствен ионный характер межпакетной связи.

Пользуясь примерами изоморфизма в натуральных слюдах, а также известным эмпирическим правилом о возможности замещения в структуре одних ионов другими в случае, если их радиусы не отличаются более чем на 15 %, можно определить возможный изоморфный ряд синтетических слюд. Во флогопите октаэдры среднего слоя слюдяного пакета заселены ионами Mg^{2+} , имеющими ионный радиус 0,074 нм. Близкими величинами ионных радиусов (в нм) обладают двухвалентные катионы: V^{2+} (0,072); Ni^{2+} (0,074); Ga^{2+} (0,078); Fe^{2+} (0,080); Mn^{2+} (0,091), а также катионы с другими валентностями: Ti^{4+} (0,064); Cr^{3+} (0,064); Fe^{3+} (0,067); V^{3+} (0,067); Li^+ (0,068); Ti^{3+} (0,069) и Mn^{3+} (0,070). Катионы Mo^{4+} и W^{4+} , несмотря на близкие радиусы ионов, по-видимому, следует исключить из рассмотрения, так как они сильно отличаются от иона Mg^{2+} по поляризационным свойствам. Для катионов радикала возможен изоморфный ряд Si^{4+} (0,039); Al^{3+} (0,057); Fe^{3+} (0,067), Ti^{4+} (0,064). Для катионов межпакетного слоя условия изоморфного замещения одних ионов другими обеспечиваются тем, что расстояние между пакетами определяется размерами самого катиона, т.е. на место иона калия (0,138 нм), обычно замещающего межпакетный слой в слюдах, может поместиться самый

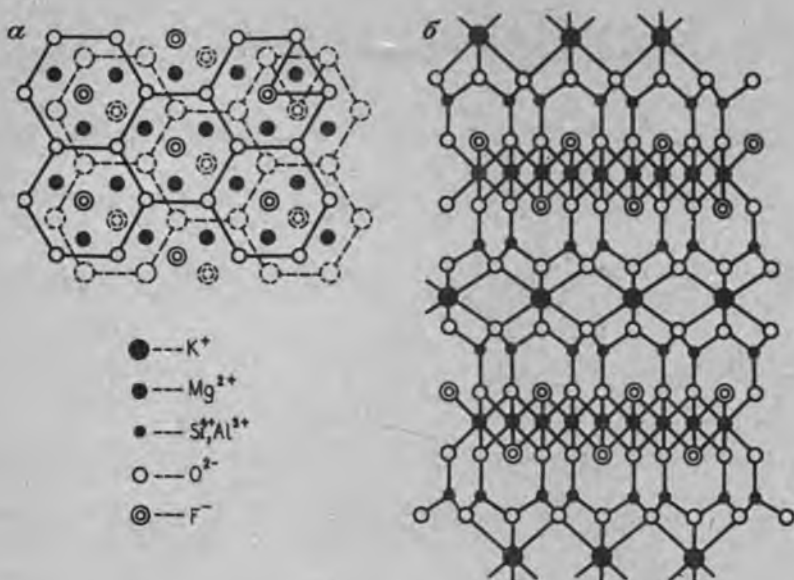


Рис. 1. Кристаллическая структура фторфлогопита:

a — разрез, перпендикулярный к оси *c*; *б* — разрез вдоль оси *c*

крупный из катионов Cs^+ (0,167 нм). Для катионов межпакетного слоя возможен ряд K^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Cs^+ , Fe^{2+} , Pb^{2+} . Для анионов O^{2-} , OH^- и F^- возможности изоморфных замещений весьма ограничены. Замена иона O^{2-} каким-либо другим двухвалентным ионом исключена, так как наименьший из них S^{2-} имеет ионный радиус 0,182 нм. Очень близкие по размерам ионы OH^- (0,136 нм) и F^- (0,136 нм) могут легко замещать друг друга, что наблюдается в структуре фторфлогопита $\text{KMg}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]\text{F}_2$, где гидроксильная группа OH^- полностью замещена фтором.

По своей природе слюды — соединения переменного состава. Их следует рассматривать как некоторые физико-химические системы, находящиеся во взаимодействии с окружающей средой. Типовая формула магнево-железистых слюд, к которым относится и фторфлогопит, по Д.П. Григорьеву [10], имеет вид: $\text{MX}_3\text{Y}_4\text{O}_{10} \cdot \text{A}_m$. Здесь М — катионы межпакетного слоя, которыми могут быть Ba^{2+} , K^+ , H^+ , Na^+ , Ca^{2+} , X — катионы октаэдрического слоя: Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} и даже Al^{3+} ; Y — катионы основного ядра структуры — тетраэдрической сетки: Si^{4+} , Ti^{4+} , Al^{3+} , P^{3+} ; A_m — группа дополнительных анионов: OH^- , F^- , Cl^- , обладающая той особенностью, что элементы ее могут присутствовать в слюде в неопределенных количествах ($0 \leq m \leq 3$), не нарушая при этом основного строения слюды.

Реальная структура фторфлогопита отличается от идеальной значительными отклонениями, обусловленными главным образом разворотами и деформациями полиэдров. В реальной структуре всегда имеются напряжения, под действием которых кислородные поверхности сильно отклоняются от гексагональной симметрии. Такие структурные искажения влияют на величину параметров элементарной ячейки.

Искажения в структуре тесно связаны с вхождением изоморфных примесей. Сложный состав и наличие у катионов одновременно трех структурных позиций с координационными числами (к.ч.) IV, VI и XII обуславливают разнообразие изоморфных замещений и значительную изоморфную емкость фторфлогопита. Возможные изоморфные элементы для каждого к.ч. в искусственном фторфлогопите приведены ниже.

Катионы:

промежуточный слой (к.ч. XII): K^+ , Na^+ , Li^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , Ti^{4+} , $(H_2O)^+$;

тетраэдрический слой (к.ч. IV): Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , B^{3+} , Be^{2+} , Ti^{3+} , Ti^{4+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Ge^{4+} , Ga^{3+} , P^{3+} ;

октаэдрический слой (к.ч. VI): Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Li^+ , Na^+ , Ti^{3+} , Ti^{4+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Cu^{2+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Nb^{3+} ;

Анионы: F^- , O^{2-} , $(OH)^-$.

Примерами изовалентного изоморфизма могут служить замещения межслоевого катиона K^+ на Na^+ и аниона F^- на OH^- . Чаше встречается гетеровалентный изоморфизм, например, замещение межслоевого одновалентного катиона K^+ двухвалентным катионом Ba^{2+} происходит по схеме $K_{XII}^+ + Si_{IV}^{4+} = Ba_{XII}^{2+} + Al_{IV}^{3+}$ с компенсацией заряда путем замещения кремния алюминием в тетраэдрах. Замещение двухвалентного Mg^{2+} в октаэдрах одновалентным Li^+ осуществляется по схеме $Mg_{VI}^{2+} + Al_{IV}^{3+} = Li_{VI}^+ + Si_{IV}^{4+}$.

Возможность контролируемых вариаций состава открывает перспективу синтеза слюд с заранее заданными физическими характеристиками: с более высокой по отношению к калиевому фторфлогопиту температурной устойчивостью, гибкостью, изоляционными свойствами и т.д.

На температурную устойчивость слюд, судя по температурам плавления, влияют замещения в любых позициях, так как всякое замещение ведет к изменению энергии кристаллической решетки. Наиболее высокотемпературная слюда была получена при синтезе с добавками бария, что объясняется увеличением энергии связи фтора в структуре за счет внедрения в нее атомов с большей валентностью, а также частичным замещением фтора на кислород, что способствует упрочнению связи по линии $(K^+, Ba^{2+}) - (F^-, O^{2-}) - Mg^{2+}$.

На твердости фторфлогопита больше всего сказываются замещения в промежуточном слое (к.ч. XII) и меньше — в тетраэдрическом (к.ч. IV). Наблюдаются уменьшение твердости при замещении калия на натрий и цезий и значительное увеличение твердости при замещении на стронций и барий [5].

Изменение электрических свойств происходит при замещении в промежуточном (к.ч. XII) и октаэдрическом (к.ч. VI) слоях и объясняется теми же факторами, что и изменение температурной устойчивости.

Изоморфизм тесно связан с политипией и двойникованием фторфлогопита. При структурообразовании наиболее важен тип катиона в промежуточном слое (к.ч. XII). Взаимодействие между этим катионом и анионами в октаэдрическом слое обуславливает образование различных полипов. Возрастание структурных сил связи происходит слева направо в ряду межслоевых катионов $Li^+ - Na^+ - K^+ - Ba^{2+}$.

Политипия в слюдах объясняется тем, что атомы в пределах одной субъединицы (пакета) расположены в моноклинной симметрии, в то время как поверхность субъединицы является гексагональной. Поворот субъединицы на 60° не влияет на характер упаковки поверхности слоев, но существенным образом изменяет взаимное положение субъединиц (пакетов). Политипы слюды образуются путем вращения идентичных пакетов толщиной 1 нм относительно друг друга на угол, кратный 60° . В случае отсутствия вращения имеем политип $1M$, свойственный фторфлогопиту, выращенному из расплава. Политипы высшего порядка ($2M_1$, $2M_2$, $3T$) — результат — дефектов упаковки. Степень структурного контроля является определяющей для ориентационного соответствия нарастающих слоев, особенно при последующем росте кристаллов слюды. При спиральном росте происходит образование упорядоченной упаковки слоев в результате сохранения первоначальной ориентации.

Двойникование можно рассматривать как следствие вторичного зародышеобразования, подчиненного структурному контролю со стороны межслоевого катиона. Вторичному зародышеобразованию способствует склонность фторфлогопитового расплава к переохлаждению. Среди кристаллов, полученных из расплава, примерно треть составляют двойники. Наиболее часто элементами двойникования являются направления $[110]$ и $[310]$. В кристаллах фторфлогопита, выращенных из расплава, иногда встречается несколько микродвойников в пределах одной чистой пластины, что свидетельствует о существенном изменении условий роста в течение времени образования одного кристалла.

Небольшие добавки некоторых изоморфных элементов влияют не только на свойства слюды, но и на свойства и кристаллизационную способность расплава. Например, ухудшение качества кристаллов и уменьшение их размеров происходят при наличии в расплаве натрия; в присутствии бария усиливается дифференциация кристаллов слюды от примесей и увеличивается их толщина [5].

Изоморфные замещения — важный фактор практического управления не только свойствами получаемых кристаллов слюды, но и собственно процессом кристаллизации расплава с целью выращивания крупных монокристаллов. В то же время при кристаллизации сложного фторсиликатного расплава с примесями изоморфизм в совокупности с исключительной способностью структуры фторфлогопита к трансформации служит кристаллохимической основой возникновения многочисленных структурных дефектов.

СОСТАВЫ ШИХТ ДЛЯ СИНТЕЗА ФТОРФЛОГОПИТА

С физико-химической точки зрения образование фторфлогопита основано на взаимодействии простых соединений (окислов и фторидов), образующих пятикомпонентную фторсиликатную систему: $K_2O - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - MgF_2$. Близкой частной системой, которая может быть представлена графически, является система $KAlSi_2O_6 - MgO - SiO_2 - MgF_2$, внутри которой состав фторфлогопита FPh расположен в плоскости, отвечающей тройной системе лейцит ($KAlSi_2O_6$) — форстерит

(Mg_2SiO_4) — селлаит (MgF_2), на линии между лейцитом и фторнорбергитом ($Mg_3[SiO_4]F_2$) (рис. 2). Ни одна из перечисленных выше систем полностью не изучена. Некоторое представление о характере выделяющихся фаз и закономерностях кристаллизации расплавов фторфлогопитового типа можно получить из рассмотрения диаграмм состояния более простых систем.

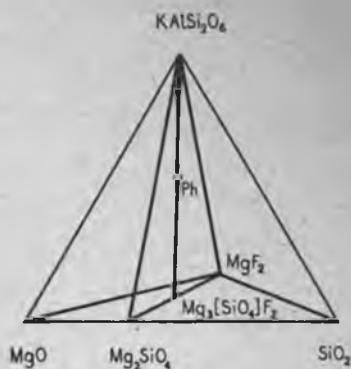


Рис. 2. Положение фторфлогопита в системе $KAlSi_2O_6 - MgO - SiO_2 - MgF_2$

Система $MgO - MgF_2 - SiO_2$ исследовалась Хинцем и Кунцем [28].

Диаграмма состояния этой системы (рис. 3) включает поля кристаллизации селлаита и периклаза (MgO), примыкающие к соответствующим вершинам треугольника, а также форстерита, клиноэнстатита ($MgSiO_3$),

фторнорбергита и фторхондродита ($Mg_5[SiO_4]_2F_2$). Более детально Хинц и Кунц исследовали разрез системы $MgO - MgF_2 - SiO_2$ по линии форстерит — селлаит (рис. 4). В этой бинарной системе имеется одна эвтектика между норбергитом и селлаитом при $1215^\circ C$. При $1345^\circ C$ происходит инконгруэнтное плавление норбергита с первичной кристаллизацией хондродита, однако часто при плавлении норбергита в качестве первичной метастабильной фазы образуется форстерит. Хондродит конгруэнтно плавится при $1450^\circ C$ с выделением форстерита, который конгруэнтно плавится при $1890^\circ C$.

Система $MgO - SiO_2$ [26] включает две эвтектики: одну между периклазом и форстеритом при $1850^\circ C$, другую между клиноэнстатитом и кристобалитом (SiO_2) при $1543^\circ C$. Клиноэнстатит в этой системе — промежуточное соединение, которое при $1557^\circ C$ инконгруэнтно плавится с образованием форстерита в твердой фазе. В области составов, богатых SiO_2 , при температуре $1695^\circ C$ происходит расслоение расплава на две несмешивающиеся жидкости.

Система $MgF_2 - SiO_2$, если ее исследовать в открытых тиглях при температурах выше $800^\circ C$, становится тройной $MgO - MgF_2 - SiO_2$ за счет диссоциации MgF_2 [6]. В продуктах реакции, полученных при $1200^\circ C$, отмечаются норбергит и форстерит; количество норбергита увеличивается с ростом содержания MgF_2 в исходной смеси.

Исследование твердофазовых реакций, протекающих при $1200^\circ C$ в системе $MgO - MgF_2 - SiO_2$ с добавками Li_2O в количестве 2 и 4 % и Na_2O в количестве 3,8 и 7,69 %, показало, что добавки щелочей приводят к образованию новых соединений дополнительно к тем, которые характерны для основной части системы. В системе, содержащей литий, такими соединениями являются литиевый фторамфибол и фтормонтмориллонит. В системах с добавками натрия отмечаются моноклинные фторамфи-

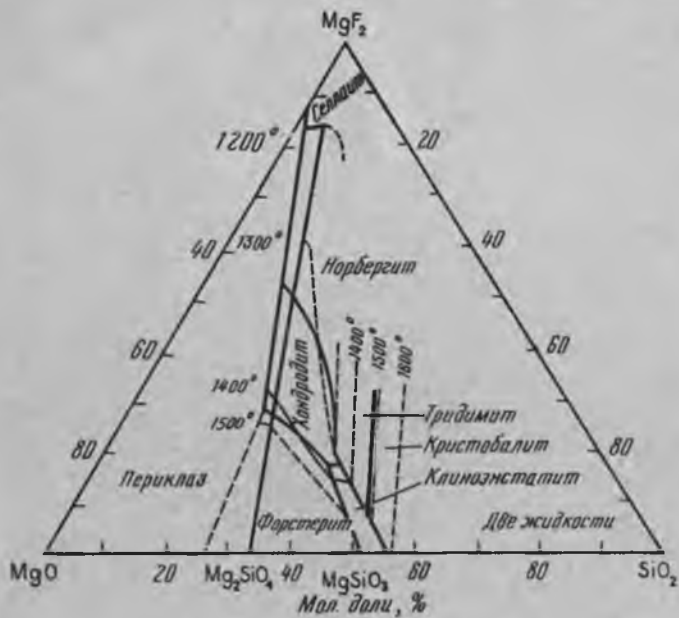


Рис. 3. Диаграмма состояния системы $\text{MgO} - \text{MgF}_2 - \text{SiO}_2$ [28]

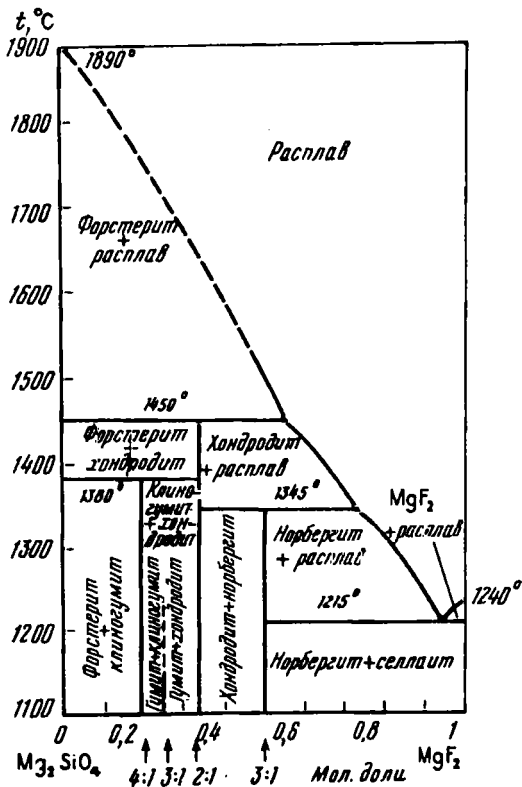
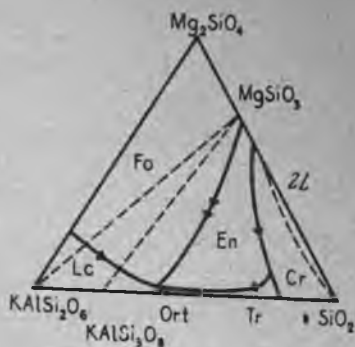


Рис. 4. Диаграмма состояния системы $Mg_2SiO_4 - MgF_2$ [28]

Рис. 5. Диаграмма состояния системы $Mg_2SiO_4 : KAlSi_2O_6 - SiO_2$ [29]

Fo — форстерит, Lc — лейцит, En — энстатит, Tr — тридимит, Cr — кристобалит, Ort — ортоклаз; 2L — две жидкие фазы



болы, фтормонтмориллонит и слюда, имеющая приблизительный состав $Na_2Mg_6[Si_8O_{20}]F_4$. Последняя относится к области составов, расположенной в центральной части системы. Хотя эти данные относятся к твердофазовым реакциям, считается, что исследования гетерогенных равновесий в расплаве не могут внести существенных изменений в составленные диаграммы, так как опыты велись в герметически закрытых платиновых капсулах в условиях равновесия с газовой фазой.

Тройная система форстерит — лейцит — кварц (рис. 5) имеет два промежуточных инконгруэнтно плавящихся соединения $MgSiO_3$ и $KAlSi_3O_8$. Расположение соединительных прямых на диаграмме показывает, что ассоциация калиевого полевого шпата с форстеритом неустойчива и не может образоваться в ходе равновесной кристаллизации.

Эйтель с коллегами [6] исследовали соединения, образующиеся в смеси MgF_2 и $KAlSi_3O_8$ (молярное отношение 3:1), прокаленной при 1000 и 1150 °С. Было показано, что основной продукт реакции — слюда. В образце, выдержанном в течение 1 ч при 1000 °С, слюдообразование только началось; той же выдержки при 1150 °С было достаточно, чтобы реакция взаимодействия компонентов закончилась с образованием слюды, небольшого количества форстерита и MgF_2 . Образованием устойчивого соединения (слюды) объясняется и резкое сокращение весовых потерь открытых смесей MgF_2 и $KAlSi_3O_8$ при температурах более 1000 °С по сравнению с другими смесями, в которых слюда не образуется: $MgF_2 - SiO_2$, $MgF_2 - MgO$, $MgF_2 - Al_2O_3$. Смеси, в которых при температуре прокаливания шел процесс образования соединений, не содержащих фтора, характеризовались резким увеличением потерь массы при прокаливании. Так, в смеси MgF_2 и Al_2O_3 потери массы резко возрастали при температурах около 800 °С. Фазовый рентгеновский анализ образцов, прокаленных при разных температурах, показал, что изменение массы находится в зависимости от количества образовавшейся шпинели $MgAl_2O_4$.

Все рассмотренные выше системы являются частными случаями четырехкомпонентной системы $MgO - MgF_2 - SiO_2 - KAlSi_2O_6$, к которой относится и фторфлогопит. Поэтому возможно, что выделяющиеся в них фазы будут наблюдаться и в продуктах кристаллизации слюдяных расплавов.

Классификация шихт по величинам
атомных коэффициентов

Шихта	Коэффициенты в химической формуле					
	K	Mg	Al	Si	O	F
Стехиометрическая	1,0	3,0	1,0	3,0	10,0	2,0
С избытком						
фтора	1,0	3,0	1,0	3,0	9,88 – 9,5	2,24 – 3,0
фтора и магния	1,0	3,1 – 4,0	1,0	3,0	9,13 – 10,0	2,2 – 2,5
фтора и калия	1,06 – 1,2	3,0	1,0	3,0	9,7 – 10,0	2,2 – 3,0
С недостатком кремния	1,0	3,0	1,0	До 2,3	До 9,2	До 3,0

Анализ многочисленных литературных данных [6, 28, 29] позволил классифицировать шихты из оксидов и фторидов калия, магния, алюминия, кремния по величинам отклонений атомных коэффициентов от стехиометрии фторфлогопита (табл. 1).

Многообразие составов шихт, предложенных для кристаллизации фторфлогопита, связано с необходимостью снижения температуры плавления смеси, улучшения кристаллизационной способности расплава, уменьшения его корродирующего действия, компенсации потерь летучих, получения слюд с улучшенными характеристиками.

В основу классификации и физико-химического изучения фторфлогопитовых шихт, а также суждений о процессе слюдообразования и сопутствующих реакциях может быть положена псевдотройная диаграмма форстерит – лейцит – селлаит с фигуративной точкой фторфлогопита в центре треугольника и полями кристаллизации примесей, типичных для получаемой слюды (рис. 6). Данная диаграмма характеризует любые шихты из оксидов и фторидов калия, магния, алюминия и кремния, применявшиеся в практике для синтеза фторфлогопита.

Состав шихты, отвечающий формуле фторфлогопита, характеризуется высокой лабильностью и труднопредсказуемыми колебаниями поведения. В зависимости от конкретных, часто не учитываемых условий технологического процесса состав исходной стехиометрической смеси может измениться, а его фигуративная точка переместиться из области первичной кристаллизации фторфлогопита. Образование при этом тугоплавких соединений, являющихся центрами кристаллизации, означает развитие неуправляемого процесса массовой кристаллизации. Однако и для таких составов можно подобрать подходящий температурный режим, при котором достигается оптимальное сочетание числа центров кристаллизации и степени пересыщения расплава фторфлогопита.

Систематическое дериватографическое, кристаллооптическое и рентгенографическое исследование смесей с температурами ликвидуса до

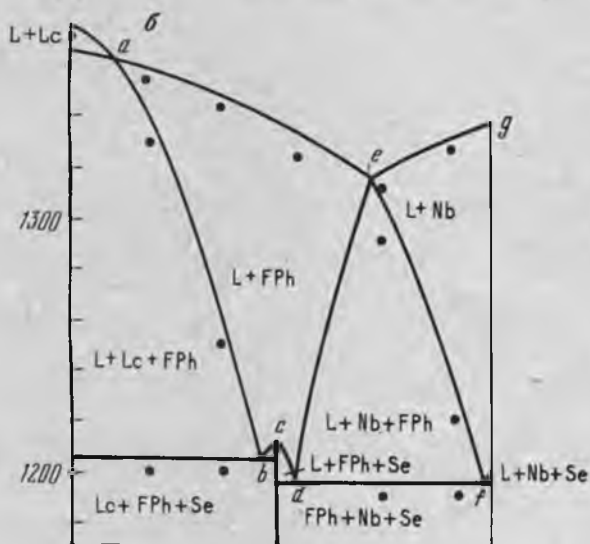
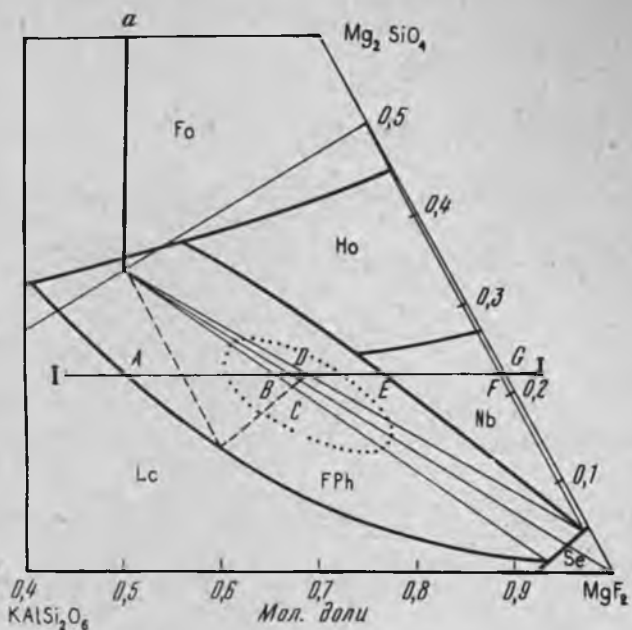


Рис. 6. Диаграммы состояния системы $\text{KAlSi}_2\text{O}_6 - \text{Mg}_2\text{SiO}_4 - \text{MgF}_2$ [26]:
 а — поля первичной кристаллизации минеральных фаз; б — разрез по линии I — I' (содержание форстерита 0,22 мол. доли)
 Fo — форстерит; Ho — хондродит; EPh — фторфлогопит; Nb — норбергит; Lc — лейцит; Se — селлаит; L — жидкая фаза

1450 °С позволило установить взаимоотношения фторфлогопита с легко- и тугоплавкими соединениями, т.е. выявить поля первичной кристаллизации фторфлогопита и других минералов, провести пограничные кривые, определить эвтектические и перитектические инвариантные точки, построить политермические вертикальные разрезы.

Установлено, что слюда образуется во всех расплавах исследованной области диаграммы. Но в поле лейцита она выделяется сначала при кристаллизации двойной эвтектики, затем — в ходе тройной эвтектической реакции. К первичным кристаллам форстерита слюда присоединяется в результате двойной эвтектической реакции, участвуя затем в перитектическом замещении хондродита и норбергита, а также во всех инвариантных процессах. Перитектические реакции замещения хондродита и норбергита слюдой характерны и для поля хондродита. Первичным кристаллам норбергита и селлаита сопутствуют двойные и тройные эвтектические смеси, содержащие фторфлогопит.

В свете требований, предъявляемых к фторфлогопитовым шихтам, составы, отвечающие полю первичной кристаллизации собственно слюды, не идентичны между собой. Эта неравноценность выявляется при построении соответствующих вертикальных политермических разрезов (см. рис. 6). Одни составы отличаются относительно малым температурным интервалом кристаллизации фторфлогопита, другие — заведомо низким выходом, в некоторых случаях первичные кристаллы подвержены последующему растворению и замещению по перитектическому механизму. Максимальным температурным интервалом устойчивого сосуществования фторфлогопита и расплава при снижении температуры начала кристаллизации на 20 — 40 ° и значительном выходе монокристаллов характеризуется лишь часть расплавов поля фторфлогопита. Оптимальные составы, рекомендуемые для синтеза фторфлогопита при температурах ниже его точки плавления, содержат 0,12 — 0,25 мол. доли форстерита и 0,45 — 0,75 мол. доли селлаита. В эту область частично попадают смеси, описанные в литературе (см. рис. 6).

К достоинствам рекомендуемых шихт относятся:

- 1) снижение температуры плавления шихты и температуры кристаллизации фторфлогопита;
- 2) наличие температурного интервала кристаллизации фторфлогопита, позволяющего проводить синтез с более высокими скоростями охлаждения;
- 3) первичная кристаллизация фторфлогопита как тугоплавкой фазы, выделяющейся по эвтектическому типу (легкоплавкие примеси появляются позже в составе двойных и тройных эвтектик);
- 4) более свободные условия роста монокристаллов, обеспечивающие их совершенство;
- 5) уменьшение содержания включений в слюде.

На основе применения легкоплавких шихт решается проблема получения слюд с улучшенными физическими свойствами, в частности внедрение в кристаллическую структуру фторфлогопита бария и других изоморфных примесей. Замена калия барием ведет к упрочнению межслоевой связи, в результате чего бариевая слюда по сравнению с чисто калиевой характеризуется более высокой температурой плавления, большей твердостью, повышением работы расщепления, увеличением светопрелом-

ления, лучшими электроизоляционными качествами. Введение небольших количеств бария в расплав оказывает заметное стимулирующее влияние на рост кристаллов в толщину. При проведении синтеза бариевой слюды в шихту вводят соединения кальция, уменьшающие вязкость расплава, способствующие первичной кристаллизации слюды и дифференциации примесей, дополнительно снижающие температуру плавления шихты.

Наряду с химическим составом шихты, для технологии синтеза фторфлогопита первостепенное значение имеют ее вещественный состав, подбор качественных сырьевых материалов, решение вопросов их предварительной подготовки и тесно связанные с типом шихты физико-химические особенности ее поведения при нагревании. Компоненты фторфлогопитовых шихт должны удовлетворять ряду требований. К ним относятся промышленная доступность, достаточная чистота, относительно невысокая стоимость, технологичность (прежде всего малая гигроскопичность, высокая плотность, соответствие санитарно-техническим требованиям в отношении пылеобразования и токсичности).

Перечисленные свойства в наибольшей степени сочетаются в калиевом полевоом шпате. Сравнительно доступный, дешевый и технологичный, он составляет 50 — 60 % шихт и более половины вещественного состава фторфлогопита, являясь источником калия, алюминия и кремния. Магний вводится в виде периклаза и фтористого магния; последний служит и основным фторирующим компонентом.

Для синтеза слюды желательное применение калиевого полевого шпата следующего состава (в %): $\text{SiO}_2 \leq 65$; Al_2O_3 16 — 18; $\text{K}_2\text{O} \geq 14$; $\text{Na}_2\text{O} \leq 2$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 0,07$; SiO_2 в виде свободного кварца ≤ 2 . Однако этим требованиям не отвечает качество полевошпатового и кварцполевошпатового сырья (в %), определяемое по ГОСТ 7030 — 75: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 0,15$; $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} \geq 12$; свободного $\text{SiO}_2 \leq 8$. При использовании калиевого полевого шпата невысокого качества приходится либо корректировать состав введением тех или иных добавок (например, калия фтористого, компенсирующего недостаток щелочи), либо уменьшать дозировку калиевого полевого шпата и частично заменять его кремнефторидом калия, глиноземом, кварцем.

Таким образом, ассортимент соединений, применяемых при синтезе фторфлогопита, достаточно широк. Были проведены детальные исследования термических свойств всех указанных веществ, изучены реакции, протекающие в двух-, трех-, четырех и пятикомпонентных смесях, выяснены условия образования, количества и химический состав летучих. Установлено, что при нагревании до 600 °С из фторфлогопитовых шихт удаляется лишь вода. Низкотемпературный распад фтористого кислого калия при 220 — 240 °С сопровождается реакциями фтористого водорода с оксидами и выделением эквивалентных количеств воды.

Реакции обесфторивания шихт начинаются с 600 — 700 °С и сводятся к разложению кремнефтористого калия (присутствующего во всех смесях в качестве основного компонента, добавки или промежуточного новообразования) с выделением газообразного фторида кремния. С 700 —

800 °С развиваются реакции пирогидролита фторидов с образованием фтористого водорода. В интервале 1000 — 1100 °С появляется фторсодержащая жидкая фаза, испаряющаяся при дальнейшем повышении температуры.

Полученные данные позволили обосновать целесообразность совмещения дегидратации с основным технологическим процессом и проведения этой операции непосредственно в кристаллизационной установке. Дериватографические исследования твердофазовых реакций во фторфлогопитовых шихтах дали возможность количественно оценить неизбежные различия между исходными смесями и получаемыми расплавами, обусловленные образованием фторсодержащих и иных летучих в процессе нагревания. Указанные взаимодействия положены в основу расчета и составления различных типов фторфлогопитовых шихт.

СВОЙСТВА И СТРУКТУРА РАСПЛАВА ФТОРФЛОГОПИТА

Вязкость слюдяного расплава определялась на ротационном вискозиметре по закручиванию упругой нити с подвешенным на ней и опущенным в расплав платиновым шариком. В интервале 1450 — 1360 °С вязкость расплава фторфлогопитовой шихты изменяется в среднем от 0,4 до 0,85 Па·с. Температурный ход вязкости предварительно сильно перегретых (на 80 — 100 °С) расплавов может быть описан уравнением $\eta = A \exp B/RT$, где R — универсальная газовая постоянная, а A и B — коэффициенты, зависящие от химической природы расплава [5]. В этом случае зависимость $\lg \eta$ от $1/T$ является линейной до температур начала кристаллизации расплава. Для расплавов, перегретых не более, чем на 50 — 60 °С, а также для расплавов, вязкость которых измерялась в процессе их нагрева, прямые $\lg \eta = f(1/T)$ имели изломы при температурах 1400 — 1410 °С, при этом величина энергии активации вязкого течения B изменялась от 115 ± 20 (ниже 1400 °С) до 218 ± 13 кДж/моль (выше 1410 °С). Такое различие в температурной зависимости вязкости одних и тех же по химическому составу слюдяных расплавов объясняется неодинаковой способностью слабо и сильно перегретых расплавов к изменению структуры при охлаждении.

Для гомогенных расплавов наблюдается линейная зависимость $\lg \eta$ от содержания оксидов. Резкий излом прямой для расплавов с избытком MgO (более 0,5 моль) связан с нарушением гомогенности расплава вследствие образования кристаллической фазы, главным образом, форстерита. В общем случае наблюдается уменьшение вязкости с ростом отношения (в атомных количествах) $\Sigma(O + F) / \Sigma(Si + Al)$. Особенно резко вязкость расплава возрастает при уменьшении в нем содержания фтора.

Добавки минерализаторов в виде K_2SiF_6 , MgF_2 и CaF_2 снижают вязкость расплава, при этом действие MgF_2 наиболее сильно. Зависимость вязкости от количества введенных добавок (до 10 %) может быть выражена уравнением $\eta = \eta_0 n^{-b}$, где η_0 — вязкость стехиометрического расплава; n — добавка фторидов, %; b — постоянная, равная для K_2SiF_6 0,085, для CaF_2 0,15, для MgF_2 0,18. Наиболее эффективно снижают вязкость малые добавки фторидов.

Влияние на вязкость слюдяного расплава замены калия изоморфными элементами может быть охарактеризовано следующим образом. Частичная замена (до 0,5 формульной единицы) K^+ на Ba^{2+} и Ca^{2+} существенно снижает вязкость расплава, замена на Na^+ и на Sr^{2+} — увеличивает ее. В расплавах Ca^{2+} и Na^+ -содержащих слюд образуются устойчивые слои, различающиеся между собой по вязкости в 2 — 3 раза. Нарушение гомогенности — одна из причин ухудшения кристаллизационных свойств расплава при замене K^+ ионами меньших размеров.

Представления о структуре расплава фторфлогопита. Расплав фторфлогопита, подобно многим силикатным расплавам, является микрогетерогенной системой [2]. Характерная особенность таких расплавов — наличие комплексных кремнекислородных и алюмокремнекислородных анионов, разделенных ионами — модификаторами щелочных (M) и щелочноземельных (Me) металлов. Чем больше содержание модификаторов в расплаве, тем мельче и проще комплексные анионы. Например, при Me более 0,66 мол. долей преобладают островные анионы SiO_4^{4-} .

Одновалентные ионы M в расплаве полностью экранируют ионы кислорода на поверхности сложных комплексов. Ионы Me имеют возможность образовывать более прочные двойные связи, чем ионы M. От подвижности одноатомных ионов (M и Me), заполняющих промежутки между комплексами, зависит вязкость расплава. Фториды играют роль своеобразной "смазки" между крупными кремнекислородными группировками при их перемещении.

Таким образом, в расплаве фторфлогопита могут быть выделены относительно обособленные и разные в структурном отношении области: силикатные комплексы сложного строения, включающие Al^{3+} , и фторидная жидкость, обогащенная ионами M и Me. Микрогетерогенная структура расплава объясняет обилие центров кристаллизации в переохлажденных фторфлогопитовых расплавах.

Кроме микроликвационных явлений для слюдяного расплава характерно наличие макрорасслоений, которые особенно резко проявляются в больших объемах расплава. Химический анализ проб расплава, отобранных с разной глубины, показал существенное изменение состава расплава по высоте тигля объемом 250 dm^3 (рис. 7). Верхняя часть расплава обогащена калием и фтором. Пересыщение магнием донных слоев вызывает выделение кристаллов периклаза и форстерита до начала кристаллизации слюды. Эти кристаллы в большом количестве обнаружены в закаленных пробах, взятых из придонной части расплава. Резкое увеличение вязкости в придонной части расплава, обнаруженное с помощью вискозиметрии, объясняется именно наличием твердых взвешенных частиц.

По данным газового анализа, к наиболее летучим компонентам расплава относятся H_2O и особенно HF. Из других летучих следует выделить щелочи (K^+), повышенное испарение которых в виде фторидов связано с относительно высокой их подвижностью в расплаве. Выделение в газовую фазу всех слюдообразующих элементов приводит к образованию над зеркалом расплава многочисленных продуктов синтеза, представленных в табл. 2.

Преимущественное улетучивание отдельных компонентов расплава, в первую очередь фтора и калия, приводит к нарушению химической однородности расплава, образованию расслоений и выделению высокотемпературных кристаллических фаз.

Влияние газов на свойства слюдяного расплава. Растворенные летучие соединения и газы обуславливают ряд важных физико-химических свойств расплава фторслюды и явлений при кристаллизации, например: а) формируют окислительно-восстановительную обстановку, характеризующую формы нахождения в расплаве отдельных элементов; б) ответственны за вынос слюдообразующих компонентов из расплава; в) способствуют изменению структуры расплава (диффузии элементов, изменению вязкости, раслаиванию и т.д.).

В числе растворенных газов есть составляющие газовой среды в печи (H_2 , N_2) и их производные (HF , H_2O , CH_4 , CO и др.). Растворенные газы сосредоточены преимущественно в разупорядоченной зоне расплава, образованной при расплавлении вследствие ослабления и разрыва связей

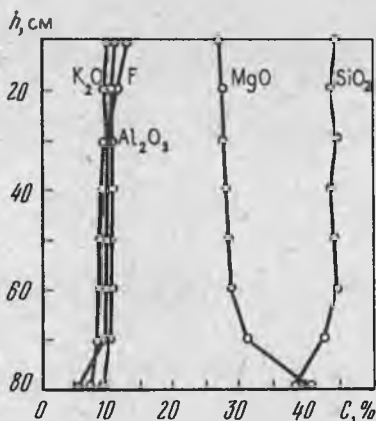


Рис. 7. Распределение компонентов расплава по высоте тигля:

h — глубина взятия пробы; C — концентрация компонентов

Таблица 2

Состав и температура выделения из газовой фазы аморфных и кристаллических фаз

Осадок	Химический состав	Температура выделения, °C
Стекло	SiO_2 ($\geq 90\%$)	1300 — 1350
Шпинель	$MgAl_2O_4$	1320 — 1350
Форстерит	Mg_2SiO_4	1330 — 1300
Железо (кристаллы)	Fe	1330 — 1250
Фторфлогопит	$KMg_3[AlSi_3O_{10}]F_2$	1320 — 1280
Лейцит	$KAlSi_2O_6$	1250 — 1200
Фторхондродит	$Mg_2[SiO_4]_2F_2$	1250 — 1200
Селлаит	MgF_2	1220 — 1150
Гиерарит	K_2SiF_6	Ниже 900
Смешанные фториды калия, магния, алюминия	$(K, Mg, Al)_x F_y$	Ниже 700

основных компонентов с кремнекислородным каркасом. О растворимости газов в расплаве можно говорить лишь в качественном аспекте, опираясь на данные анализа газовых выделений. В порядке возрастания растворимости в силикатных расплавах газы могут быть расположены следующим образом: $Ar - N_2 - NH_3 - H_2O - HF$.

Концентрация в расплаве и, следовательно, условия отделения ряда летучих компонентов определяются окислительно-восстановительными условиями. Важная роль при этом принадлежит водороду, создающему сильный восстановительный потенциал как на поверхности, так и в объеме жидкой фазы. Коэффициент диффузии водорода в расплаве значительно выше, чем других ионов.

Растворение водорода уменьшает кислотность расплава по сравнению с воздушной средой: свободные ионы кислорода, связываясь с протонами, выносятся из расплава в виде паров воды.

Полученные в водороде кристаллы фторфлогопита почти не содержат изоморфных примесей железа и других переходных металлов, которые образуют самостоятельные фазы чистого железа, кобальта и т.д. Азот также снижает кислотность расплава, приводя к появлению катионов, к которым могут непосредственно присоединяться атомы из газовой фазы, образуя нитридные связи [15].

Механизм влияния растворенных газов на физико-химические свойства окисных расплавов связан с формой их существования в последних. Растворение азота вызывает увеличение вязкости по отношению к среде аргона, поскольку атомы азота связываются с катионами в расплаве, уменьшая их подвижность.

Растворение в силикатном расплаве водородсодержащих газов (H_2O , H_2 , NH_3) понижает поверхностное натяжение (по отношению к Ar), а растворение N_2 повышает его [15]. Поскольку работа по образованию кристаллического зародыша тем больше, чем больше поверхностное натяжение, растворение газов облегчает (H_2), либо затрудняет (N_2) зародышеобразование в расплаве.

МЕТОДЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ФТОРФЛОГОПИТА

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ФТОРФЛОГОПИТА ИЗ РАСПЛАВА

Характерной особенностью роста кристаллов слюды является резкая анизотропия скоростей роста базиса (001) и других граней. Скорость роста в плоскости (001) по разным направлениям различна и может изменяться со временем. Наблюдаемая округлость формы ступенчатой поверхности означает, что скорость роста торца макроступени изотропна по отношению к его азимутальным поворотам вокруг нормали к грани (001). Анизотропия скоростей роста определяется соотношением между частотой возникновения новых слоев на грани (001) и скоростью тангенциального движения ступеней. Частота возникновения двумерного зародыша на грани (001) определяется: 1) структурным контролем со стороны

межслоевого катиона, оказывающего слабое ориентирующее влияние на среду кристаллизации; 2) нахождением около грани определенных комплексов в ориентации, благоприятной к присоединению. Однако гораздо выше вероятность присоединения тех же комплексов сильными связями тетраэдров и октаэдров к граням, отличным от (001), причем ориентация этих комплексов не столь важна, что и объясняет образование большого количества сдвойникованных кристаллов слюды. Мононуклеарный механизм роста грани (001) реализуется в условиях небольшого переохлаждения, когда время образования двумерного зародыша больше времени распространения слоя, начатого предыдущим зародышем, на всю грань. При этом линейная скорость роста грани составляет [22]: $R = lL^2h$, где l — скорость образования зародышей ($\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$) на грани размером L ; h — высота зародыша, равная для зародышей на собственной подложке параметру решетки. Время распространения нового слоя зародышей по всей поверхности L/v , где v — скорость распространения степени. Количество зародышей, возникающих на поверхности за это время, $lL^3/v < 1$.

При больших пересыщениях и размерах грани новые зародыши на поверхности могут возникать до того момента, когда предыдущий слой полностью покроем грань (001). В случае полинуклеарного механизма ($R \approx h(V^2l)^{1/3}$) [22].

Расчет скорости роста грани (001) при $l = 1 \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, $L = 1 \text{ см}$, $h = 2 \text{ нм}$ дает величину $R = 0,01 \text{ мм/ч}$ при мононуклеарном механизме роста. Сравнение реальных линейных скоростей роста кристаллов дает соотношение $V = 10^n R$, где $n = 1; 2$.

Анизотропия азимутальных линейных скоростей роста в плоскости (001) относительно невелика и зависит от условий роста. Относительно более высокой скоростью роста обладает грань (110). Максимальная скорость роста в плоскости (001) при большом переохлаждении может достигать 10 см/мин и более.

Для выращивания крупных и качественных кристаллов слюды важное значение имеет определение величины максимальной скорости стабильного роста. При этом следует учитывать, что по мере того как кристалл растет, эта скорость уменьшается. Это связано как с неоднородностью пересыщения на грани из-за усиления диффузионного потока к углам, так и с накоплением примесей у фронта кристаллизации. Временное изменение пересыщения и скорости роста ведет к зональному распределению включений.

Величина максимальной скорости стабильного роста монокристаллов фторфлогопита составляет для грани (001) 0,01 — 0,05 мм/ч, а для быстрорастущих граней 0,1 — 1,0 мм/ч. Эта скорость обеспечивается, по-видимому, мононуклеарным механизмом роста грани (001) при переохлаждении, близком к критическому. Поддержание стабильного роста с увеличением размера растущих кристаллов может быть осуществлено путем уменьшения переохлаждения и удаления примесей с фронта кристаллизации.

Механизм роста определяется как порядок отложения кристалли-



Рис. 8. Холмики роста гексагональной формы на грани (001). Ув. 100

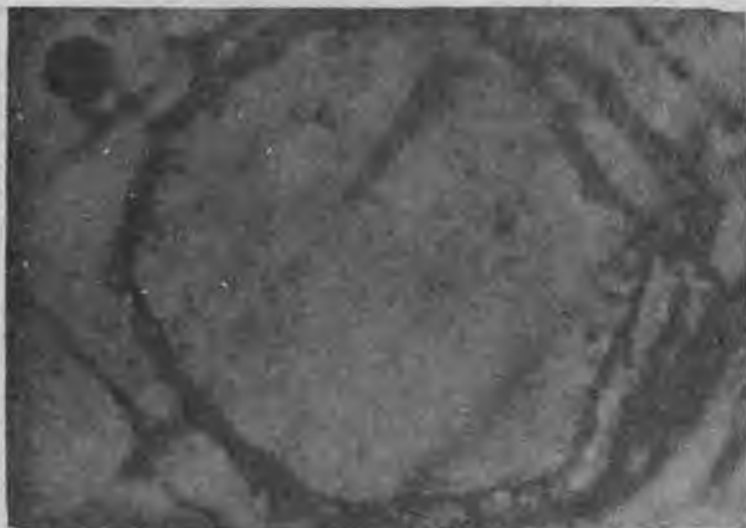


Рис. 9. Холмики роста округлой формы на грани (001). Ув. 100

зубового вещества на гранях. Его отражают морфология поверхности и формы роста кристаллов. Для кристаллов слоистой структуры характерен слоевой механизм роста.



Рис. 10. Характер ступенчатой поверхности роста в плоскости (001). Ув. 100

Базисная грань (001) слюды — самая медленно растущая, она всегда хорошо выражена на кристаллах, в отличие от остальных граней. При наличии дислокаций механизм роста этой грани является дислокационным. При отсутствии структурных дефектов рост грани идет с помощью двумерных зародышей. На рис. 8 и 9 показаны различные формы холмиков роста, наблюдаемые на грани (001). Большинство из холмиков не имеют явно выраженного дислокационного происхождения. Наличие огранки ростовых холмиков свидетельствует об относительно равновесных условиях роста. При множественном образовании холмики срастаются, оставляя индукционные швы, обогащенные примесями.

Рост грани осуществляется микроступенями различной высоты с различной скоростью распространения. Характер такой ступенчатой поверхности иллюстрируется рис. 10. Когда средняя высота ступеней достигает значения, отвечающего потере устойчивости торца ступени, начинается массовое образование включений. По мере увеличения кристалла включения образуются сначала в центральных участках грани, потом занятая ими область расширяется, и возникают заполненные включениями пирамиды роста.

В условиях большого переохлаждения и в присутствии примесей на грани (001) возможно расщепление кристалла, т.е. возникновение грани типа вицинальной, которая имеет ориентацию, отличную от (001), и в дальнейшем растет самостоятельно (рис. 11).

В отличие от гладкой грани (001), поверхности роста по другим направлениям шероховаты и представлены различного рода ступенями,



Рис. 11. Расщепление кристалла на грани (001). Ув. 100

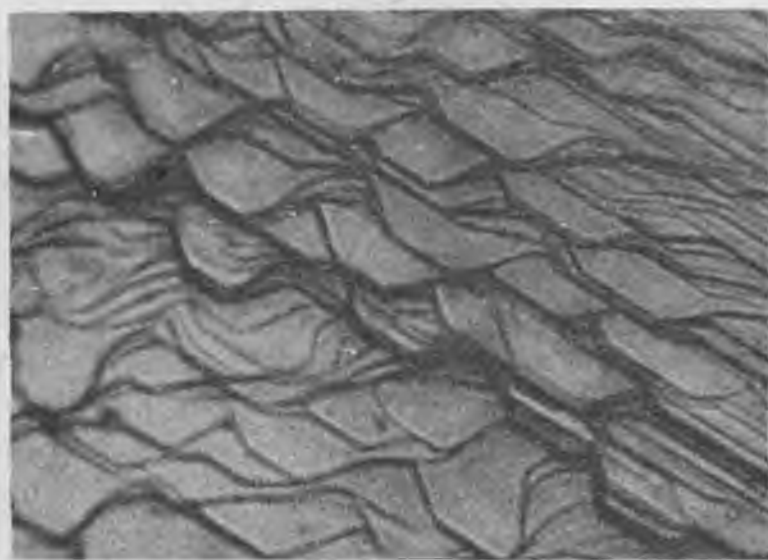


Рис. 12. Трапециевидные зубцы роста в направлении [110]. Ув. 100

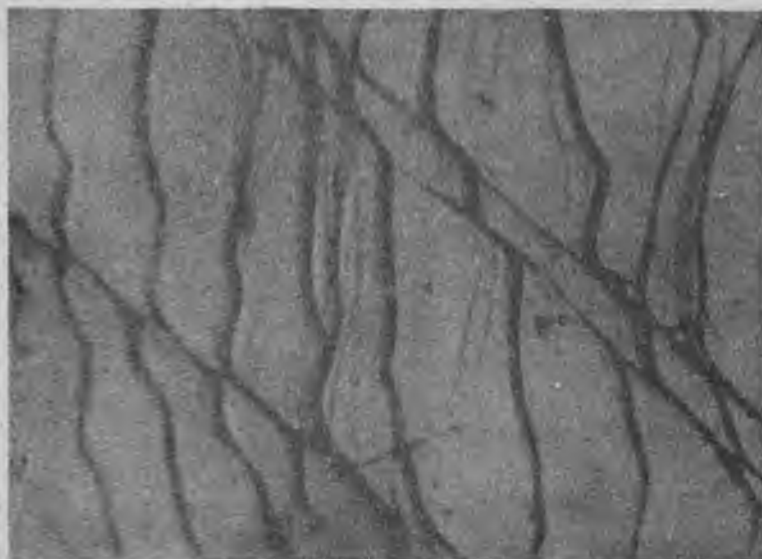


Рис. 13. Кинематические волны плотности элементарных ступеней роста. Ув. 100



Рис. 14. Образование включений по входящем углу роста. Ув. 100



Рис. 15. Образование включений в изолированных каналах. Ув. 100

зубцами и кинематическими волнами плотности ступеней (см. рис. 10; рис. 12 и 13). Форма ступеней зависит не только от местных условий роста, но и от ориентации грани. Например, для направления $[110]$ характерен рост трапецевидными зубцами (см. рис. 12). Рост ограниченными ступенями происходит в относительно равновесных условиях, при нарушении которых образуются кинематические волны плотности элементарных ступеней с плавной формой фронта кристаллизации. Наличие на фронте кристаллизации резкого градиента температуры или концентрации может привести к локальному образованию выступов, значительно опережающих основной фронт роста.

Рост в плоскости (001) посредством зубцов и выступов способствует образованию различных включений, расположенных во входящих углах роста (рис. 14), изолированных каналах (рис. 15) и перекрытых сверху слоями поздней генерации.

Расплавные методы получения кристаллов фторфлогопита наиболее детально изучены и используются при промышленном синтезе слюды. Они включают две большие группы способов: без применения затравки и кристаллизацию на затравку.

Кристаллизация фторфлогопита при спонтанном зарождении кристаллов

Общей чертой для способов синтеза фторфлогопита без затравки является охлаждение расплава от температуры плавления шихты до полной кристаллизации расплава. Размер выращенных кристаллов слюды существенно зависит от скорости охлаждения расплава. Так, при охлаждении со скоростью $1 - 2 \text{ }^\circ\text{C/сут}$ можно получить пластины слюды, соизмеримые с размерами тигля. При быстром охлаждении, например при изготовлении литых изделий из фторслюды, образуется мелкозернистая слюдяная структура.

На практике использовались разные варианты охлаждения: 1) равномерное охлаждение всего расплава; 2) охлаждение снизу тигля; 3) охлаждение сверху тигля. При выборе оптимальной методики охлаждения необходимо учитывать особенности структуры расплава и его кристаллизации.

Влияние макронеоднородности расплава на характер его кристаллизации особенно ясно проявилось при термографических исследованиях. Изучение кристаллизации расплава в герметичных стальных тиглях при перегреве, т.е. температура выше температуры плавления шихты ($1380 \text{ }^\circ\text{C}$) на $0 - 40 \text{ }^\circ\text{C}$ показало (рис. 16), что: 1) возрастание величины переохлаждения пропорционально возрастанию величины перегрева расплава; 2) с увеличением времени выдержки расплава при данном перегреве увеличивается величина переохлаждения, причем при больших выдержках (более 60 ч) величина переохлаждения существенно не изменяется. Полученные данные объясняются разложением расплава фторфлогопита, скорость и степень которого зависят от температуры расплава и времени выдержки при этой температуре. При многократной кристаллизации расплава происходят расслоение в жидкой фазе и кристаллизационная дифференциация, что приводит к росту величины переохлаждения с увеличением числа циклов кристаллизации.

В кристалломорфологическом аспекте слитки, полученные при разном перегреве расплава, сильно различаются. Кристаллизация в условиях большого переохлаждения носит массовый характер зародышеобразования без разрастания отдельных кристаллов.

Для исследования влияния неоднородности расплава фторфлогопита на температуру его кристаллизации были определены температуры начала кристаллизации расплава (T_0) по термопарам, установленным в разных местах боковой поверхности тигля. С этой целью печь с тиглем, находящимся в зоне равной температуры, временно отключалась, и по показаниям каждой из термопар строились зависимости T_0 от времени. Установлено, что расхождение между значениями T_0 , найденными по термопарам, расположенным на одном уровне по высоте тигля, не превышало $7 \text{ }^\circ\text{C}$, разница же в T_0 по термопарам, находящимся на разных высотах, достигала $40 \text{ }^\circ\text{C}$.

Таким образом, несмотря на равномерное охлаждение всего расплава, кристаллизация начинается со дна тигля, а затем сверху тигля, что приводит к встречному росту кристаллов как в вертикальном направлении, так и с боковой поверхности тигля к его центру.

Результатом массовой кристаллизации в стесненных условиях роста является образование агрегата из хаотично расположенных мелких грануломорфных кристаллов слюды, часто различным образом деформированных. Причина деформации — кристаллизационное давление со стороны растущего кристалла на препятствие. О силе этого давления можно судить по величине следов вдавливания, оставленных кристаллами на внутренних стенках стального тигля. Большие переохлаждения, характерные для расплава фторфлогопита, определяют его высокую кристаллизационную способность, являющуюся количественной характеристикой зародышеобразования.

Наиболее важными инициаторами первичного возникновения кристаллофазы слюды служат поверхность тигля и кристаллы высокотемпературных периклаза и форстерита. Судя по мелкокристаллической текстуре роста слитка, образование новых генераций слюды происходит на протяжении всего времени существования расплава. Иницируют образование новых центров кристаллизации как примеси, так и первичные кристаллы слюды. Из приведенных данных следует, что гетерогенный и неупорядоченный характер образования кристаллических зародышей определяет появление большого числа одновременно растущих и хаотично расположенных в тигле кристаллов фторфлогопита.

Малая способность расплава фторфлогопита к стеклованию указывает на пониженную энергию активации структурных преобразований при подготовке процесса кристаллизации путем перераспределения и переориентации частиц расплава. Это свидетельствует о близком структурном соответствии расплава и кристалла.

Исключительная способность структуры фторфлогопита к трансформации в различных условиях кристаллизации за счет различных изоморфных замещений и искажений структуры определяет появление разных по химическому составу и в структурном отношении слюд не только в слитке, но даже в одном агрегате кристаллов.

Способу кристаллизации фторфлогопита при медленном охлаждении всего расплава свойствен ряд существенных недостатков, которые

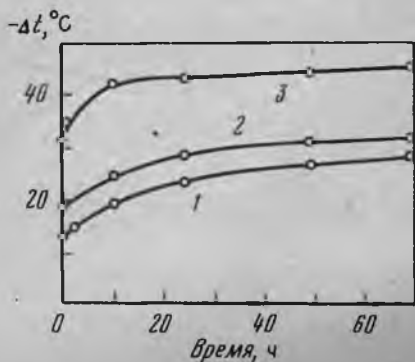


Рис. 16. Зависимость величины переохлаждения — Δt от величины перегрева и времени выдержки расплава при температуре (в $^{\circ}\text{C}$):

1 — 1380; 2 — 1400; 3 — 1420

обуславливают спонтанность процесса и, как следствие, низкую воспроизводимость результатов:

1) большое и нерегулируемое количество центров кристаллизации, возникающих на дне тигля, если кристаллизация проводится снизу вверх, или на поверхности расплава при охлаждении его сверху;

2) вогнутый вид изотермической поверхности кристаллизации, определяемый тем, что отвод тепла ведется от периферии (нагревателей) к центру, в результате чего преимущественным направлением роста кристаллов является направление от боковой поверхности тигля к его оси, что не соответствует условиям получения крупных кристаллов слюды;

3) вынужденный характер кристаллизации, вызванный тем, что скорость отвода тепла не соответствует физико-химическим условиям роста монокристаллов.

Направленная кристаллизация

Создание условий направленного роста кристаллов из ограниченного числа центров кристаллизации при выпуклой изотермической поверхности и отводе тепла, обеспечивающем рост монокристаллов с постоянной скоростью, позволяет улучшить управляемость процессом кристаллизации, увеличить размеры и выход деловых кристаллов.

По принципу действия устройства для локального и направленного отвода тепла разделены на три группы. К первой относятся холодильники с газовым или жидкостным теплоносителем, помещенные непосредственно в расплав (рис. 17).

Вторую группу составляют устройства, работающие по принципу теплового короткого замыкания. Роль таких устройств заключается в создании локального переохлаждения в заданной области расплава, где и начинается кристаллизация. Дальнейшее разрастание кристаллов проводится путем уменьшения мощности нагревателя, находящегося в непосредственной близости от места отвода тепла. Таким теплопроводом может быть металлический стержень, опущенный в расплав, или стержень (трубка), подведенный к тиглю (рис. 18). К третьей группе относятся устройства, сочетающие холодильник с подвижным теплоотводящим телом, свободный конец которого погружен в холодильник с постоянной температурой теплоносителя (рис. 19).

Устройства первой и третьей групп могут быть использованы не только для локального зарождения кристаллов, но и для последующего разрастания их путем изменения расхода теплоносителя или уменьшения расстояния между теплоотводящим телом и поверхностью отвода тепла. При этом мощность нагревателей печи поддерживается постоянной.

Проведенные ниже расчеты нужно рассматривать как первое приближение для экспериментального изучения направленного процесса кристаллизации фторфлогопита, дающее представление о порядках величины отводимого тепла.

Количество тепла (q в кДж/м³), отводимое от единицы объема расплава при его кристаллизации, складывается в общем случае из: 1) теплоты,

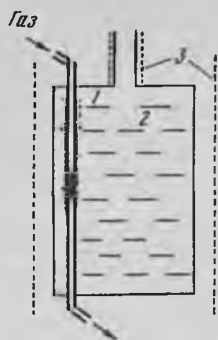


Рис. 17. Холодильник с изменяющимся расходом или температурой теплоносителя:

1 — холодильник; 2 — расплав; 3 — нагреватели

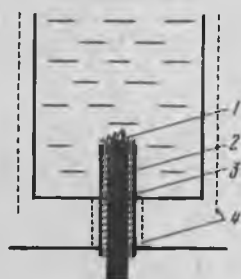


Рис. 18. Теплопроводящее устройство для локального зарождения кристаллов:

1 — кристаллы; 2 — холодильник; 3 — теплоизоляция; 4 — нагреватели

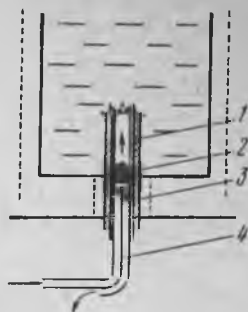


Рис. 19. Устройство с подвижным теплопроводящим телом:

1 — теплопроводящая трубка; 2 — подвижное тело; 3 — теплоизоляция; 4 — холодильник

выделившейся при охлаждении до температуры кристаллизации ($T_{кр}$); 2) теплоты кристаллизации; 3) теплоты, выделившейся при охлаждении кристаллов до температуры (T_2):

$$q = c_p \gamma_p (T_1 - T_{кр}) + \lambda_{кр} \gamma_{кр} + c_{кр} \gamma_{кр} (T_{кр} - T_2), \quad (1)$$

где $c_p, c_{кр}$ — удельные теплоемкости расплава и кристалла, кДж/(кг·К); $\gamma_p, \gamma_{кр}$ — плотности расплава и кристалла, кг/м³; $\lambda_{кр}$ — удельная теплота кристаллизации, кДж/кг; T_1 — температура перегрева расплава, К. Значения c_p и $c_{кр}$ вычисляли по формуле

$$c = \sum c_i \rho_i, \quad (2)$$

где c_i — удельные теплоемкости компонентов (оксидов, фторидов); ρ_i — доли компонентов.

Из формулы (2) $c_p = c_{кр} = 0,84$ кДж/(кг·К). Остальные величины принимались следующими: $\gamma_p = \gamma_{кр} = 2,75 \cdot 10^3$ кг/м³; $T_1 = 1380^\circ\text{C}$; $T_{кр} = 1375^\circ\text{C}$; $T_2 = 1320^\circ\text{C}$; $\lambda_{кр} = 293$ кДж·кг. При подставке этих значений в формулу (1) получаем: $q = 9,42 \cdot 10^5$ кДж/м³.

Зная зависимость изменения объема твердой фазы от времени, можно определить локальное Q^1 или общее Q_Σ количество тепла, которое необходимо отводить от расплава для его кристаллизации

$$Q^1 = q \frac{dV_{кр}}{d\tau}, \quad (3)$$

$$Q_\Sigma = qV_{кр}, \quad (4)$$

где τ — время кристаллизации (теплоотвода), ч; $V_{кр}$ — объем кристалла, который аппроксимировался гексагональной призмой, м³;

$$V_{кр} = 6 \operatorname{tg} \frac{\alpha}{2} v_1 v_2^2 \cdot \tau^3, \quad (5)$$

где v_1 — скорость монокристалльного роста перпендикулярно к спайности слюды, принимавшаяся равной 0,05 мм/ч; v_2 — скорость монокристалльного роста вдоль плоскости спайности слюды, равная 0,5 мм/ч; $6 \operatorname{tg} \alpha/2 \times v_1 v_2^2 \cdot \tau^2$ — площадь основания призмы; $V_1 \cdot \tau$ — высота призмы.

Подставляя в формулу (5) известные величины, получаем значение $V_{кр}$ (в кДж):

$$V_{кр} = 1,76 \cdot 10^{-3} \cdot \tau^3.$$

Суммарное выделяемое количество тепла Q_{Σ} из (в кДж) определяем по формуле

$$Q_{\Sigma} \approx 4,2 \cdot 10^{-5} \cdot \tau^3.$$

Количество теплоты, выделяемое в единицу времени (в кДж/ч), равно

$$Q^1 \approx 4,2 \cdot 10^{-6} \cdot \tau^2.$$

В табл. 3 приведены рассчитанные величины объема растущего монокристалла, суммарного и локального тепла, которые необходимо отводить от расплава, чтобы обеспечить постоянную скорость роста кристалла слюды.

Таблица 3

Характеристика теплоотвода при кристаллизации монокристалла слюды с постоянной скоростью роста

Время, ч	Объем кристалла, м ³	Суммарное количество теплоты, кДж	Количество теплоты, выделяемое в единицу времени, кДж/ч
10	$4,3 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-2}$	$4,2 \cdot 10^{-2}$
100	$4,3 \cdot 10^{-4}$	42	0,42
200	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^2$	1,7
400	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^3$	6,7
600	$9,3 \cdot 10^{-3}$	$9,2 \cdot 10^3$	15
800	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^4$	27
1000	$4,3 \cdot 10^{-2}$	$4,2 \cdot 10^4$	42
200	$3,4 \cdot 10^{-1}$	$3,3 \cdot 10^5$	167

Для проведения направленной кристаллизации из ограниченного числа центров кристаллизации при небольших скоростях роста кристаллов на начальной стадии процесса необходимо управлять очень малыми количествами теплоты (см. табл. 3), что требует применения прецизионных приборов контроля и регулирования. Для проведения более детальных расчетов температурных полей в тигле и теплопередачи в полном объеме необходимо детально изучить теплофизические свойства расплава и кристалла при высоких температурах.

Малая эффективность использования холодильника объясняется трудностью обеспечения направленного теплоотвода в большом объеме расплава, содержащего потенциальные центры кристаллизации в виде многочисленных кристаллов форстерита и периклаза. Вследствие высокой теплопроводности материала тигля происходит теплоотвод не только с поверхности расплава, примыкающей к холодильнику, но и из соседних слоев расплава. При зарастании поверхности холодильника кристаллами (с низкой теплопроводностью) увеличивается доля теплоотвода через металл тигля, и кристаллизация приобретает спонтанный характер.

Дальнейшие перспективы направленной кристаллизации с использованием холодильников связаны с созданием технически более совершенных теплоотводящих устройств и точных приборов регулирования и контроля, которые бы обеспечивали теплоотвод по задаваемой программе, рассчитанной на основе знания температурных полей в тигле.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СЛЮДЫ НА ЗАТРАВКУ

Метод спонтанной кристаллизации имеет недостатки: неудовлетворительная воспроизводимость синтеза, длительность одного цикла (несколько месяцев), низкий выход монокристаллических пластин.

В связи с этим в СССР и за рубежом проводятся работы по кристаллизации слюды на затравку. Большое внимание методу кристаллизации слюды на затравку было уделено в Японии, где была разработана методика получения монокристаллов в плоских платиновых сварных тиглях в электрических печах сопротивления. Полученные кристаллы содержали газовой включения, примеси посторонних минеральных фаз.

В результате длительных и детальных работ были определены основные параметры процесса кристаллизации слюды на затравку, обеспечивающие удовлетворительный ориентированный рост кристаллов слюды.

Наиболее приемлемым методом кристаллизации слюды на затравку оказался метод Бриджмена — Стокбаргера при скорости опускания тигля 0,5 — 1 мм/ч. Но, кроме того, на качество выращенных кристаллов влияют состав и методы подготовки шихты и ее плавления, материал тигля, форма фронта кристаллизации, характер температурного поля по высоте тигля и многое другое.

Основным недостатком выращенных на затравку кристаллов слюды были газовые включения. В связи с этим много работ посвящено определению количественного и качественного состава газовой фазы, образующейся в процессе кристаллизации.

Детальные исследования слитков слюды, полученных в опытно-промышленных условиях методом спонтанной кристаллизации, показали, что в слитках нет минералов (исключая фторфлогопит), содержащих калий. Обнаружено соединение KMgF_3 , которое кристаллизуется только из расплавов, полученных на основе шихт из химических реактивов, т.е. в случае отсутствия в системе натрия и кальция. Определенное количество калия содержится в стекле, образующемся из остаточного расплава. Вместе с тем, все исследователи отмечают дефицит в синтезированном фторфлогопите фтора и калия. Следовательно, газовая фаза образующаяся из расплава, должна содержать в своем составе калий.

В газовой фазе присутствуют такие летучие компоненты, как фторид калия, фтористый водород, четырехфтористый кремний. При охлаждении и конденсации газовой фазы получен белый порошок, который после рентгеноструктурного и химического анализа был диагностирован как алюмофторид калия.

Газовые включения являются дефектом пластин слюды, полученной как спонтанным методом, так и при кристаллизации на затравку. Но при кристаллизации на затравку этот дефект не позволяет вырастить пластины достаточно большой площади.

Для разработки эффективной технологии синтеза слюды на затравку необходимо разработать методы получения кристаллов без газовых включений. Здесь возможны по крайней мере два направления: кристаллизация под давлением, обеспечивающим полное отсутствие потерь расплава за счет разложения, и кристаллизация с подпиткой расплава легколетучими компонентами и с удалением газовой фазы с фронта кристаллизации. Оба направления требуют значения количественного и качественного состава газовой фазы, выделяющейся при кристаллизации слюды.

Состав и количество газовой фазы определялись методом водных вытяжек [19]. Молибденовый тигель, заполненный пластинами фторфлогопита, герметично закрывали двумя крышками. В верхнюю крышку вводили газывыводную молибденовую трубку. Тигель помещали в изотермическую зону печи электросопротивления с водородной защитной средой. Газывыводную трубку подсоединяли к сосудам-поглотителям, изготовленным из фторопласта. Для более полного поглощения газовой фазы установлено последовательно три сосуда. В качестве абсорбента во всех сосудах использовали дистиллированную воду.

Абсорбция газов проводилась в различных сосудах-поглотителях в стадии предплавления из расплава фторфлогопита в течение 8 ч, а после плавления — в течение 100 ч. Это примерно соответствовало времени плавления и кристаллизации слюды на затравку. Состав газовой фазы устанавливали путем пересчета по соотношению фтора и кремния в абсорбенте. Анализ водных вытяжек газовой фазы показал, что в процессе нагревания фторфлогопита начиная с 900°C происходило выделение летучих компонентов, которое приобретало максимальную интенсивность в период "предплавления", в интервале $1230 - 1375^\circ\text{C}$.

В газовой фазе установлено присутствие фтористого водорода, четы-

рехфтористого кремния и фтористого калия в таком мольном отношении:
 $\text{HF}:\text{SiF}_4:\text{KF} = 10:2,3:0,2$.

Газовая фаза, выделившаяся из расплава (температура расплава около 1500°C), состояла из тех же соединений, но в другом соотношении:
 $\text{HF}:\text{SiF}_4:\text{KF} = 10:0,6:1,5$.

В "холодной" части газовой выводной трубки (около 500°C) конденсировались KAlF_4 , AlF_3 , KMgF_3 .

На рис. 20 показано изменение по высоте элементного состава слитка после отбора летучих компонентов в течение 104 ч. Верхние слои слитка обеднены фтором, калием и алюминием. Содержание магния примерно постоянно по высоте слитка, а кремния увеличивается в верхней части.

Было изучено состояние слюды при прокаливании пластин в печи с водородной атмосферой в интервале температур $1100 - 1350^\circ\text{C}$ с временем выдержки 20 - 230 ч. Пластины взвешивались до и после прокалывания на аналитических весах АДВ-200 (рис. 21).

После прокалывания пластины становились мутными, хрупкими. Петрографический анализ показал, что при выдержке в течение 232 ч при температуре 1100°C произошло почти полное разложение пластин слюды. В них кроме аморфного вещества присутствовал тонкодисперсный норбергит. При 1200°C пластины покрылись хондродитом, и на стенках образовавшихся полостей обнаружен форстерит.

При 1300 и 1350°C в пластинах были "обнаружены" форстерит и стеклофаза. Прокалывание в течение 158 ч при температуре 1300°C было достаточным, чтобы произошло полное разложение слюды. Пластины становились очень хрупкими и состояли из тонкозернистого форстерита и стеклофазы.

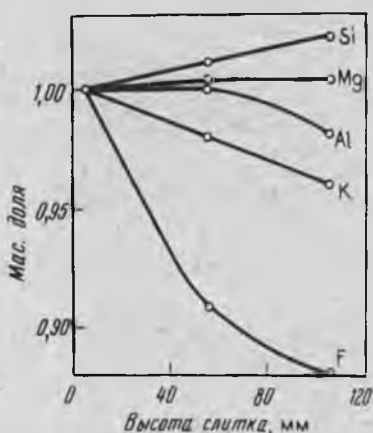


Рис. 20. Отклонение состава от стехиометрии фторфлогопита по высоте кристаллического слитка

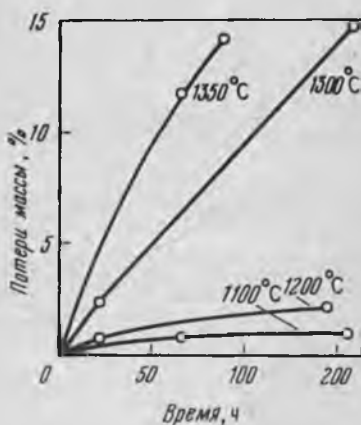


Рис. 21. Зависимость потерь массы фторфлогопита от времени выдержки при различных температурах

Процесс кристаллизации слюды на затравке из расплава эффективен только в случае получения качественных кристаллов во всем объеме закристаллизованного слитка. В связи с этим к составу шихты предъявлены еще более жесткие требования, чем при спонтанном способе. Исходные шихты (1 — 5, табл. 4) представляли собой смеси, приготовленные из природных компонентов (KAlSi_3O_8 — калиевый полевошпат; MgO — периклаз; SiO_2 — кварцевый песок) и химических реактивов (Al_2O_3 , MgF_2 , K_3AlF_6 , K_2CO_3). Вначале были исследованы составы шихт, применявшиеся при кристаллизации слюды спонтанным способом, так как в этом случае в некоторых циклах получены крупные кристаллы слюды хорошего качества. В качестве шихты использованы также мелкокристаллическая и переплавленная слюды с добавками фторидов (3% K_3AlF_6 , KHF_2 , MgF_2 ; 3 — 5% K_2SiF_6), которые положительно влияли на процесс кристаллизации [23].

Кристаллы слюды, полученные на шихтах из природных компонентов и химических реактивов, мутные, содержат большое количество примесей, из-за дефектов роста кристаллы слюды плохо расщепляются на отдельные пластинки. Нередко возникает ячеистый рост слюды. Кристаллы слюды в процессе роста захватывают большое количество включений, становятся более хрупкими, теряют прозрачность. Удовлетворительные пластины выделены из слитков, полученных из менее летучих шихт составов 1 и 5. В результате нагревания шихт составов 1,3,4 происходит пиролиз основных компонентов этих шихт (K_2CO_3 , K_2SiF_6 и KHF_2). Образующиеся газообразные продукты, например SiF_4 и HF , взаимодействуют с другими компонентами шихты, обуславливая появление примесей и дефектный рост кристаллов. Количество минеральных примесей около

Таблица 4

Составы шихты фторфлогопита

Компоненты	1		2		3		4		5	
	моль	%	моль	%	моль	%	моль	%	моль	%
SiO_2	3,0	40,66	—	—	12/3	26,20	3,0	40,85	3,0	42,79
MgO	2,0	18,19	2,0	19,14	3/0	28,64	2,5	22,84	3,0	28,70
Al_2O_3	0,5	11,50	—	—	1/3	9,06	0,5	11,55	1,3	8,07
MgF_2	1,0	14,06	1,0	14,79	—	—	0,5	7,06	—	—
K_3AlF_6	—	—	—	—	—	—	—	—	1/3	20,44
K_2CO_3	0,5	15,59	—	—	—	—	—	—	—	—
KHF_2	—	—	—	—	—	—	1,0	17,70	—	—
K_2SiF_6	—	—	—	—	1/3	21,26	—	—	—	—
KAlSi_3O_8	—	—	1,0	66,07	1/3	14,84	—	—	—	—

5%. Фазовый состав примесей разнообразен: хондрит в виде призматических агрегатов; форстерит в мелкокристаллическом виде и в виде плоскопризматических агрегатов; селлаит. Стеклофаза неоднородна и различается по показателям преломления и окраске. Введение фторидов в шихту, состоящую из перекристаллизованной слюды, во всех случаях не улучшило качество кристаллов слюды, так как фториды разлагаются при более низких температурах, чем получается расплав. Кристаллы слюды мутные, хрупкие. Незначительное отклонение состава шихты от теоретического состава слюды приводит к дополнительному выделению примесей, а иногда и к нарушению ориентированного роста кристаллов, например при введении 5% K_2SiF_6 . Среди минеральных примесей встречаются плоскопризматические агрегаты норбергита и хондрита, мелкокристаллические фториды (K_2MgF_4 , $n = 1,378 - 1,380$; $KMgF_3$, $n = 1,399$) и стеклофаза ($n = 1,470$).

Наиболее совершенные кристаллы слюды получены в случае применения шихты из мелкокристаллической слюды. Кристаллы слюды прозрачны и легко расщеплялись.

Примеси по плоскости спайности слюды представлены хондритом в виде призматических и дендритных агрегатов, корочками мелкокристаллического амфибола ($N_p = 1,586$; $N_g = 1,608$). Количество примесей в слитках составляло менее 0,1%. Химический анализ полученных слюд показал, что независимо от колебаний состава шихты слюды имели почти постоянный, близкий к теоретическому, химический состав (табл. 5).

Лучшие кристаллы в экспериментах получены из гомогенного расплава стехиометрического состава. С целью создания гомогенного расплава шихту состава 2 предварительно сплавляли по форме тигля. Шихту плавил при $1400 - 1410^\circ C$, затем охлаждали до $1200^\circ C$, при этом тигель опускали со скоростью $4 - 3$ мм/ч в печи с температурным градиентом $10 - 20^\circ C/см$; затем тигель возвращали в горячую зону таким образом, чтобы оставить в нижней части образовавшиеся кристаллы слюды как затравочные, и проводили опускание с меньшей скоростью (2 мм/ч). Образовавшиеся кристаллы слюды имели определенную направленность вдоль оси тигля и заполняли весь объем тигля. Основная масса примесей оттеснялась в верхнюю часть слитка. Чистую часть слитка помещали в кристаллизационный тигель с затравкой. Выращенные кристаллы были лучшего качества, но они содержали около 1% примесей, так как шихта (переплавленная смесь состава 2) была загрязнена примесями. Следовательно, наиболее совершенные кристаллы слюды на затравку можно получить при использовании шихты, состав которой приближается к стехиометрическому составу слюды, и шихта представлена в виде одной фазы, например мелкокристаллической слюдой.

Материал тигля должен быть плотным для исключения возможности диффузии газов из тигля в печь, инертным по отношению к кристаллизующему веществу, не должен прилипать к нему, размягчаться при температуре, превышающей до $100^\circ C$ температуру плавления кристаллизующего вещества; желательно, чтобы теплопроводность материала тигля была по возможности большей, но не превышающей теплопроводность кристал-

Состав шихты*	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	П.п.п.
1	43,80	12,59	0,08	—	29,28	0,13	8,72	0,25
2	42,90	13,03	0,07	—	29,03	0,15	9,58	0,60
3	43,17	13,09	0,01	0,03	29,68	0,07	9,66	—
Мелкокристаллическая слюда	42,90	12,23	0,11	—	29,03	0,14	9,58	0,75

*Номера составов шихты даны по табл. 4.

лизуемого вещества; упругость паров материала тигля должна быть в условиях кристаллизации как можно меньшей.

При кристаллизации слюды в разное время и разными исследователями в качестве материала тигля применялись платина, графит, керамика. Лучший из них — платина. Но, учитывая перспективу использования метода кристаллизации слюды на затравку в промышленном масштабе, применение платины признано нерациональным.

Испытания молибдена в качестве материала тигля дали хорошие результаты. Все исследования по кристаллизации слюды на затравку проведены в молибденовых тиглях.

При выращивании монокристаллов большое значение имеет форма фронта кристаллизации. Монокристаллы обычно получают при плоском фронте кристаллизации. В этом случае возникают меньшие термические напряжения и процесс кристаллизации протекает более устойчиво, однако термическая конвекция у горизонтального фронта кристаллизации отсутствует.

Вогнутой формы фронта кристаллизации обычно избегают, так как она может отрицательно влиять на качество монокристаллов. Во-первых, при вогнутом фронте существует опасность вставания в кристалл случайно возникших на стенке тигля (контейнера) зародышей твердой фазы, поскольку они имеют тенденцию к росту в направлении, перпендикулярном к поверхности фронта кристаллизации, что приводит к поликристаллическому росту. Во-вторых, в этих условиях создается радиальный температурный градиент и в кристалле возникают напряжения.

На практике часто применяют режимы выращивания при выпуклом фронте кристаллизации. Считается, что в таких условиях могут получаться более совершенные кристаллы. Несомненно, в этом случае исчезает вероятность прорастания внутрь кристалла, однако остальные факторы

F	O = F ₂	Mo	Σ	Формула слюды, выращенной на затравку
8,04	3,38	—	99,51	$K_{0,78}Na_{0,08}Mg_{3,04}[Al_{1,04}Si_{3,06}O_{10,23}]F_{1,77}$
8,40	3,54	—	100,22	$K_{0,85}Na_{0,02}Mg_{3,02}[Al_{1,04}Si_{3,01}O_{10,14}]F_{1,86}$
6,88	2,89	0,05	100,0	$K_{0,86}Na_{0,02}Mg_{3,11}[Al_{1,03}Si_{3,01}O_{10,25}]F_{1,75}$
8,24	3,47	Не обн.	99,51	$K_{0,86}Na_{0,02}Mg_{3,05}Fe_{0,60}[Al_{1,02}Si_{3,03}O_{10,16}]F_{1,84}$

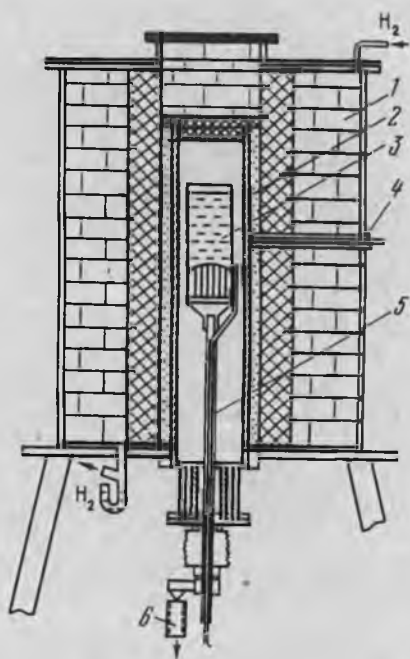


Рис. 22. Схема кристаллизационной установки:

1 — кожух печи; 2 — шахта печи с нагревателем; 3 — кристаллизационный тигель; 4 — управляющая термопара; 5 — подставка тигля; 6 — механизм перемещения тигля

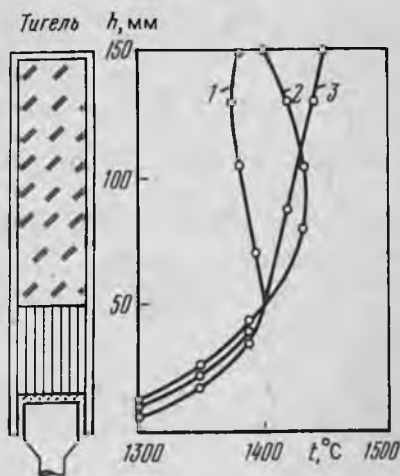


Рис. 23. Кривые распределения температур по высоте тигля:

1 — снижение температуры; 2 — максимум температуры в средней части тигля; 3 — возрастание температуры

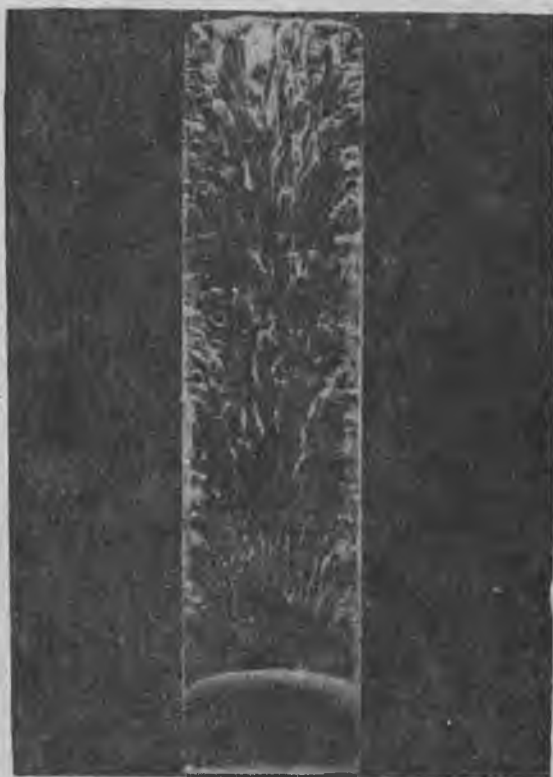


Рис. 24. Кристалл фторфлогопита с газовыми включениями. Нат. вел.

действуют в такой же мере, как и при вогнутом фронте кристаллизации.

С целью определения условий получения кристаллов фторфлогопита без газовых включений при кристаллизации на затравке изучено влияние характера температурного поля в случае нормальной направленной кристаллизации [13].

Опыты проводили в лабораторных вертикальных печах с молибденовыми нагревателями, работающими в водородной среде (рис. 22). Тигель перемещали с помощью специального редуктора со скоростью 1 мм/ч. Кристаллизацию слюды осуществляли в молибденовых тиглях диаметром 29 мм и высотой 150 мм. В качестве затравки использовали пластины слюды, полученной методом спонтанной кристаллизации. Затравку из пластин высотой 35 мм, ориентированных плоскостью спайности параллельно оси тигля, подгоняли плотно по внутреннему сечению тигля и помещали в нижнюю его часть. Объем тигля над затравкой заполняли мелкокристаллической слюдой. Заполненные тигли закрывали с обоих концов молибденовыми крышками, которые приваривали к тиглю герметичным швом. Температуру тигля измеряли вольфрам-рениевыми термопарами, установленными на внешней стенке тигля.

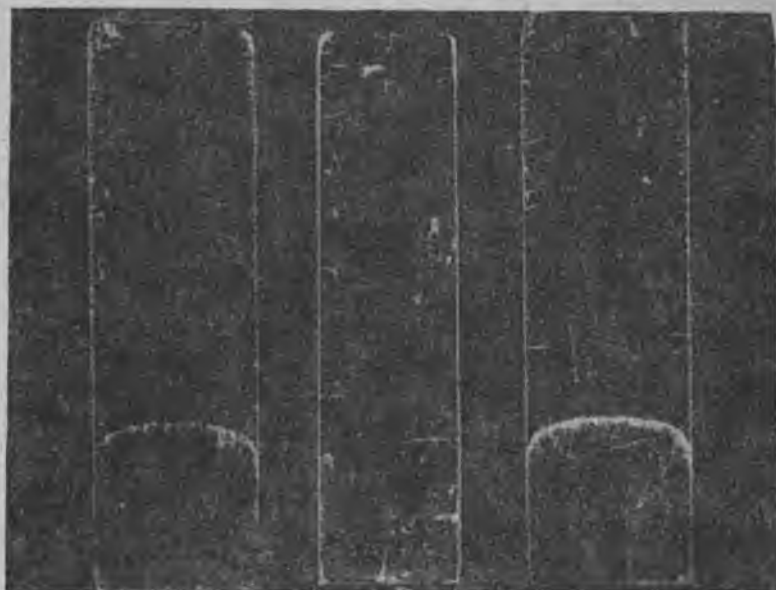


Рис. 25. Пластины фторфлогопита, полученные в герметичных тиглях. Нат. вел.

Были проведены опыты по кристаллизации фторфлогопита на затравке при различном распределении температур по высоте тигля. Необходимое температурное поле в рабочей шахте печи создавали путем подбора шага намотки нагревателя. На рис. 23 представлены кривые распределения температур по высоте тигля после стабилизации. Кривая 1 показывает уменьшающуюся температуру по высоте тигля. В этих опытах тигель с затравкой устанавливали таким образом, чтобы максимальная температура совпадала с верхом затравки. Температурный градиент на фронте кристаллизации был в пределах $5 - 25$ °C/см. На кривой 2 представлено изменяющееся температурное поле по высоте тигля, градиент температур на фронте кристаллизации был также $5 - 25$ °C/см. В обоих случаях наблюдался устойчивый рост слюды на затравку, однако пластины слюды получились некондиционными из-за большого количества газовых включений (рис. 24).

Была проведена серия опытов в поле с возрастанием температуры по высоте тигля (см. рис. 23, кривая 3) и с температурным градиентом на фронте кристаллизации $10 - 20$ °C/см. В тех случаях, когда тигель был заварен герметично, получены кристаллы слюды без газовых включений (рис. 25). По-видимому, это можно объяснить тем, что с увеличением температуры расплава по высоте тигля уменьшается его вязкость, и газовая фаза, образующаяся на фронте кристаллизации, перемещается в верхнюю часть тигля.

Эти данные свидетельствуют о необходимости создания в тигле воз-растающего температурного поля, что наряду с его герметичностью позво-лит синтезировать кристаллы фторфлогопита без газовых включений.

РОСТ КРИСТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ-РАСПЛАВОВ

Многокомпонентный расплав фторфлогопита одновременно является раствором сложного состава, содержащим растворенные примеси. Метод кристаллизации из раствора-расплава охватывает системы, в кото-рых примеси составляют не менее 6 — 8 % от основного количества кри-сталлизуемого вещества, и позволяет проводить кристаллизацию в более низкотемпературной области. Сложный химический состав и присутствие в исходных компонентах слюдяной шихты, особенно в природном калие-вом полевом шпате, многочисленных примесей делает благоприятным использование особенностей метода раствор-расплавной кристаллизации. Обнаруженные явления расслаивания и улетучивания компонентов во фторсиликатном расплаве, а также накопление легкоплавких фторидов к концу кристаллизации приводят к выделению кристаллов слюды в значительном интервале температур, что характерно для растворов-расп-лавов.

К первым опытам по синтезу слюды из раствора-расплава относятся работы Д.П. Григорьева [10], который в качестве минерализаторов использовал фтористые, хлористые и вольфрамвокислые соединения.

Монокристаллы слюды могут быть получены при температурах ниже 1300 °С из раствора фторфлогопитовой шихты в расплаве эвтектических смесей фторидов щелочных и щелочноземельных металлов: лития, натрия, калия, кальция, магния и бария [3]. Однако при использовании фторидов лития и натрия кристаллизуются изоморфные разновидности фторфлого-пита, обладающие худшими свойствами. Растворители, включающие фториды щелочноземельных металлов, с одной стороны, и фториды ка-лия или алюминия с другой, неприемлемы, так как в смеси с фторфлого-питовой шихтой образуют расслаивающиеся расплавы, а при охлажде-нии — двухфазные слитки, не содержащие слюды.

Наиболее перспективной для выращивания фторфлогопита из раствора в расплаве является система $MgF_2 - CaF_2$ — фторфлогопит (эвтектичес-кий состав: 52 % MgF_2 и 48 % CaF_2). В присутствии калия и магния каль-ций в кристаллы фторфлогопита входит в незначительной степени. При бо-лее высокой температуре могут быть выращены кристаллы слюды с применением в качестве растворителя фторида магния. Высокотемпера-турный процесс в этом случае необходимо проводить в условиях отсутст-вия водяных паров, вызывающих пирогидролит фторидов.

Шихты с легкоплавкими компонентами в качестве растворителя имеют важное преимущество перед стехиометрическими шихтами фтор-флогопита — кристаллы слюды, являясь первичной кристаллизуемой фазой, выделяются в широком температурном интервале из относительно

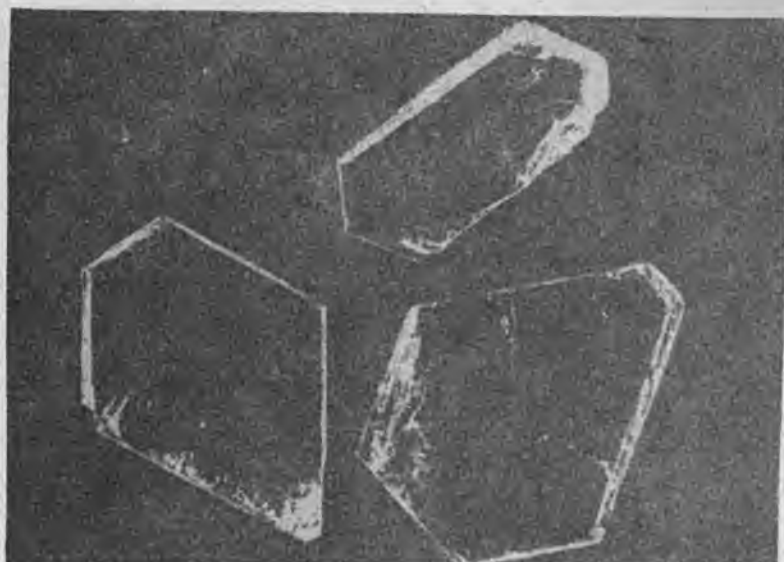


Рис. 26. Кристаллы фторфлогопита, выращенные из раствора в расплаве фторидов. Нат. вел.

подвижного состава. Для легкоплавких шихт допустимы менее жесткие требования к точности дозирования и к чистоте применяемых компонентов. Упрощается техническое проведение кристаллизации, поскольку допускаются значительно большие скорости охлаждения, чем при синтезе из стехиометричных составов. Раствор-расплавная методика позволяет получать относительно изометричные кристаллы с хорошо развитыми гранями (рис. 26).

Однако раствор-расплавный метод имеет существенные недостатки. Во-первых, растворитель является основной неструктурной примесью, в больших количествах входящей в кристаллы и не позволяющей во многих случаях получать бездефектные кристаллы слюды. При проведении кристаллизации путем медленного охлаждения число центров слюдообразования велико. Вследствие разницы плотностей слюды и раствора кристаллы слюды часто опускаются на дно тигля, где их рост прекращается из-за недостатка питания. При высоком содержании фторфлогопита в растворе-расплаве образуется поликристаллический агрегат из разноориентированных пластин слюды с дефектами, присущими расплавной кристаллизации. В случае спонтанной кристаллизации размер получаемых кристаллов обычно не превышает первых сантиметров. Проведение кристаллизации на затравку из раствора-расплава затруднено частичным разложением затравки, невозможностью создать необходимые температурные условия на фронте кристаллизации и другими особенностями, присущими затравочной кристаллизации.

Представляет интерес использование раствор-расплавной методики при получении фторфлогопита из природных слюд: мусковита и флогопита [7]. Кристаллы с размером монообласти 1 см^2 и более были получены из составов (в %): 1) мусковит — 67, MgF_2 — 33; 2) мусковит — 50, KF — 26, MgF_2 — 24; 3) флогопит — 70, KF — 16, MgF_2 — 14. Получить фторслюду из мусковита во флюсах, не содержащих магния, не удалось вследствие неустойчивости структуры фтормусковита. Присутствие магния в растворе стимулировало кристаллизацию фторфлогопита. Проведенный синтез показал возможность практического использования некондиционной природной слюды как сырья для получения фторфлогопита.

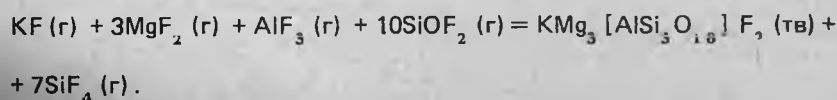
КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Расплав фторфлогопита насыщен различными газами и летучими компонентами. Качественная характеристика продуктов кристаллизации из газовой фазы, выделяющейся из расплава, свидетельствует о выносе всех слюдообразующих компонентов.

Кристаллизация фторфлогопита из газовой фазы обычно происходит на заключительной стадии расплавной кристаллизации в более холодных верхних частях тигля или газывыводной трубки при температуре $1280 - 1320 \text{ }^\circ\text{C}$. Слюда образует розетковидные друзы из тонких пластинок гексагональной формы. Встречаются отдельные кристаллы размером до 5 см^2 . Пластины обычно деформированы, имеют явно выраженное дислокационное строение, поэтому практического значения не имеют.

Рост с участием газовой фазы происходит и при кристаллизации остаточного расплава, насыщенного растворенными газами и легкоплавкими фторидами. Остаточный расплав обычно оттесняется в верхнюю часть слитка, и вначале идет кристаллизация раствор-расплавного типа, а затем по мере убывания жидкой фазы — дорастивание образовавшихся друзообразных кристаллов из газовой фазы. Наросший сверху ажурный слой кристаллов часто отделен от основного слитка пустотами различной формы.

Изучение кристаллизации из газовой фазы такого сложного кристалла, как фторфлогопит, представляет интерес для понимания механизма переноса элементов в парах. Отмечается высокая электропроводность паров фторсиликатного расплава, что свидетельствует о переносе вещества в виде ионов и заряженных радикалов. Перенос металлов происходит в форме летучих фторидов, особое значение имеет перенос кремния в виде оксифторида SiOF_2 , устойчивость которого выше устойчивости тетрафорида SiF_4 . Перенос вещества и образование фторфлогопита из газовой фазы можно описать посредством общей химической реакции:



Более детальное изучение механизма образования кристаллов не проводилось. Управляемое выращивание фторфлогопита из газовой фазы с целью получения деловой слюды трудно осуществимо.

ЗОННАЯ ПЛАВКА

Применение метода зонной плавки обеспечивает непрерывный рост кристалла по наиболее быстрорастущим направлениям без предварительного введения затравки. Шихту фторфлогопита загружают в трубчатую секцию, которую протягивают снизу вверх в печи с вертикальным температурным градиентом. При спонтанном зарождении слоистых кристаллов в трубчатом контейнере наиболее быстро растут кристаллы, ориентированные плоскостью спайности в направлении градиента температуры, т.е. вертикально. При этом растущий кристалл как бы вытягивается из зоны расплава, причем процессы кристаллизации и плавления шихты происходят одновременно. Растущий сверху расплава кристалл защищает расплав от испарения фторидов, что создает условия получения слюды из однородного расплава.

От степени дисперсности исходной шихты (реактивы, скрап и др.) зависит степень заполнения контейнера — от 30 до 98 %. Указанный способ с перемещением вверх наиболее эффективен при большей степени заполнения. При кристаллизации в контейнере, частично заполненном расплавом, образуется кристалл, занимающий лишь часть пространства над расплавом, поэтому растворенные в расплаве газы выделяются в пустоты между кристаллами. Скорость подъема должна соответствовать скорости стабильного роста кристаллов и зависит от заполнения и размеров контейнера.

Технически осуществимо наращивание контейнера снизу однотипными трубчатыми секциями.

При скорости протяжки 1 мм/ч в контейнере диаметром 3,0 см и длиной 80,0 см с заполнением 95 % были получены монокристалльные ленты фторфлогопита длиной до 30 см. Зона геометрического отбора затравки в этом случае составила 15 — 20 см. Основным дефектом в кристаллах — газовые пузыри.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

Синтез в твердой фазе является промежуточным этапом расплавной кристаллизации. В процессе нагрева шихты происходят химические реакции взаимодействия между ее компонентами. Важная роль в этих реакциях принадлежит жидкой и газовой фазам, определяющим кинетику слюдообразования. В зависимости от состава шихты первичное образование слюды наблюдается при разных температурах. Кинетика процесса зависит также от дисперсности компонентов шихты и ее однородности. Синтез в твердой фазе в шихтах стехиометрического состава протекает настолько интенсивно, что перед началом плавления эти шихты представляют собой мелкокристаллические спеки, состоящие полностью из фтор-

флогопита. Кристаллизация фторфлогопита в твердой фазе как самостоятельный метод практического использования не имеет.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

В связи с высокой способностью расплава слюды к разложению с выделением газовой фазы необходимо в процессе выращивания кристаллов обеспечить полную герметичность тигля, которая должна предупредить газовыделение из расплава.

В работе А.К. Левина и С. Натансона [27] описан метод выращивания пластин монокристаллического фторфлогопита заданной толщины в герметизированном объеме. Метод требует тщательного контроля температуры (температурный интервал 1380 — 1390 °С), объем кристаллизационной камеры весьма ограничен устройством печь-пресс.

Порошок синтетического фторфлогопита распределяется кольцевым слоем диаметром 7 см между двумя молибденовыми дисками толщиной 0,02 см и диаметром 10 см, это устройство помещается между уплотнительными графитовыми цилиндрами; при приложении давления до 10 МПа вследствие контакта между молибденовыми дисками герметизируется внутренняя полость со слюдой. Применение индукционного нагрева обеспечивает существенный радиальный температурный градиент вдоль графитовых цилиндров. Для получения монокристаллов фторфлогопита осуществляется линейная кристаллизация путем снижения температуры в заданном центре, в то время как вся остальная система находится при температуре выше температуры плавления, т.е. применяется радиальный температурный градиент по замкнутому фторфлогопитовому образцу. Во время последующего медленного охлаждения со скоростью 2 °С/ч фронт кристаллизации распространяется радиально (скорость передвижения фронта 2 см/ч). Этим методом выращены пластины фторфлогопита диаметром 7 см и толщиной до 2,5 мм.

ДЕФЕКТЫ В КРИСТАЛЛАХ ФТОРФЛОГОПИТА

Многочисленные дефекты кристаллов фторфлогопита, выращенных из расплава, обусловлены как условиями кристаллизации, так и структурой слюды [8].

Точечные дефекты в кристаллах возникают в результате нарушений упаковки при разнообразных изоморфных замещениях в процессе роста кристаллов из расплава, содержащего примеси.

Кристаллам слоистой структуры, обладающим политипией, присуще образование винтовых дислокаций, возникающих при обходе препятствия растущими слоями, которые не смыкаются точно. Краевые дислокации в слюде образуются в результате перекрытия незавершенных слоев. Дислокации часто декорированы скоплениями закрытых расслоений типа газовых пузырьков. Дислокационное строение кристаллов фторфлогопита может быть изучено с помощью травления и электронной микроскопии.

Примеси в расплаве вызывают появление дислокаций, расщепление кристаллов во время роста, дендритный и блочно-мозаичный рост, деформацию кристаллов и т.д. Обособление примесей в кристаллах при росте приводит к появлению различных включений, источниками которых служат примеси из шихты, растворенные газы, материал контейнера, инородные кристаллофазы, остаточный фторидный расплав. Особенно богаты включениями кристаллы фторфлогопита, полученные при спонтанной кристаллизации расплава в железном тигле из шихты на основе калиевого полевого шпата [2]. По фазовому составу включения в кристалле могут быть газообразными, жидкими и твердыми (рис. 27).

Газовые включения в кристаллах образованы как газами, захваченными из атмосферы и шихты (N_2 , H_2 , H_2O , Ag и др.), так и газами, образовавшимися в процессе синтеза (HF , SiF_4 , CH_4). Газовые пузыри — основной макродефект кристаллов, выращенных на затравку.

Преимущественно фторидные по составу включения чаще всего расположены между пачками и слоями кристаллов слюды. Они представлены раскристаллизованными сложными фторидами щелочей, магния (рис. 28), алюминия.

Металлические включения образованы мелкими сфероидальными образованиями (рис. 29) и кристаллами железа. Особенно много в слюде мелкодисперсного железа, которое ухудшает электроизоляционные свойства и сильно снижает выход деловых пластин.

Включения силикатного состава представлены самыми различными минералами: форстеритом, норбергитом, хондродитом, амфиболом, лейцитом и др. Кроме них в качестве включения присутствует силикатное стекло, которое часто склеивает пластины фторфлогопита, затрудняя разделку слитка на монокристалльные пластины.

Из кристаллов оксидов во включениях чаще всего встречается периклаз, особенно в слюде из придонной части слитка. Значительно реже присутствуют кристаллы корунда и шпинели.

Нередко в кристаллах фторфлогопита наблюдаются системы параллельных каналов, заполненных примесями. Эти каналы — результат слоевого роста посредством зубцов, между которыми, как это показана

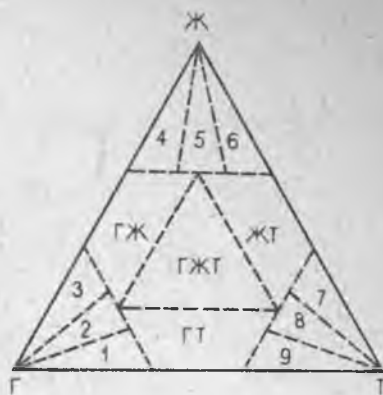


Рис. 27. Диаграмма классификации включений по составу и состоянию на момент консервации кристаллообразующей среды во фторфлогопите:

Г — газы: 1 — собственно газы, 2 — смеси газов и паров, 3 — пары фторидов; Ж — жидкая фаза: 4 — фторидная, 5 — силикатная (стекло), 6 — металлическая; Т — твердая фаза: 7 — металлическая, 8 — окислы, 9 — силикаты



Рис. 28. Межслоевое включение селлаита MgF_2 дендритообразной формы. Ув. 80.

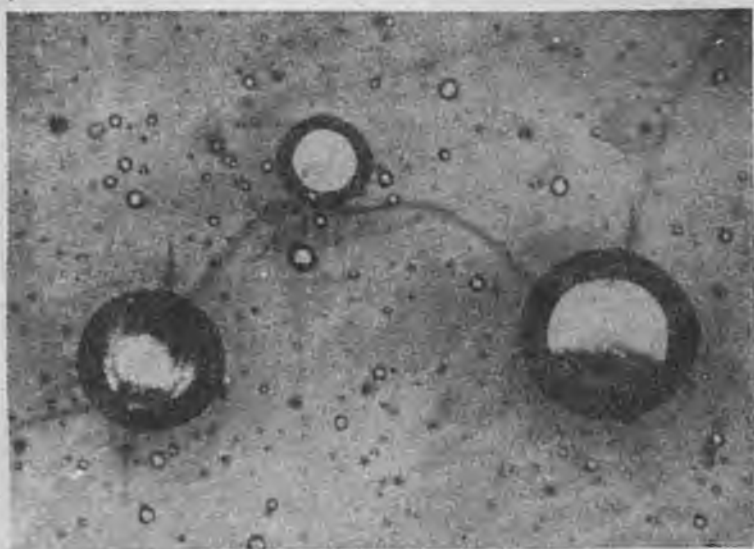


Рис. 29. Сферические включения металлического железа во фторфлогопите. Ув. 200

но на рис. 14, захватывается примесь. Отдельные межслоевые включения могут образоваться при зарастании незавершенных участков грани (см. рис. 15).

При мозаичном росте образуются скелетные и дендритные кристаллы слюды. Растущий кристалл, оттесняющий в расплав примеси, в условиях вязкой среды оказывается в какой-то момент лишенным подпитки. Со временем кристалл получает локальный доступ к питающей среде и начинается мощный выброс ветвей дендрита, которые, смыкаясь друг с другом, изолируют в микроканалах примеси.

Кроме включений, кристаллам слюды свойственна деформация, которая происходит во время роста при встрече с препятствием или другими кристаллами. Остаточная деформация закрепляется блокированием субмикроскопического порядка, дислокационное строение границ обуславливает их крепкое соединение.

В отдельную группу выделяются автодеформационные дефекты, т.е. дефекты, происходящие из-за самопроизвольной пластической деформации кристаллов в процессе роста за счет ростовых напряжений. Такой тип деформации реализуется при расщеплении (см. рис. 11), дублировании, образовании мартенситной структуры.

К дефектам, образующимся как в процессе кристаллизации, так и в готовых кристаллах на стадии охлаждения и разделки, относятся трещины. Основные причины их образования — ростовые напряжения и примеси, оказывающие расклинивающее действие при попадании в кристаллы. Часто вокруг примесей в кристаллах наблюдается растрескивание, возникшее вследствие неодинакового сжатия слюды и примесей при охлаждении после кристаллизации.

ПРОИЗВОДСТВО ФТОРФЛОГОПИТА

Синтез фторфлогопита проводится путем кристаллизации больших масс расплава в кристаллизационных электропечах. Основой синтеза являются шихта, кристаллизационное оборудование, режим синтеза.

ШИХТА ФТОРФЛОГОПИТА

Шихта для промышленного синтеза фторфлогопита должна удовлетворять следующим требованиям: а) состоять из дешевых и доступных компонентов; б) не содержать в своем составе гигроскопичных и разлагающихся компонентов; в) состоять из минимально возможного количества компонентов и иметь возможно большую сыпучую массу; г) содержать минимальное количество посторонних примесей.

Перечисленным требованиям удовлетворяют составы, отвечающие стехиометрии фторфлогопита (табл. 6). Наиболее часто применяются составы типа P_2 и P_3 , основой которых служит природный калиевый полевой шпат.

Подготовка компонентов шихты включает: 1) дробление кусковых материалов на щековой дробилке; 2) сушку дробленых и скомкованных

Стехиометрические составы шихты фторфлогопита

Компоненты	P ₁		P ₂		P ₃		P ₄	
	моль	%	моль	%	моль	%	моль	%
K ₂ CO ₃	0,5	15,59	—	—	—	—	—	—
KAlSi ₃ O ₈	—	—	1,0	66,07	1/3	22,02	—	—
K ₂ SiF ₆	—	—	—	—	1/3	17,43	—	—
KHF ₂	—	—	—	—	—	—	1,0	17,70
MgO	2,0	18,19	2,0	19,14	3,0	28,71	2,5	22,84
MgF ₂	1,0	14,06	1,0	14,79	—	—	0,5	7,06
Al ₂ O ₃	0,5	11,50	—	—	1/3	8,07	0,5	11,55
SiO ₂	3,0	40,66	—	—	5/3	23,77	3,0	40,85

компонентов в муфельной печи; 3) помол компонентов и просеивание через сито; 4) сепарирование дробленых компонентов; 5) хранение компонентов в бункерах.

При подготовке шихты соблюдается такая последовательность операций: 1) анализ компонентов на содержание влаги; 2) расчет шихты с учетом поправок на влажность; 3) взвешивание компонентов; 4) перемешивание шихты, заполнение тигля.

Для каждого цикла синтеза готовится своя партия шихты, которая полностью в нем используется. Часть приготовленной шихты идет на насыпное заполнение тигля, из другой части изготавливаются прессованные брикеты для досыпок в разогретый тигель с целью полного его заполнения расплавом.

КРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫЕ ЭЛЕКТРОПЕЧИ

Основными элементами электропечи для синтеза фторфлогопита являются стальной тигель, молибденовый секционный нагреватель и защитная газовая среда. Использование стали в качестве материала для тигля связано с относительной пассивностью железа по отношению к фторсиликатному расплаву. Для защиты от коррозии стального тигля при высокой температуре служит защитная газовая среда. В защитной среде надежно работает нагреватель, изготовленный из молибденовой проволоки. С целью обеспечения равномерного разогрева тигля и создания необходимого температурного режима нагреватель составляют из нескольких секций, управляемых независимо друг от друга.

Схема конструкции кристаллизационной электропечи для проведения синтеза в защитной среде показана на рис. 30. Теплоизоляция печи заключена в стальной кожух. В шахту помещают стальной тигель и нагреватели из молибденовой проволоки, намотанные на огнеупорные трубки. Шахту плотно заполняют огнеупорной крошкой из дробленого алунда. Снизу

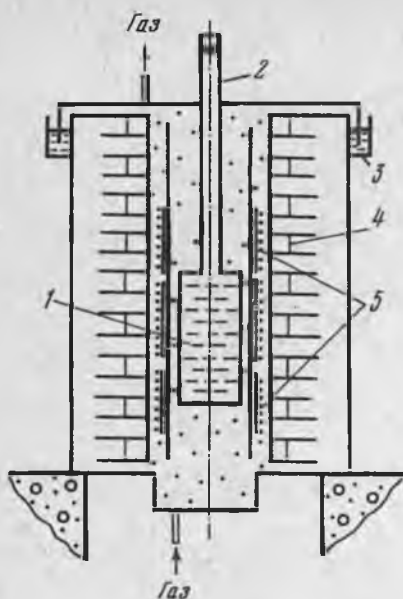


Рис. 30. Схема кристаллизационной печи:

1 — стальной тигель с расплавом; 2 — горловина тигля; 3 — гидрозатвор; 4 — теплоизоляция из огнеупорного кирпича; 5 — молибденовые нагреватели, намотанные на огнеупорные трубки

и сверху печь герметично закрывают крышками. Печь работает на постоянном потоке газа, предохраняющем молибденовые и железные конструкции от окисления при температуре 1400 °С. Температуру в печи измеряют термопарами, установленными в специальные колонки. Заполнение тигля шихтой производят через стальную трубу (горловину), сваренную в тигель и выходящую наружу печи через верхнюю крышку:

При разборке печи огнеупорную крошку разгружают через донное отверстие до полного освобождения от нее шахты, после чего извлекают тигель. Нагреватели при такой разборке полностью разрушаются.

Использование чистого водорода в качестве защитной среды имеет определенные недостатки: повышенная взрывоопасность и ухудшение теплоизоляционных свойств футеровки, которое связано с высоким коэффициентом теплопроводности водорода, превышающим в 8 — 10 раз таковой у других газов.

При такой конструкции электропечи осложнено применение методов точного контроля температуры из-за высокого уровня помех, возникающих, во-первых, за счет плохих электроизоляционных свойств алундовой крошки, заполняющей пространство между тиглем и обечайками печи

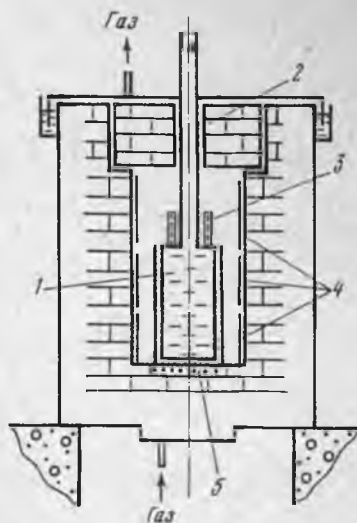


Рис. 31. Схема шахтной электропечи:

1 — стальной тигель с расплавом; 2 — теплоизолирующая пробка; 3 — 5 — нагреватели: верхний (3), боковые (4), донный (5)

с целью уменьшения их деформации при температурах синтеза (1300 — 1400 °С), во-вторых, за счет индуктивного влияния магнитного поля нагревателей, образующих соленоид, внутри которого размещаются токопроводящие объекты: тигель, расплав, термопары и др.

Указанных недостатков лишена электропечь шахтного типа (рис. 31). Внутренняя шахта печи выложена клиновым корундовым легко-весным кирпичом. Печь имеет шесть нагревателей, из которых три основных в виде синусоидальных колец из молибденовой проволоки укреплены на внутренней поверхности шахты, донный нагреватель вмонтирован в основание для установки тигля, верхний дополнительный установлен на тигле и шестой, опорный, вмонтирован в теплоизоляцию печи. Стальной тигель устанавливают в защитную керамическую обечайку, в пространство между тиглем и обечайкой засыпают алундовую крошку. Для контроля температуры служат боковые съемные термопары, а также вертикальная термопарная колонка, вводимая или внутрь тигля, или в промежуток между тиглем и обечайкой. Для регулирования температуры используют термопары, подведенные непосредственные к нагревателям.

Кристаллизационная электропечь питается трехфазным током напряжения 220 В. Электрическая схема состоит из шести автотрансформаторов АОСК 250/10, включенных в цепь каждого из нагревателей, трех комплектов высокоточных регуляторов температуры ВРТ-3, снабженных механизмами для плавного изменения температуры, стабилизатора напряжения СТС-100. Используются регулирующие вольфрам-рениевые термопары типа ВР 5/20. Механизм плавного изменения температуры состоит из мотора и редуктора с коэффициентом редукции, меняющимся в широком интервале значений. С помощью шкива вал на выходе редуктора соединен с плавным регулятором задатчика измерительного блока И-102 (рис. 32).

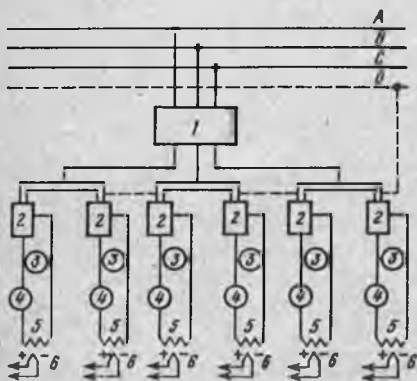


Рис. 32. Блок-схема автоматического управления с шестью регуляторами температуры:

1 — стабилизатор СТС-40; 2 — высокоточный регулятор температуры ВРТ-3; 3 — вольтметр; 4 — амперметр; 5 — нагреватель; 6 — термопара управления ВР 5/20

Все контрольные термопары подведены через термостат и переключатель к потенциометру КСП-4.

Печь разогревают в режиме ручного управления. Ток и напряжение нагревателей регулируют задатчиками ВРТ и автотрансформаторами АОСК; с помощью АОСК достигают требуемого распределения температуры по высоте тигля как при разогреве печи, так и в процессе гомогенизации расплава. После создания необходимого распределения температуры по высоте шахты печь переводят на автоматический режим регулирования, в ко-

тором заканчивается гомогенизация и проводится кристаллизация расплава. Способ автоматического регулирования температуры печи во время кристаллизации зависит от направления кристаллизации расплава. Если кристаллизация производится снизу вверх, то первым включается редуктор медленного снижения температуры, установленный на приборе ВРТ-3, включенном в цепь донного нагревателя. Температура на основных нагревателях поддерживается постоянной.

Может быть использован упрощенный вариант схемы регулирования температуры, в котором применены одна регулирующая термопара и один ВРТ-3. Регулируют температуры отдельных нагревателей вручную с помощью АОСК. После того как требуемое распределение температуры в печи достигнуто, ее переводят на автоматический режим регулирования по одной точке.

При регулировании температуры необходимо учитывать погрешности в показаниях термопар. Эксплуатация вольфрам-рениевых термопар ВР 5/20 при температуре 1300 – 1400 °С в течение 2500 ч в водороде приводит к уменьшению эффективности термо-э.д.с. (мВ/К) и занижению температуры в среднем на 15 – 30 °С. Точность показаний вольфрам-рениевых термопар в аргоне выше, чем в водороде, и за то же время работы занижение температуры составляет в среднем 8 – 12 °. Основная причина старения термопар – рекристаллизация термоэлектродов.

ТЕМПЕРАТУРНЫЙ РЕЖИМ СИНТЕЗА

Перед разогревом печь тщательно продувают защитным газом с целью удаления кислорода. Продувку производят в течение всего цикла синтеза, температурный режим которого разбит на пять этапов (рис. 33).

Разогрев печи (этап I) ведут со скоростью ~ 100 °С/сут. При температуре 100 – 500 °С осуществляют отгонку паров воды из тигля, заполненного шихтой. С этой целью горловину тигля продувают защитным газом, выносящим из тигля выделяющиеся из шихты пары воды. После отгонки влаги горловину герметизируют прижимной крышкой с резиновой прокладкой. Для стравливания избыточного давления в тигле к горловине через штуцер подсоединяют масляный затвор с расширительным бачком. Максимальная температура разогрева печи с тиглем не должна превышать 1400 + 10 °С.

После расплавления слюдяной шихты в тигель досыпают брикетированную шихту несколькими порциями до его заполнения (этап II). При этом в печи возникают достаточно резкие скачки температуры, показанные на рис. 33. После досыпок горловину тигля герметизируют.

На следующем этапе (III) расплав выдерживают при постоянной температуре в течение нескольких суток с целью гомогенизации химического состава.

Относительно быстрое охлаждение расплава (1 – 2 °С/ч) до температуры плавления шихты или несколько ниже проводят на следующем

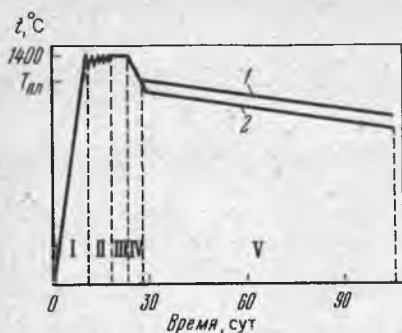


Рис. 33. Температурный режим синтеза фторфлогопита из расплава (этапы I — V):

I — разогрев; II — досыпки шихты в расплав; III — выдержка расплава; IV — быстрее охлаждение до $T_{пл}$; V — медленное охлаждение до полной кристаллизации: 1 — равномерное охлаждение всего расплава; совместно 1 и 2 — охлаждение с перепадом температуры (прямым или обратным)

этапе (IV). Цель такого охлаждения — сокращение времени нахождения расплава при высокой температуре. На этом этапе создается температурный градиент на тигле с целью обеспечения направления кристаллизации. Величина градиента зависит от линейных размеров тигля; начальный перепад температуры по всей высоте тигля не должен превышать $20 - 30^\circ$.

На последнем этапе (V) путем медленного охлаждения тигля с расплавом происходит кристаллизация слюды. Средняя скорость охлаждения составляет $1 - 2^\circ\text{C}/\text{сут}$. Охлаждение с такой скоростью продолжают до полной кристаллизации расплава, фиксируемой щупом, после чего печь отключают. Остывание печи при отключенных нагревателях происходит со скоростью от $8 - 10^\circ\text{C}/\text{ч}$ до $2 - 3^\circ\text{C}/\text{ч}$ и зависит от теплоизоляции.

РАЗДЕЛКА СЛИТКА

После полного остывания печи тигель со слитком извлекают из печи и с помощью автогена разрезают тигель на части. Производят визуальный осмотр слитка и размечают участки, перспективные для разделки на деловые кристаллы. Согласно разметке слиток разрезают на токарном станке на блоки, которые подвергают обжиму под прессом с целью облегчения дальнейшей разделки. Из обжатых блоков выделяют пакеты кристаллов, поступающих на ручную разделку, проводимую с помощью специальных ножей. Одновременно с этим производят отбор некондиционных чистых пластин на слюдяной скрап. Из пакетов слюды выделяют подборы пластин, визуально чистых от включений. В дальнейшем подборы проверяют под микроскопом и из отсортированных подборок изготавливают кондиционные пластины заданных размеров. Отходы слюды в виде задиров и некондиционного скрапа используют для изготовления щипаной и молотой слюды.

СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ФТОРФЛОГОПИТА

Фторфлогопит по существу является новым кристаллом, отличающимся по составу от всех видов природных слюд полным замещением гидроксила фтором. Кроме того, фторфлогопит имеет постоянный хи-

мический состав, близкий к его теоретической формуле. В связи с этим были определены основные свойства кристаллов фторфлогопита, знание которых необходимо для применения его в различных областях науки и техники.

ТВЕРДОСТЬ

Твердость вдавливания на грани (001) определялась на приборе ПМТ-3 при нагрузке 0,2Н, равномерном опускании индентора в течение 13 — 15с и времени статического вдавливания алмазной пирамиды 20 с. Диагонали отпечатков измерялись с помощью окулярного микрометра МОВ-1. При вдавливании алмазная пирамида ориентировалась диагональю под углом 30° к оси *a*. При такой ориентации качество отпечатков было наилучшим. Величина твердости фторфлогопита определялась в пределах 1,18 — 1,37 ГПа. Твердость природного флогопита и мусковита колебалась в значительных пределах и в среднем составляла величину порядка 1 ГПа.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ

Исследование кинетики термического разложения фторфлогопита проводилось методом непрерывного взвешивания образцов при их прокаливании. Точность определения массы слюды при различных температурах была $\pm 0,002\%$. В опытах использовались пластины фторфлогопита размером 10x10, 30x30 и 30x40 мм толщиной 20, 80 и 300 мкм (отклонение по толщине ± 5 мкм), а также искусственные слюды различного состава с размерами частиц 1 — 3 мм при толщине около 20 мкм. Масса образцов не менее 10 г.

Чтобы исключить влияние сорбированной влаги, довольно прочно удерживаемой поверхностью расщепленной слюды, исследуемые пробы прокаливались в течение 1 ч при 700°C (за 100 ч прокаливании при этой температуре потери массы фторфлогопита равны нулю), после чего температура печи поднималась до одного из требуемых значений: 900, 950, 1000, 1100, 1200, 1300°C . Во время разогрева печи (30 — 60 мин) замеры массы образцов производились через каждые 5 — 10 мин. По этим данным рассчитывалась скорость потерь в момент достижения слюдой заданной температуры выдержки, а по скорости определялись координаты первой точки на кривой зависимости относительных потерь массы от времени выдержки при постоянной температуре.

Влияние окружающей среды на потери массы фторфлогопита при прокаливании выяснялось по методу последовательного термирования и взвешивания с использованием 2 — 2,5 г навесок слюды размером от 0,5 до 2 мм и пластин $10 \times 10 \times 0,08$ мм. В этом случае прокаливание проводилось в специальной печи, помещенной в вакуумный сушильный шкаф. При определении влияния атмосферы на потери массы фторфлогопита шкаф отключался от вакуумного насоса и соединялся с кипятивником, откуда в него поступали пары воды. Температура прокаливании всех образцов была 1100°C . Перед каждым взвешиванием тигель со слюдой

охлаждался в эксикаторе. Взвешивание проводилось в стеклянном бюксе с притертой крышкой.

Измерения показали, что отклонение массы образцов фторфлогопита, прокаленных на воздухе при 900°C в течение 100 ч, находится в пределах чувствительности установки ($\pm 0,0002\text{ г}$). Прокаленные пластины не изменили своей прозрачности, показателей преломления и гибкости, нет изменений и на дифрактограммах. Потери массы после 100-часовой выдержки при 950°C составили $0,5 - 0,8\text{ мг/г}$, или $(1,5 - 2) \cdot 10^{-3}\text{ мг/см}^2$. Структура слюды, ее цвет и оптические свойства при этом практически не изменились.

Данные, характеризующие потери массы фторфлогопита при более высоких температурах, приведены в табл. 7. Для мусковита характерно интенсивное разложение, обусловленное выделением воды в самом начале прокаливания, после чего масса слюды изменяется незначительно. Прокаленные образцы — вспученные, совершенно не эластичные, легко рвутся. Пластины фторфлогопита после 100 ч выдержки при 1000°C приобрели с поверхности легкий матовый оттенок. С повышением температуры и увеличением времени прокаливания плотность помутнения увеличивается. Наблюдаемая прямая связь плотности помутнения с изменениями массы образцов при отсутствии вспучивания свидетельствует о том, что при температуре 1000°C и выше помутнение обусловлено главным образом постепенным термическим разложением слюды, а не увеличением площади локализованных газовых включений, как считает М.С. Лейзерзон [17].

При одном и том же объеме образца скорость термического разложения больше у тонких пластин, обладающих большей поверхностью, однако процесс разложения нельзя рассматривать как чисто поверхностный. Если вычислить потери за одно и то же время, приходящиеся на единицу поверхности прокаливаемых пластин, то они окажутся больше у толстых пластин (см. табл. 7), имеющих при том же объеме меньшую поверхность. Это доказывает, что процесс разложения охватывает и внутренние слои слюды, хотя в меньшей степени, чем поверхность.

Величина потерь массы при прокаливании зависит от дефектности пластин, например глубины краевых расслоений. Фторфлогопит толщиной 20 мкм штампуются практически без расслоений; для него величина потерь массы не зависит от размеров пластин. При прокаливании слюды толщиной 300 мкм, в которой краевые расслоения проникают на глубину 1 — 2 мм, относительные потери массы больше у образцов, имеющих большую суммарную площадь расслоений, т.е. у образцов $10 \times 10\text{ мм}$.

Процесс разложения фторфлогопита может быть интерпретирован как термическая диссоциация его структуры. Действительно, если значения скорости изменения массы фторфлогопита $V = \Delta m/S$ в первые часы прокаливания при разных температурах выразить графически в зависимости от температуры прокаливания, то полученная кривая (1) будет иметь вид, изображенный на рис. 34. Точки, лежащие на этой кривой, представленные в координатах $\lg V$ и T^{-1} , вполне удовлетворительно укладываются на прямую линию (2). Это является признаком того,

Зависимость относительных потерь массы пластин фторфлогопита ($\Delta m/S$) от времени прокаливании

Вре- мя, ч	$\Delta m/S, 10^{-3} \text{ мг/мм}^2$																		
	1				2				3				4				5		
	Температура, °С																		
	950	1000	1100	1200	950	1000	1100	1200	950	1000	1100	1200	950	1000	1100	1200	1000	1100	1200
4		0,56	5,6	3,3		0,56	5,05	27,4		1,12	17,3	75		12,6	48	126	8,4	33,5	126
8		1,12	8,9	57,5		1,12	8,1	52		2,24	26,9	107		14,7	72	164	8,4	50	164
12		1,40	12,1	73,5		1,12	11,2	69,5		3,36	35,0	127		16,8	84	206	12,6	63	197
16		1,68	14,8	8,6		1,40	14	81	0,56	4,48	41	143		21	96	235	16,8	72	217
20	0,28	2,24	17,3	97	0,28	1,68	1,65	93	1,12	5,6	47	158		25,2	105	260	23,1	74	235
30	0,56	3,36	23,0	121	0,28	2,52	21,8	120	1,68	7,82	58	182		33,5	126	315	29,4	88	269
40	0,84	4,20	27,5	134	0,56	3,64	27,2	132	2,24	10,1	69	202	4,20	40	143	361	35,7	98	303
50	1,12	5,25	31,7	144	0,84	4,48	31,4	138	2,80	12,3	76	220	8,4	46,2	156	408	44,1	105	332
60	1,40	6,5	38,5	151	1,12	5,3	35,8	152	3,36	15,7	84	238	7,4	51	168	445	45	116	357
70	1,40	7,3	38,7	156	1,40	6,2	39,2	156	3,92	16,8	91	257	12,6	59	178	479	56	122	382
80	1,68	8,7	42,0	161	1,68	7,0	41,4	162	4,48	20	97	275	16,8	67	193	517	59	130	403
90	1,96	9,5	45,3	164	1,95	8,1	44,8	165	5,1	22,4	102	292	16,8	80	202	550	67	138	427
100	2,24	10,7	48,2	169	2,24	8,9	49	168	5,5	25,8	108	310	21	88	218	578	76	147	450

1 — 5 — размеры пластин (в мм): 1 — 10x10x0,02; 2 — 30x40x0,02; 3 — 10x10x0,08; 4 — 10x10x0,3; 5 — 30x30x0,3.

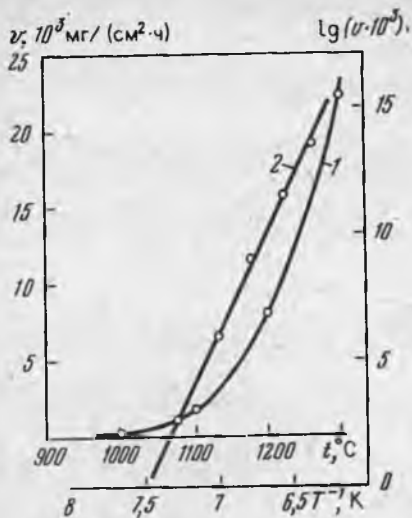


Рис. 34. Зависимости скорости разложения v фторфлогопита от температуры прокаливания

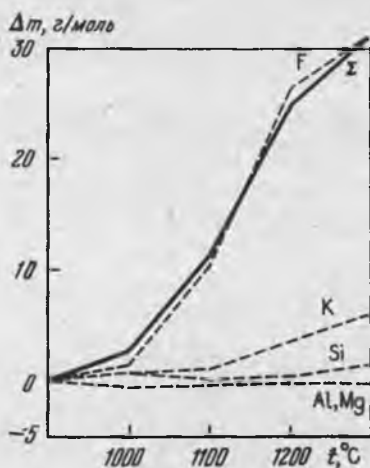


Рис. 35. Суммарные (Σ) и по элементам потери массы Δm фторфлогопита после выдержки при разных температурах в течение 100 ч

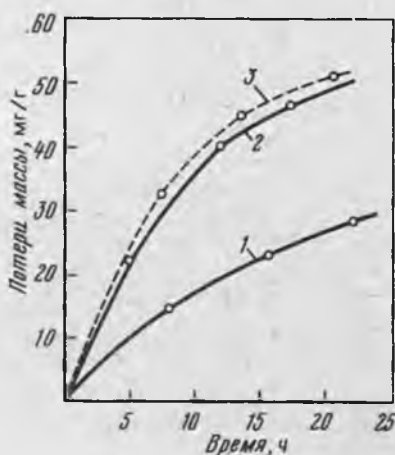


Рис. 36. Зависимость потерь массы фторфлогопита (частицы 0,5 — 2 мм) от времени выдержки при 1100 °С:

1 — на воздухе; 2 — в парах воды; 3 — в вакууме

что кривая 1 может быть представлена уравнением $V = A \exp(-U/RT)$, которым описывается термическая диссоциация кристаллической решетки. В этом уравнении: U — теплота испарения, R — универсальная газовая постоянная, A — коэффициент размерности.

Процесс термической диссоциации должен заключаться прежде всего в удалении из структуры наименее прочно связанных частиц. Энергией связи этих частиц в структуре слюды, по-видимому, и будет главным образом определяться величина U в приведенном уравнении, особенно в начале прокаливания. По тангенсу угла наклона прямой 2 на рис. 34 можно найти численное значение U :

$$U = \frac{1,9867 \tau}{T_2 - T_1} (\ln V_1 - \ln V_2) = 230 \text{ кДж/моль.}$$

Если по результатам химических анализов и значениям потерь массы образцов ($\Delta m/m$) вычислить изменения массы каждого из составляющих слюду компонентов (рис. 35), то окажется, что интегральные потери массы наиболее коррелируют с потерями фтора. Соотношение между величинами Δm для F, Si и K при температурах 1100 – 1300 °С (с учетом возможных погрешностей химического анализа и потерь массы) таковы, что они не укладываются в представление о выходе фтора главным образом в виде электрически нейтральных соединений, например, SiF₄ или KF.

Фактические потери фтора в 2 – 3 раза больше. Приведенные данные показывают, что в структуре фторфлогопита наименее прочно связан фтор.

Фазовый рентгеновский анализ фторфлогопита, выдержанного при 1100, 1200, 1300 °С (табл. 8), показывает, что разложение слюды при

Таблица 8

Результаты рентгеновского анализа прокаленных образцов фторфлогопита *

Не прокаленный		1100 °С (72 ч)		1200 °С (100 ч)		1300 °С (68 ч)	
I/I_0	$d/n, 10^{-10} \text{ м}$	I/I_0	$d/n, 10^{-10} \text{ м}$	I/I_0	$d/n, 10^{-10} \text{ м}$	I/I_0	$d/n, 10^{-10} \text{ м}$
2	3,90	1	3,819	6	3,819	1	3,81
4	3,68	1	3,607	1	3,583	7	3,50
4	3,40	2	3,411	3	3,398	7	3,35
10	3,27	6	3,267	8	3,216	6	3,21
4	3,08	4	3,082	1	3,069	1	3,01
5	2,90	4	2,871	1	2,887	3	2,83
3	2,81	3	2,719	6	2,725	8	2,77
8	2,62	8	2,578	9	2,482	5	2,54
5	2,41	6	2,473	9	2,422	10	2,44
3	2,25	5	2,234	5	2,230	5	2,289
6	2,17	6	2,131	3	2,136	4	2,18
9	1,98	5	1,968	3	1,905	3	1,95
2	1,73	9	1,727	10	1,729	2	1,92
9	1,650	8	1,650	5	1,655	7	1,76
3	1,572	10	1,519	4	1,621	8	1,75
10	1,529	3	1,484	6	1,483	5	1,66
9	1,351	3	1,464	9	1,465	6	1,628
5	1,325	3	1,381	5	1,382	4	1,51
4	1,301	7	1,341	8	1,335	9	1,488
3	1,209	2	1,317	5	1,248	5	1,467
4	1,125	1	1,300	3	1,162	2	1,398
3	1,079			4	1,094	3	1,348
3	1,053			9	1,031		
6	0,988			6	1,017		

*Анализ проведен методом Дебая в камере диаметром 57,3 мм при использовании Си-Fe-излучения.

этих температурах сопровождается образованием кристаллических соединений, главным образом микроклина (рефлексы 3,81; 3,21; 2,54; 1,76; 1,488), лейцита (рефлексы 1,628; 1,51; 1,488; 1,467) и форстерита (рефлексы 2,77; 2,44; 1,92; 1,75; 1,488; 1,398; 1,348), а также возможно чисто фтористых минералов гумитовой группы с общей формулой $MgF_2 \cdot nMg_2SiO_4$.

По сравнению с воздухом скорость испарения слюды в вакууме и во влажной среде возрастает приблизительно в 1,5 раза (рис. 36). Несколько снижается и предел температурной устойчивости фторфлогопита. За первые 20 ч прокаливания при 950 °С в вакууме потери массы пластин размером 10x10x0,08 мм составили около 0,2%, однако при дальнейшей выдержке они практически не изменились. Возможно, что они в основном были обусловлены не процессом разложения кристаллов в целом, а лишь местами с дефектами, например небольшими краевыми расслоениями, газовыми включениями, трещинами и т.д.

Таким образом, фторфлогопит в пластинах может быть рекомендован для длительного применения при температурах до 900 — 950 °С. Возможность его использования для работы при больших температурах будет зависеть от конкретных требований, предъявляемых к нему различными областями техники, в частности от длительности его пребывания при высокой температуре, допустимого количества продуктов испарения, окружающей среды, требуемой механической прочности и т.д.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В связи с тем что фторфлогопит применяется в качестве нагревостойкого диэлектрика, удельное сопротивление ρ и диэлектрические потери $\text{tg } \delta$ были определены в широком интервале температур. Измерения проводили на пластинках слюды размером от 8x8 до 20x20 мм, толщиной 60 — 100 мкм с серебряными и платиновыми электродами, нанесенными вжиганием пасты. Температурная зависимость $\text{tg } \delta$ определялась на частотах 1 кГц и 1 МГц на приборе ИП-3М с помощью специальной приставки [21].

Диэлектрические потери фторфлогопита на частоте 1 кГц при 20 °С составили $2 \cdot 10^{-4}$, а при 400 °С — $40 \cdot 10^{-4}$. Диэлектрические потери на частоте 1 МГц при 20 °С составили $1,9 \cdot 10^{-4}$, при 400 °С — $5,7 \cdot 10^{-4}$, при 800 °С — $20 \cdot 10^{-4}$.

Удельное сопротивление ρ (в Ом.м) на частоте 1 кГц при различных температурах (в °С) составило: 20 ° — $2 \cdot 10^{17}$, 350 ° — $3 \cdot 10^{15}$, 800 ° — $1 \cdot 10^{11}$, 1200 ° — $1,3 \cdot 10^9$.

Диэлектрическая проницаемость ϵ на частоте 1 кГц при 20 °С равняется 6,2, с ростом температуры до 500 °С ϵ уменьшается до 5,9. На частоте 1 МГц значения ϵ в пределах погрешности измерений те же самые.

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ

Установка по определению теплопроводности включала вакуумную камеру с фоновым нагревателем сопротивления, системы обеспечения вакуума, системы наполнения камеры газом и контроль-измерительного пульта [9]. Измерительная ячейка представляла собой два молибденовых коаксиально расположенных цилиндра, между которыми помещался расплав, и расположенный по оси основной нагреватель; на разной высоте ячейки внутри и снаружи устанавливались шесть контрольных термопар и две измерительные для измерения перепада температуры на слое расплава. Ячейка подвешивалась в вакуумной камере внутри фонового нагревателя. Расплав, целиком занимающий ячейку, получали трех-четырёхкратным наплавлением порошка фторфлогопита. Через основной нагреватель пропускали ток.

Коэффициент теплопроводности λ^* рассчитывался по формуле

$$\lambda^* = \frac{Q \ln \frac{r_1}{r_2}}{2\pi e l (\theta_1 - \theta_2)},$$

где Q — мощность, выделяемая нагревателем на рабочем участке; l — толщина слоя расплава; θ_1 и θ_2 — температуры поверхностей цилиндров.

В рабочую формулу вводились поправки в виде

$$\lambda = \lambda^* \left(1 + \sum_{i=1}^n \varphi_i\right),$$

учитывающие отклонения реальной схемы измерения от идеальной.

Для температур ниже точки плавления исследована теплопроводность поликристаллической массы слюды с включениями, как показал минералогический анализ, форстерита, лейцита и небольшого количества стекол.

Удельная плотность исследованных образцов $2,63 \cdot 10^3$ кг/м³, т.е. пористость поликристаллической массы составляет 10%. Размер кристаллов в среднем $0,5 \times 0,5$ мм, преимущественная ориентация — ось c вдоль оси цилиндрической ячейки.

Скачок теплопроводности при фазовом переходе $\lambda_{ж}/\lambda_{тв} = 1,57$ связан в основном с исчезновением в расплаве микродефектов: межкристаллитных областей, пор, аморфных включений (рис. 37).

Рост теплопроводности расплава с температурой свидетельствует о значительном вкладе в механизм теплопроводности излучения.

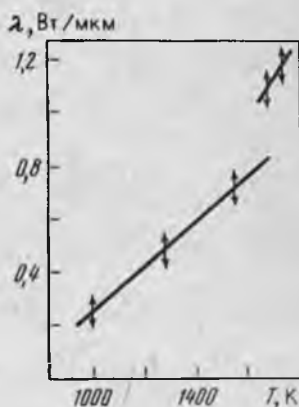


Рис. 37. Зависимость эффективной теплопроводности λ фторфлогопита от температуры (стрелками обозначены величины случайных погрешностей) [9]

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Значение оптических характеристик искусственной слюды имеет большое значение при использовании кристаллов фторфлогопита в специальных оптических устройствах, термо- и вибростойких светофильтрах, фотосопротивлениях, фотоумножителях и т.п. Кристаллы фторфлогопита бесцветны и прозрачны в широком интервале длин волн. Измерение прозрачности фторфлогопита и для сравнения природной слюды производилось на спектрофотометре в неполяризованном свете в интервале длин волн от 220 до 1100 нм (рис. 38, 39). Для измерений отбирались чистые пластинки слюды толщиной примерно 50 мкм.

В ультрафиолетовой области спектра около $\lambda = 310$ нм в мусковите обнаруживается максимум поглощения, вероятно, вызванный наличием в решетке мусковита трехвалентного железа. Прозрачность фторфлогопита остается высокой и неизменной в интервале длин волн от 1100 до 300 нм. Начиная с λ около 300 нм, кривая спектрального поглощения слабо поднимается вверх в коротковолновой части. Из приведенных данных следует, что фторфлогопит прозрачнее для ультрафиолетовых лучей, чем природная слюда. У мусковита при λ 2,9 мкм наблюдается максимум поглощения. Образец чистого мусковита толщиной 80 мкм без всяких включений поглощает 84 % света. Фторфлогопит максимума поглощения не имеет. При λ 0,7 мкм пластинка толщиной 117 мкм пропускает практически 100 % света. При λ от 1 до 1,5 мкм появляется поглощение величина которого зависит от толщины пластинки и чистоты кристалла. В интервале длин волн 4 — 5 мкм поглощение увеличивается плавно, затем — скачком. Максимум поглощения в инфракрасной области ($\lambda = 2,9$ мкм) у мусковита объясняется наличием в его структуре гидроксила.

Для большей наглядности основные физические свойства фторфлогопита, флогопита и мусковита приведены в сравнительной табл. 9.

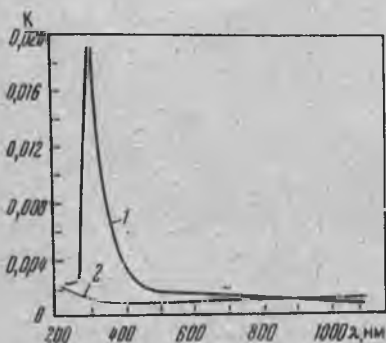


Рис. 38. Зависимость коэффициента поглощения света K от длины волны λ мусковита (1) и фторфлогопита (2) [17].

K рассчитан на 1 мкм

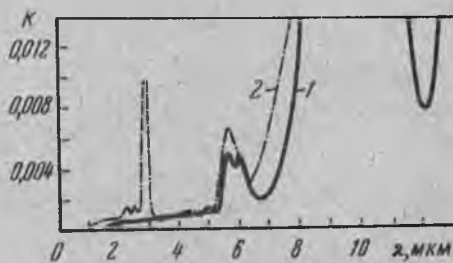


Рис. 39. Зависимость поглощения света в инфракрасной области спектра от длины волны фторфлогопита (1), мусковита (2) [17].

ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ФТОРФЛОГОПИТА

ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ФТОРФЛОГОПИТА

Для создания электротехнического оборудования, способного длительно (до 25000 ч) и надежно работать в экстремальных условиях при температурах до 900 °С, необходимы различные электроизоляционные материалы высокой нагревостойкости. Использование этих материалов при температурах, соответствующих их допустимой рабочей температуре, создает возможность значительного снижения массы и размеров электротехнического оборудования при сохранении его мощности или соответствующего повышению мощности при неизменных габаритах. Применение электроизоляционных материалов высокой нагревостойкости устраняет также необходимость в дополнительных теплоотводящих устройствах или специальном принудительном охлаждении электротехнического оборудования. Это особенно важно для различного рода передовых электротехнических устройств и энергетических установок, применяющихся в авиации.

Использование высоконагревостойких электроизоляционных материалов при температуре более низкой, чем максимально допустимая, значительно повышает надежность и ресурс безотказной работы электротехнического оборудования. Эти материалы можно использовать в случаях, когда определяющим фактором является высокая температура окружающей среды: горячие цеха металлургической промышленности, где работают грузоподъемные электромагниты; перекачка расплавленных металлов электромагнитными насосами; условия работы мощной электровально-аппаратуры.

Одни из наиболее важных видов электроизоляционных материалов — слюдосодержащие материалы, несущие основную электрическую нагрузку: гибкие листовые и ленточные, формовочные и прокладочные.

До появления синтетической слюды фторфлогопита получить электроизоляционные слюдосодержащие материалы с рабочей температурой выше 600 °С не представлялось возможным, так как известные природные слюды мусковит и флогопит при температурах более 600 °С вспучиваются, дегидратируются и разлагаются с образованием окислов кремния, алюминия и др. Для электрических машин и аппаратов напряжением 3 — 6 кВ с рабочей температурой 600 °С применение природных слюд тем более несостоятельно, так как у этих слюд наблюдается значительный рост диэлектрических потерь при частоте 50 Гц и температурах 200 — 300 °С. Как показали исследования электрических и термических свойств, именно синтетическая слюда фторфлогопит способна послужить основой для создания электроизоляционных материалов, длительно работающих при температурах до 900 °С в разных газовых средах. Чтобы получить из фторфлогопита электроизоляционные материалы больших размеров и различной толщины, необходимые для создания систем изоляции, потребовались связующие составы.

Сравнительная характеристика свойств фторфлогопита и природных слюд

Свойства	Температура, °С	Фторфлогопит	Природные слюды	
			флогопит	мушкет
Плотность, кг/м ³	20	$(2,87 - 2,90) \cdot 10^3$	$(2,70 - 2,85) \cdot 10^3$	$(2,76 - 3,10) \cdot 10^3$
Твердость по твердометру ПМТ-3, ГПа	20	1,18 - 1,37	—	1,00 - 1,05
Удельная работа расщепления, Дж/м ²	20	0,93	—	0,512
Модуль упругости, ГПа	20	$(1,57 - 1,77) \cdot 10^2$	$(1,37 - 1,67) \cdot 10^2$	$(1,47 - 1,72) \cdot 10^2$
Гигроскопичность, %	20	0,05	0,1 - 0,77	0,02 - 0,65
Температурная устойчивость, °С	—	950 (длительно) 1000 (до 1 ч) 1100 (до 10 мин)	200 - 600	
Коэффициент термического расширения вдоль спайности перпендикулярно к спайности	20	$(8 - 12) \cdot 10^{-6}$ $19,3 \cdot 10^{-6}$	$(13 - 14) \cdot 10^{-6}$	$(9 - 12) \cdot 10^{-6}$
Газоотделение, усл. ед.	450	5		25
Удельное объемное сопротивление, Ом·м	20	$8 \cdot 10^{17} - 8 \cdot 10^{16}$	$5 \cdot 10^{15} - 1 \cdot 10^{16}$	$1,10^{16} - 5 \cdot 10^{17}$
	500	$5 \cdot 10^{14} - 5 \cdot 10^{-15}$	$2 \cdot 10^{11} - 1 \cdot 10^{12}$	$3 \cdot 10^{12} - 4 \cdot 10^{12}$
	700	$2,5 \cdot 10^{13}$	$2 \cdot 10^{10} - 3 \cdot 10^{11}$	—
Удельное поверхностное сопротивление при влажности 60 %, Ом	20	$1,3 \cdot 10^{13} - 5 \cdot 10^{14}$	$10^{10} - 2 \cdot 10^{11}$	$10^{11} - 1,5 \cdot 10^{12}$
Тангенс угла диэлектрических потерь на частоте 1 кГц	20	$(0,5 - 3) \cdot 10^{-4}$	$(8 - 320) \cdot 10^{-4}$	$(1 - 18) \cdot 10^{-4}$

Свойства	Температура, °С
1 кГц 1 МГц	500 20 500
Диэлектрическая проницаемость	20
Пробивные напряжения в резко неоднородном поле, кВ	—
при толщине $3,0 \cdot 10^{-5}$ м	—
" " $5,0 \cdot 10^{-5}$ м	—
Штампуемость, прочность, механическая обработка	
Оптическая прозрачность	

Фторфлогопит	Природные слюды	
	флогопит	мусковит
$(10 - 90) \cdot 10^{-4}$ $(0,9 - 2,5) \cdot 10^{-4}$ $(6 - 15) \cdot 10^{-4}$ 5,95 - 6,10	$(4 - 50) \cdot 10^{-4}$ 5 - 7	$(1 - 9) \cdot 10^{-4}$ $32 \cdot 10^{-4}$ 6 - 8
4,0 - 4,5 6 - 7,0	3,5 - 4,0 4,5 - 6	4,0 4,5 - 5
Лучше, чем у природной		
Прозрачная в диапазоне длин волн $(1,8 - 50,0) \cdot 10^{-7}$ м	Обычно разноокрашена, прозрачна в видимой части спектра, сильное поглощение при $28 \cdot 10^{-7}$ м	

Использование известных наиболее нагревостойких неорганических и элементоорганических связующих не привело к получению электроизоляционных материалов с желаемым комплексом технологических и электрофизических свойств. Так, попытка использовать лучшие кремнийорганические связующие для получения фторфлогопитовых миканитов не удалась из-за деструкции связующего при 250 — 300 °С. Применение известных неорганических связующих позволило получить фторфлогопитовый миканит, но вследствие высокой полярности связующих электрические свойства материала оказались низкими уже при 200 °С. Электрические свойства фторфлогопитового миканита, полученного на стеклах с температурой размягчения ниже 700 °С, резко падают с повышением температуры; свойства миканита на стекле с температурой размягчения выше 700 °С достаточно высоки, однако получение таких материалов, гибких в исходном состоянии, технологически невозможно, а технология получения формовочных и прокладочных фторфлогопитовых материалов трудоемка, сложна и требует специального высокотемпературного технологического оборудования.

Для решения поставленной задачи по созданию фторфлогопитовых электроизоляционных материалов, способных длительно работать при температурах выше 600 °С, было предложено осуществить реакцию химического взаимодействия неорганических связующих с фторфлогопитом в твердой фазе. Систематическими исследованиями установлено, что при определенных условиях фосфатные связующие реагируют с фторфлогопитом, образуя при этом новые фазы. Основная кристаллическая решетка фторфлогопита остается неизменной. Совокупность данных о возникновении новой фазы в композиции алюмофосфатное связующее — фторфлогопит и отсутствии новой фазы в композиции алюмофосфат — кварц позволила предположить наличие химического взаимодействия между алюмофосфатом и фторфлогопитом.

Результаты исследования композиций фторфлогопитовых материалов с кремнийорганическим связующим показали, что при определенных условиях под воздействием высоких температур органическая часть связующего удаляется, продукты деструкции полимера представляют собой аморфный кремнезем и, хотя новые фазы не обнаружены, в целом композиция является термически устойчивым чисто неорганическим материалом. Создание таких композиций возможно лишь при использовании слюдопластовых фторфлогопитовых бумаг или порошкообразного фторфлогопита, где мелкопластинчатая структура позволяет удалять летучие продукты деструкции полимеров и получать нагревостойкие материалы.

На основе упомянутых выше научных принципов разработана технология получения ряда электроизоляционных материалов, способных длительно работать при температурах выше 600 °С. При этом используются все виды фторфлогопита: щипаный — для создания гибких, формовочных и прокладочных миканитов; скрап (первичный и вторичный) — для получения слюдопластовых бумаг и на их основе гибких листовых и ленточных, а также формовочных и прокладочных листовых материалов; порошкообразный — для создания пропиточных составов и новомикалексов.

Ниже рассмотрены основные пути создания и свойства фторфлогопитовых электроизоляционных материалов высокой нагревостойкости.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФТОРФЛОГОПИТА СО СВЯЗУЮЩИМИ

Поиск электроизоляционных материалов, способных длительно сохранять электрические и механические свойства при высоких температурах, неизбежно сталкивается с необходимостью исследований фазовых превращений, протекающих в них под влиянием высоких температур. При этом изменение структуры материала в сторону разупорядочения или аморфизации является важным фактором, указывающим на нестабильность свойств, в том числе и на недостаточную термостойкость материала при данном уровне тепловых воздействий. Наоборот, устойчивость структуры, совершенствование ее в области ближнего или дальнего порядка, появление новой кристаллической фазы, наряду с существовавшей до тепловых воздействий, свидетельствуют о способности материала длительно работать в условиях высоких температур.

Рентгеновским методом исследованы структурные изменения, происходящие при нагревании в электроизоляционных материалах, полученных на основе фторфлогопита (ФФ) и алюмофосфатного связующего А-14 (молярное отношение P_2O_5/Al_2O_3 в связующем равно 3,3; массовое отношение ФФ/А-14 90/10), в том числе в миканите НМ-2, в котором ФФ применен в виде щипаной слюды, и в слюдопласте СПА, в котором наполнителем является слюдопластовая бумага, изготовленная из ФФ. Для сравнения и выяснения характера превращений аналогично исследованы образцы чистого ФФ, слюдопласта СПФ, полученного из слюдопластовой фторфлогопитовой бумаги и ортофосфорной кислоты, связующего А-14, сплюдопластовой бумаги (СБ), композиции кварца и связующего А-14, порошка кварца.

Аналогичные исследования проведены на материале СФК, полученном на основе фторфлогопитовой слюдопластовой бумаги и кремнийорганического связующего, а также исходных: слюдопластовой бумаге и полиалюмодиметилфенилсилоксане (полимере "К"). Термическая устойчивость большинства из названных материалов после температурной обработки исследована также методами дифференциально-термического (ДТА) и термогравиметрического (ТГА) анализов. Для исследования химического состава материалов использовали элементный анализ. При исследовании начальной зоны температурной деструкции и состава газовой фазы, образующейся при этом, использовали масс-спектрометрический метод. Для более полного исследования физико-химических свойств материалов и их компонентов привлечена также инфракрасная спектроскопия (ИКС). Рентгенограммы образцов в виде тонких порошков или пластинок снимали на дифрактометре УРС-50И (фильтрованное CuK_{α} = = излучение). Перед каждой съемкой интенсивность рентгеновского луча корректировали по максимальному пику α -кварца.

Термическую устойчивость материалов изучали на дериватографе

ОД-102 (фирма МОМ, ВНР). Образцы (навеска около 0,1 г) нагревали в воздушной среде до 1000 °С со средней скоростью 5 °С/мин; эталон — прокаленный оксид алюминия.

Для определения элементного состава полимер "К" термически обрабатывали в фарфоровых чашках, а слюдопласт СФК — между металлическими плитами.

Для определения масс-спектров эффузионные ячейки были выполнены из оксида алюминия и армированы молибденом. Нагрев ячеек осуществляли электронной бомбардировкой, температуру контролировали термомпарой класса ПП-1.

ИК-спектры определяли на спектрометре UR-20 с призмами KBr, NaCl, LiF в диапазоне 400 — 3800 см⁻¹. Подготовка образцов. Исходное состояние образцов каждого из материалов нормировали предварительной тепловой обработкой при 200 °С в течение 10 ч. Температурную обработку образцов при исследовании проводили при 600 °С в течение 120 ч, а при 800 и 1000 °С — 3 ч.

Сравнением рентгенограмм образцов НМ-2, СПА, СПФ, ФФ, СБ в исходном состоянии (рис. 40, а — г и 41, а) выявлено, что все они по положению и интенсивности рефлексов одинаковы и отображают структуру ФФ. После термообработки при 800 °С для НМ-2 и 600 °С для СПА на рентгенограммах наблюдаются новые рефлексы — 0,408, 0,158 и 0,137 нм. С повышением уровня термообработки интенсивности новых рефлексов и рефлексов, свойственных ФФ, возрастают. Рефлексы, присущие связующему А-14 (см. рис. 41), на рентгенограммах НМ-2 и СПА отсутствуют. Более высокий (800 °С) уровень тепловой обработки, после которой наблюдается новая фаза у НМ-2 (для СПА — 600 °С), может быть объяснен меньшей величиной активной поверхности частиц слюды в НМ-2.

Ранее установили, что после нагревания композиции на основе корунда и алюмофосфата А-14 при 600 °С в течение 3 ч на рентгенограмме материала появляется новый рефлекс 0,408 нм, а рефлексы, относящиеся к корунду, остаются неизменными. Происхождение этой линии было связано с возможным образованием сплава между кристаллами корунда и алюмофосфатом. Вероятно, также можно объяснить появление новых линий на рентгенограммах композиций НМ-2 и СПА.

На рентгенограммах образцов СПФ, прошедших тепловую обработку при 600 °С, кроме рефлексов, присущих ФФ, наблюдаются новые линии 0,430 и 0,245 нм, не совпадающие с отражениями, появляющимися на рентгенограммах СПА при аналогичных воздействиях. Это несоответствие можно объяснить иной структурой образующихся сплавов.

На рис. 41 приведены рентгенограммы образцов прошедшей тепловую обработку при 600 °С композиции из кварцевого порошка (наполнитель, не содержащий Al₂O₃) и связующего А-14, рентгенограммы связующего А-14 и порошка кварца. В композиции на основе кварца после нагревания при 600 °С признаки появления новой фазы (как это отмечено для НМ-2, СПА и СПФ) отсутствуют: отражения на рентгенограмме композиции являются суммой рефлексов, присущих кварцу и связующему А-14.

Совокупность данных о возникновении новой фазы в композициях на

$I, \text{отн. ед.}$

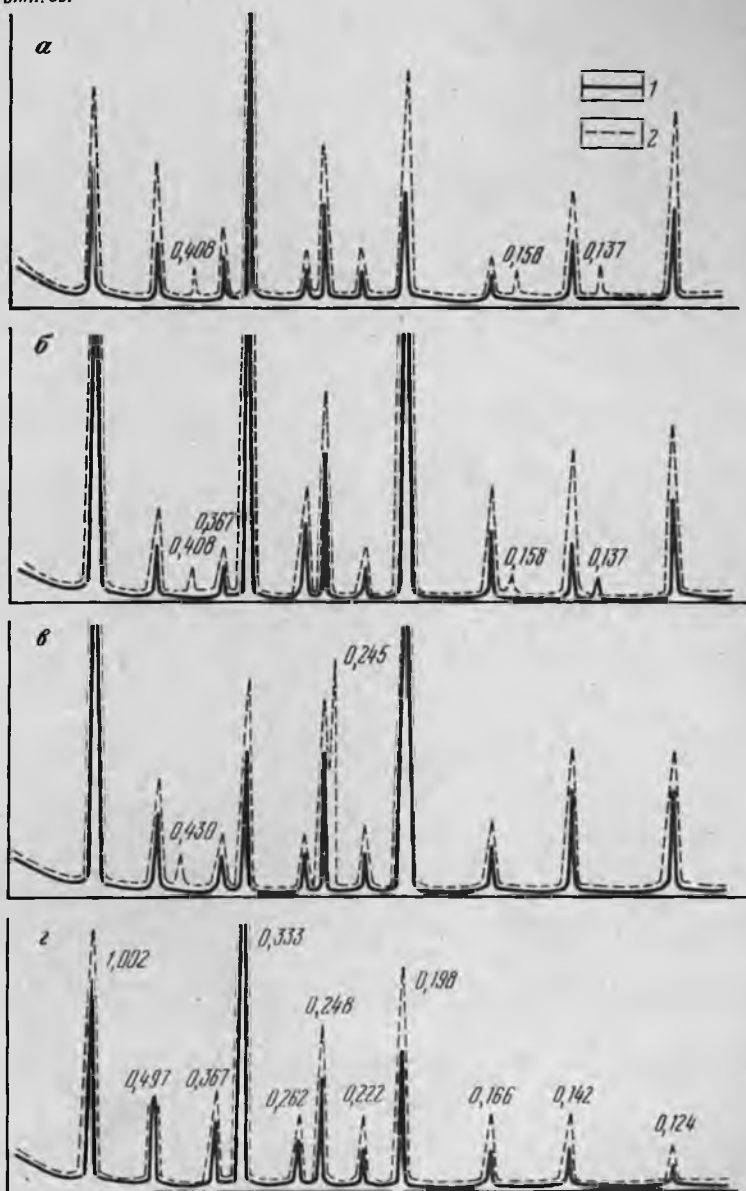


Рис. 40. Рентгенограммы композиций на основе фторфлогопита:

а — новомиканит НМ-2; б — слюдопласт СПА; в — слюдопласт СПФ; г — фторфлогопит. 1 — исходное состояние; 2 — после термообработки при 800 °С (в случае б при 600 °С). Цифры у пиков — межплоскостные расстояния (в нм)

I, отн. ед.

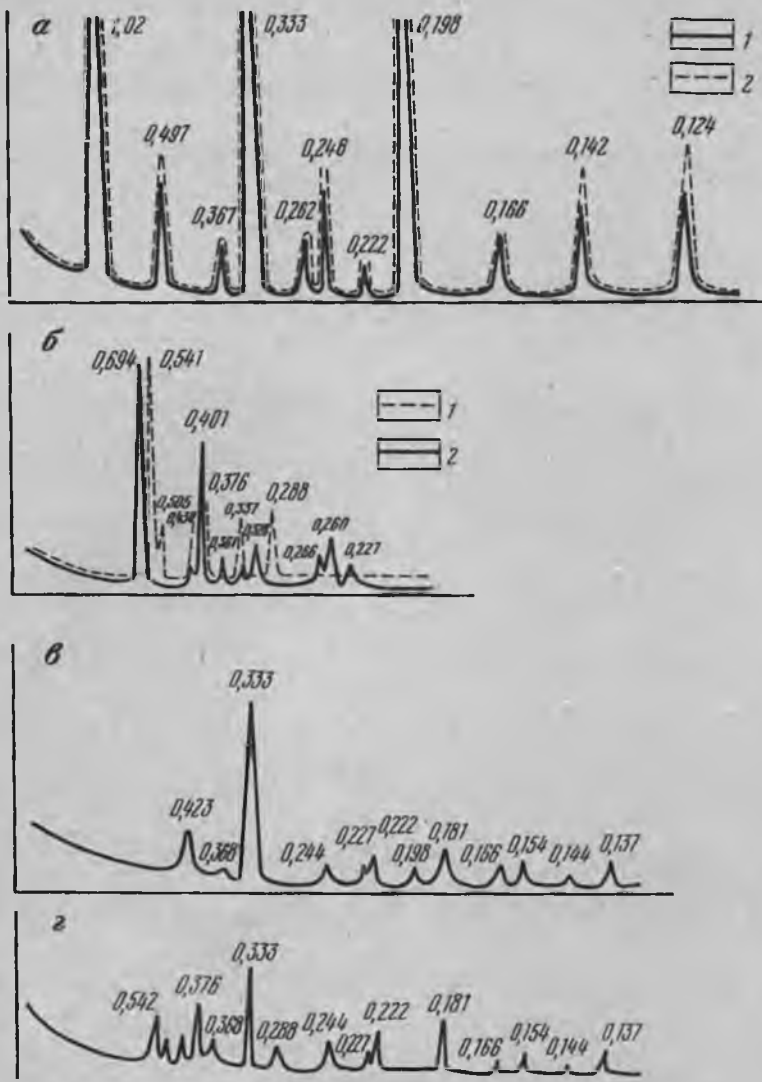


Рис. 41. Рентгенограммы отдельных компонентов и композиций на основе кварца:

а — слоупластовая бумага СБ (1 — исходное состояние, 2 — после термообработки при 800 °С); *б* — связующее А-14 (1 — исходное состояние, 2 — после термообработки при 600, 800 или 1000 °С); *в* — порошок кварца; *г* — композиция кварц + связующее А-14 после термообработки при 600 °С

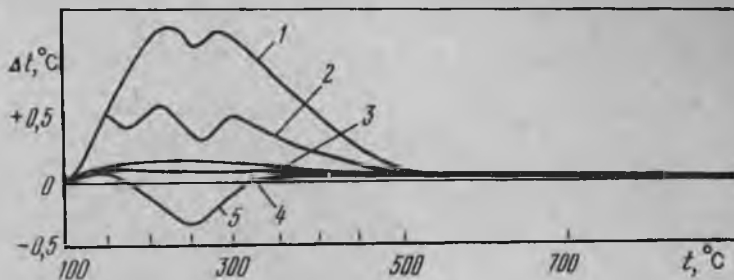


Рис. 42. Кривые ДТА материалов на основе фторфлогопита:

1, 2, 5 — соответственно миканит СПФ, НМ-2, СПА в исходном состоянии; 3 — СБ в исходном состоянии; 4 — СПФ, НМ-2, СПА после термообработки при 600 и 1000°C и ФФ в исходном состоянии.

основе фторфлогопита и корунда и отсутствие новой фазы в композициях на основе кварца позволяют предположить наличие химического взаимодействия между атомами Al, расположенными на поверхностях кристаллов корунда или ФФ, и фосфатным связующим. Результаты рентгеноструктурного анализа слюдопласта СФК и его компонентов показали, что полимер "К" после термообработки при 200 и 600 °С представляет собой аморфное вещество. Рентгенограммы фторфлогопитовой слюдопластовой бумаги и слюдопласта СФК характеризуются одними и теми же межплоскостными расстояниями, присущими фторфлогопиту. Термообработка слюдопласта при температурах 600 и 850 °С приводит к увеличению рефлексов без изменений межплоскостных расстояний, что свидетельствует о высокой термостабильности фторфлогопитового слюдопластового материала.

На кривых ДТА образцов НМ-2, СПА, СПФ в исходном состоянии наблюдается эндотермический эффект с минимумом в области 240–260 °С (рис. 42); на кривой НМ-2 — еще один эндотермический эффект с минимумом при 170 °С. Эти эффекты обусловлены удалением воды из материалов. На термограммах образцов, нагретых при 600–1000 °С, как и на термограммах исходных материалов ФФ и СБ, экстремумы отсутствуют. Наименьшие потери массы при нагревании образцов тех же материалов до 1000 °С наблюдаются у СБ, затем у СПА и СПФ. После термообработки образцов при 600 и 1000 °С потери массы резко уменьшаются, составляя ~ 0,01 % для СПА и 0,04 % — для СПФ (рис. 43); аналогичная картина наблюдается для НМ-2 (рис. 44).

Различие в уровнях термообработки в пределах 600–1000 °С не влияет на термическую устойчивость образцов, так как потери массы по данным ТГА практически одинаковы. Таким образом, показано, что тепловая обработка при 800–1000 °С смесей на основе фторфлогопита — слюдопласта СПА, миканита НМ-2 и слюдопласта СПФ сопровождается возникновением новой фазы. Фосфатные связующие не снижают термичес-

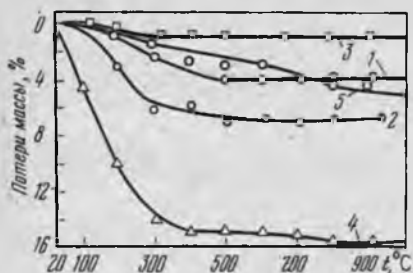


Рис. 43. Кривые ТГА некоторых материалов на основе фторфлогопита:

1, 2 — соответственно СБ и СПА в исходном состоянии; 3 — СПА после термообработки при 600 и 1000 °С; 4 — СПФ в исходном состоянии; 5 — СПФ после термообработки при 600 и 1000 °С

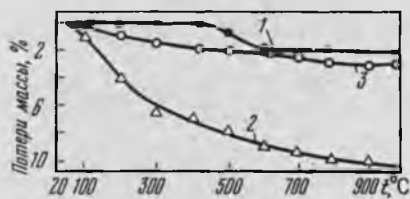


Рис. 44. Кривые ТГА фторфлогопита и новомиквинита:

1, 2 — соответственно ФФ и НМ-2 в исходном состоянии; 3 — НМ-2 после термообработки при 600 и 1000 °С

кой устойчивости фторфлогопитовых материалов. Результаты исследования термической устойчивости слюдопласта СФК и его компонентов приведены на рис. 45. Полимер "К" в свободном состоянии характеризуется экзотермическими эффектами при 590 и 685 °С, исчезающими после термообработки при 650 °С (12 ч), на кривой исходной слюдопластовой бумаги эффекты отсутствуют, на кривых слюдопласта СФК наблюдается экзотермический эффект при 605 °С, смещающийся после термообработки при 650 °С (12 ч) в область температуры 650 °С и исчезающий после термообработки при 650 °С (120 ч). Данные свидетельствуют об образовании термически устойчивого неорганического материала и хорошо согласуются с результатами химического анализа (табл. 10).

Полимер "К" после термообработки при 650 °С в течение 12 ч полностью потерял углерод, а слюдопластовый материал при тех же условиях потерял лишь 50 % углерода. Полная деструкция полимера в слюдо-

Таблица 10

Результаты химического анализа полимера "К" и слюдопласта СФК, проведенного после термообработки

Температура, °С	Время, ч	Химический состав, %						
		полимер "К"			СФК			
		С	Н	Si	С	Н	Si	F
Исходное состояние		44,94	5,22	27,19	7,09	0,91	20,72	4,88
650	12	—	0,36	46,59	3,70	0,72	21,29	5,22
650	120	—	0,16	46,67	—	0,30	22,14	5,83
850	3	—	—	46,81	—	—	22,47	7,25

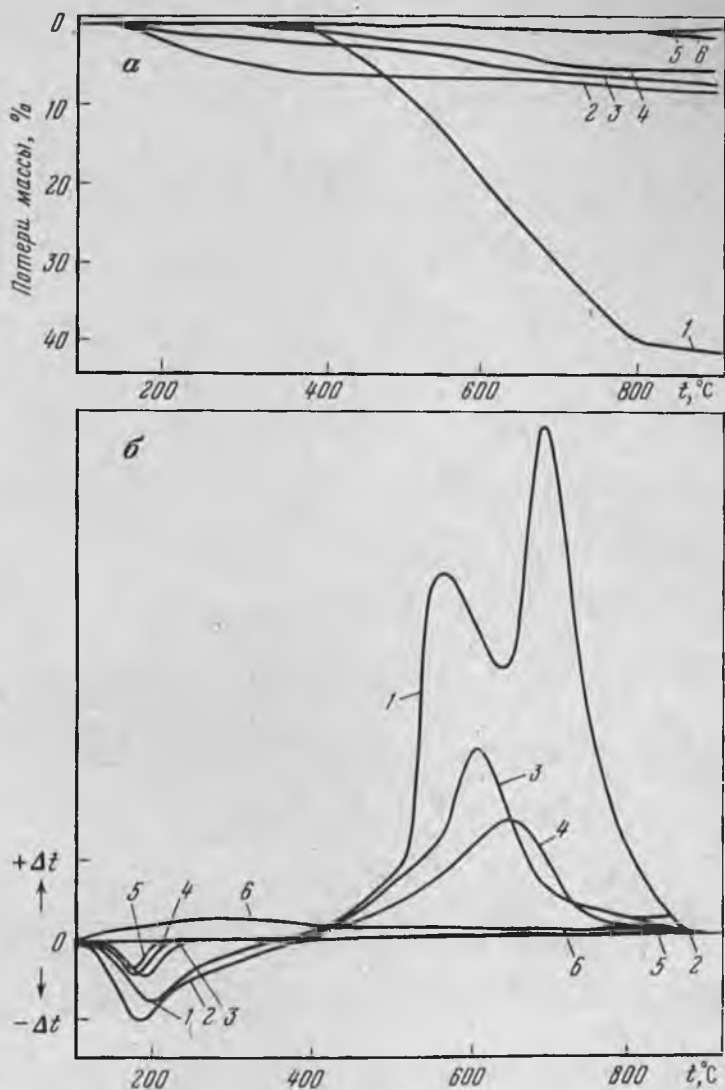


Рис. 45. Кривые ТГА (а) и ДТА (б) материала на основе фторфлогопита и его составляющих:

1 — полимер "К" в исходном состоянии; 2 — полимер "К" после термообработки при 200 °С (24 ч); 3, 4, 5 — слюдопласт СФК после термообработки соответственно при 200 °С (24 ч), 650 °С (12 ч), 650 °С (120 ч); 6 — фторфлогопитовая слюдопластовая бумага

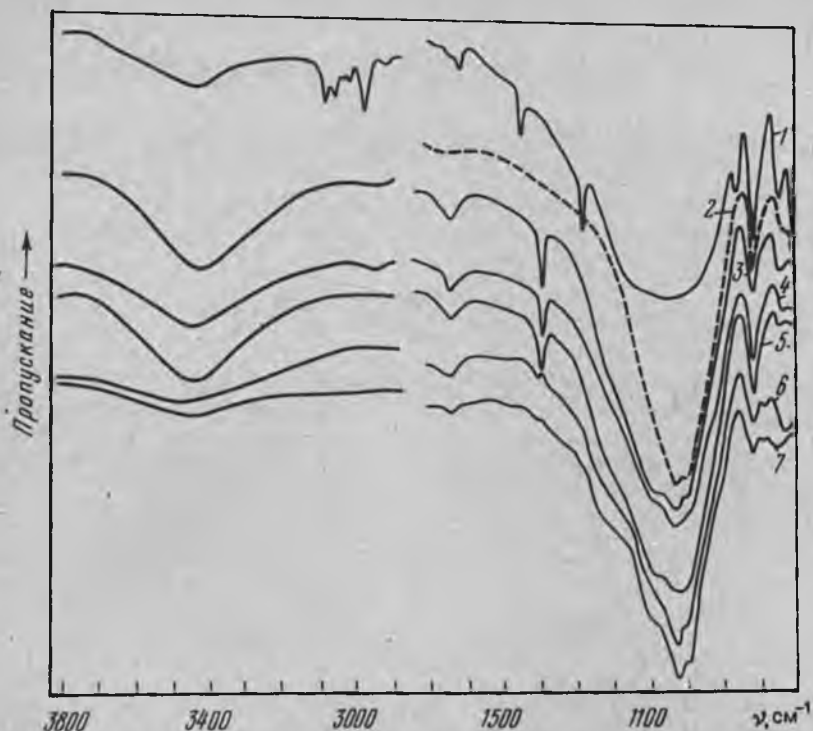


Рис. 46. Инфракрасные спектры материала на основе фторфлогопита и его составляющих:

1, 3 – 7 – слюдопласт СФК после термообработки: 1 – 200 ° (24 ч), 3 – 650 ° (12 ч), 4 – 800 ° (3 ч), 5, 6 – 7 – 850 ° (7 мин, 30 мин, 6 ч); 2 – фторфлогопитовая слюдопластовая бумага

пласте наблюдается после длительной термической обработки при 650 °С и кратковременной при 850 °С. Химический состав слюдопластовой бумаги после термообработки не изменяется (Si – 20,2 %, F – 7,36 %).

ИК-спектр исходного слюдопласта СФК является суммарным составляющих: слюдопластовой фторфлогопитовой бумаги и полимера “К” и характеризуется полосами, присущими полиорганосилоксанам и слюдопластовой бумаге (рис. 46). Нагревание слюдопласта при 650 °С (12 ч) приводит к исчезновению полос 3100 – 2900, 1430, 1260, 790 и 700 см⁻¹, характерных для метильных и фенильных групп у атома кремния в полиорганосилоксанах. Полоса высокой интенсивности в области 1000 – 1100 см⁻¹, характерная для фторфлогопитовой слюдопластовой бумаги, сохраняет свое положение в спектре всех образцов, обработанных при температурах от 200 до 850 °С. Слабое поглощение в области 1630 см⁻¹ и широкие полосы с максимумом 3430 см⁻¹ определяются адсорбированными молекулами воды и несколько теряют интенсивность после термообработки слюдопласта при 800 – 850 °С. Таким образом, показано, что

термообработка слюдопласта приводит к образованию чисто неорганического материала, спектр которого характерен для фторфлогопитовой слюдопластовой бумаги.

Масс-спектрометрические исследования термической деструкции фторфлогопита и материалов на его основе: фторфлогопитовой слюдопластовой бумаги, миканитов на алюмофосфатном связующем, слюдопластов на фосфатных и кремнийорганических связующих, показали, что в масс-спектре паров всех исследованных образцов при температуре 400 °С наблюдались значительные по интенсивности ионные токи, соответствующие H_2O^+ , OH^- , O^{2-} , CO^+ , N_2^+ , которые образованы за счет ионизации паров H_2O , CO_2 и N_2 , адсорбированных на поверхности образцов.

При дальнейшем повышении температуры до 850 °С в масс-спектре паров слюды фторфлогопита и слюдопластовой бумаги из фторфлогопита наблюдался ионный ток, соответствующий K^+ ($m/c = 39$). Это указывает на начало процесса деструкции данных образцов. Повышение температуры до 900 – 950 °С приводило к появлению в масс-спектре ионов SiF_3^+ , SiF_2^+ , SiF_3^+ , SiF_4^+ , AlF_2^+ , AlF_3^+ , AlF_4^+ . Состав паровой фазы образцов фторфлогопита и фторфлогопитовой слюдопластовой бумаги был идентифицирован как KF , SiF_4 и AlF_3 .

В масс-спектре паров образцов электроизоляционных материалов, полученных на основе слюды фторфлогопита, слюдопластовой бумаги и различных связующих, обнаружены ионы K^+ , KF^+ , SiF_3^+ , SiF_2^+ , SiF_3^+ , SiF_4^+ , AlF_2^+ , AlF_3^+ , AlF_4^+ . Молекулярными предшественниками данных ионов являются KF , AlF_3 , SiF_4 , т.е. состав паров образцов № 3 – 12 (табл. 11) аналогичен составу паров образцов фторфлогопита и бумаги. Обращает на себя внимание отсутствие P_4O_{10} в паровой фазе образцов материалов на основе фторфлогопита и фосфатных связующих.

Из данных табл. 11 видно, что после обработки образцов 3, 6, 9 при 600 °С обнаружены две температурные области перехода в паровую фазу SiF_4 — низкотемпературная и высокотемпературная. Обработка данных образцов при температурах 900 или 1000 °С приводила к исчезновению низкотемпературной области перехода в пар SiF_4 . Результаты исследования показывают, что термическая деструкция образцов 3 – 6, 9, 10 происходит при более низких температурах, чем в случае фторфлогопита и слюдопластовой фторфлогопитовой бумаги. Таким образом, масс-спектрометрическим методом установлено, что фосфатные связующие, используемые для получения миканитов и слюдопластов, не оказывают влияния на состав паровой фазы; при нагревании происходит химическое взаимодействие между фторфлогопитом и фосфатными связующими; паровая фаза фторфлогопита, миканитов и слюдопластов, образующаяся в результате термической деструкции, соответствует KF , SiF_4 и AlF_3 .

Рассмотренные работы относятся к листовым фторфлогопитовым материалам. Рентгенофазовые и петрографические исследования проводились также на образцах пропиточного состава С-8, в которых взаимодействие фторфлогопита и кремнийорганического связующего (золи ортокремниевой кислоты) под воздействием высоких температур происходит в присутствии алунда [18]. Этими исследованиями установлено,

Состав паровой фазы и температуры деструкции материалов на основе фторфлогопита

Материал	Номер образца	Термообработка, °С	Начало деструкции, °С		
			SiF ₄	KF	AlF ₃
Миканит НМ	3	600	500 — 884	830	940
" "	4	900	884 — 1112		
" "	5	1000	850	780	920
" "			810	800	900
Слюдопласт СПА	6	600	650 — 845	850	1000
" "			884 — 1137		
" "	7	900	900	900	1000
" "	8	1000	900	850	980
Слюдопласт СПФ	9	600	500 — 850	850	900
" "			850 — 1100		
" "	10	900	770	750	850
" "	11	1000	900	900	1000
Слюдопласт СФК	12	600	830	830	995

что при повышении температуры обжига образцов связующего происходит увеличение показателя преломления от 1,445 до 1,488; образцы оптически изотропны и, по-видимому, представлены аморфной фазой.

При исследовании образцов фторфлогопита без связующего и со связующим никаких фазовых превращений при температуре до 900 °С не обнаружено; наблюдалось изменение строения чешуек фторфлогопита, разрушение агрегатов чешуек, в результате чего образец приобретал более однородную структуру. При температуре выше 900 °С фторфлогопит разрушался. Рентгенографические исследования образцов состава С-8 показали, что до 900 °С новые фазы в составе не образуются, при температуре выше 900 °С начинается образование кордиерита ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x5\text{SiO}_2$), и при 1200 °С кордиерит является основной фазой. Наряду с кордиеритом присутствуют шпинель и $\alpha = \text{Al}_2\text{O}_3$ (табл. 12).

В образцах, состоящих из связующего и фторфлогопита, образования кордиерита не наблюдалось вплоть до 1200 °С, несмотря на то что все необходимые для этого компоненты имеются; следовательно, в реакцию в твердой фазе вступает алунд. Образование кордиерита и шпинели при температуре 1200 °С дает основание полагать, что состав 8 должен сохранять жаропрочность и высокие электрические и механические характеристики до температуры 1200 °С.

Проведенное различными методами (ДТА, ТГА, ИКС, масс-спектрометрия, рентгенофазовый анализ, элементный анализ) исследование превращений, протекающих в электроизоляционных материалах на основе фторфлогопита под воздействием высоких температур, однозначно показало следующее:

1) применение фосфатных и кремнийорганических связующих в фторфлогопитовых материалах практически не снижает их термической устойчивости;

Рентгенограмма образцов пропиточного состава 8

Межплоскостные расстояния d , нм	Интенсивность линий I/I_0	Фаза
10,06	5	Фторфлогопит
0,0855	16	$2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$
0,491	5	То же
0,469	5	" "
0,410	12	" "
0,391	3	" "
0,371	2	" "
0,348	35	$\alpha = Al_2O_3$
0,339	9	$2MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$
0,315	17	То же
0,304	21	" "
0,286	6	$MgAl_2O_4$
0,264	3	$2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$
0,255	50	$\alpha = Al_2O_3$
0,243	15	$MgAl_2O_4$
0,238	20	$\alpha = Al_2O_3$
0,235	1	$2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$
0,217	2	То же
0,208	57	$\alpha = Al_2O_3$
0,202	9	$MgAl_2O_4$
0,188	3	То же

2) под воздействием высоких температур между связующим и фторфлогопитом происходит взаимодействие, приводящее к получению чисто неорганического жаростойкого материала;

3) образование такого материала проходит примерно следующим образом: при температурах 240 — 400 °С связующие теряют воду, далее при температурах 500 — 600 °С у кремнийорганических материалов проходит процесс окисления органических групп, а в фосфатных материалах — дальнейшая дегидратация связующего и химическое взаимодействие между атомами алюминия, расположенными на поверхности фторфлогопита, и фосфатным связующим.

СВОЙСТВА ФТОРФЛОГОПИТА И ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

Зависимость электрических свойств от температуры при нагревании материалов

Несмотря на то что в настоящее время, кроме нормального фторфлогопита, известны другие синтетические слюды разнообразного химического состава (бариевые, титановые, ванадиевые, борные, литиевые и др.), обла-

дающие рядом ценных свойств, промышленное значение приобрела только нормальная синтетическая слюда фторфлогопит. В данном разделе рассматриваются электрические свойства фторфлогопита и электроизоляционных материалов на ее основе (табл. 13).

Щипаный фторфлогопит

Сравнение данных, приведенных в табл. 13, на рис. 47 и 48, с результатами измерения электрических свойств природных слюд — беспятнистого мусковита и малогидратизированного флогопита, обладающего нагревостойкостью до 600 °С, показало, что синтетическая слюда по электрическим свойствам значительно превосходит природные слюды. Измерения проводили на образцах слюд толщиной 30 — 40 мкм.

В диапазоне температур 20 — 30 °С значение удельного объемного сопротивления (ρ) синтетической слюды, полученное в воздушной среде, на два порядка ниже значения ρ , определенного в вакууме (см. рис. 47). Это объясняется степенью удаления влаги, адсорбированной образцами

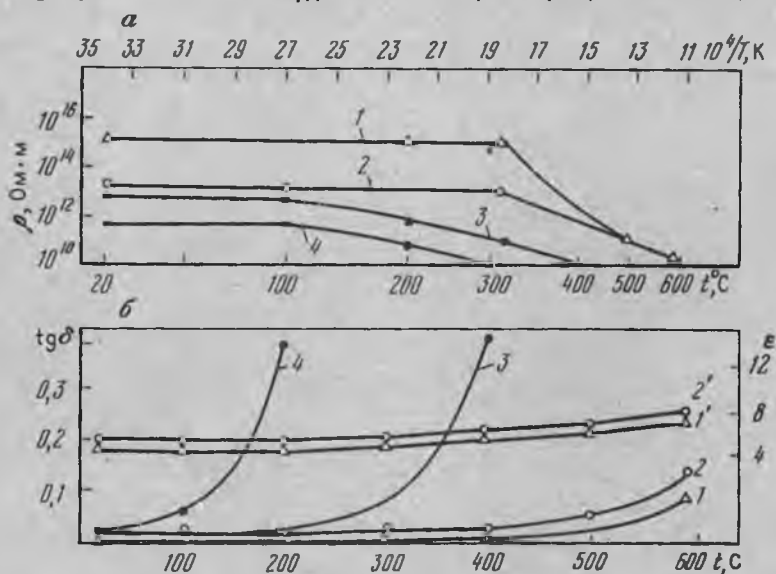


Рис. 47. Зависимость ρ (а), $\text{tg } \delta$ и ϵ (б) фторфлогопита (1, 2) мусковита (3) и флогопита (4) от температуры: 1, 1' — вакуум, 2, 2', 3, 4 — воздух

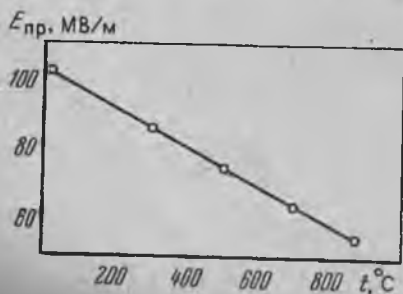


Рис. 48. Зависимость электрической прочности $E_{\text{пр}}$ фторфлогопита от температуры

Электрические свойства фторфлогопита и материалов,
полученных на его основе

Материалы	Толщина, мм	ρ , Ом·м		$\text{tg } \delta$	
		20°С	500 °С	20 °С	500 °С
Фторфлогопит	0,1 – 0,12	$10^{13} - 10^{14}$	10^{11}	0,001 – 0,005	0,002 – 0,02
Миканит	0,3 – 0,35	10^{12}	10^{10}	0,05	0,08 – 0,10
Слюдопласт	0,3 – 0,35	$10^{10} - 10^{11}$	$10^8 - 10^{9*}$	0,12	0,25 – 0,50
Пропиточный состав	2,0 0,05	10^{11} 10^{12}	$10^5 - 10^{6*}$ $10^6 - 10^{7*}$	— —	— —
Новомикалекс	0,3 – 0,5	$10^{11} - 10^{12}$	$10^6 - 10^{7*}$	0,007	0,05 ^x

Материал	Толщина, мм	ϵ		$E_{\text{пр}}$, МВ/м	
		20 °С	500 °С	20 °С	500 °С
Фторфлогопит	0,1 – 0,12	6 – 7	6,5 – 8,0	80 – 100	65 – 80
Миканит	0,3 – 0,35	6 – 9	8 – 11	20 – 27	18 – 21
Слюдопласт	0,3 – 0,35	6 – 8	13 – 14	20 – 22	17 – 24
Пропиточный состав	2,0 0,05	— —	— —	4,5 25	2,0* 15*
Новомикалекс	0,3 – 0,4	7	14*	30	6*

* При 600 ± 10 °С.

синтетической слюды (имеющей трещины, сколы, царапины и недоснятия) из воздуха до помещения их в измерительную камеру. По мере удаления влаги из синтетической слюды кривые сближаются, и значения ρ в интервале температур 400 – 600 °С практически одинаковы. Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) и диэлектрической проницаемости (ϵ) синтетической слюды в вакууме и в воздушной среде показывает, что в интервале температур 20 – 400 °С величины этих характеристик практически не меняются. Некоторый рост величин $\text{tg } \delta$ и ϵ наблюдается в интервале температур 400 – 600 °С.

Электрическая прочность $E_{\text{пр}}$ синтетической слюды в воздушной среде при температуре 850 °С составляет около 60 % электрической прочности этого материала, определенной при 20 °С (см. рис. 48).

Электрическая прочность синтетической слюды в вакууме приблизительно такая же, как и в воздушной среде. Синтетическая слюда, не имеющая дефектов (трещин, недоснятий, пузырьков воздуха и др.), обладает более высокими электроизоляционными свойствами.

Высокие электрические свойства синтетической слюды в широком диапазоне температур (20 – 600 °С) явились предпосылкой для получения на ее основе новых жаростойких материалов.

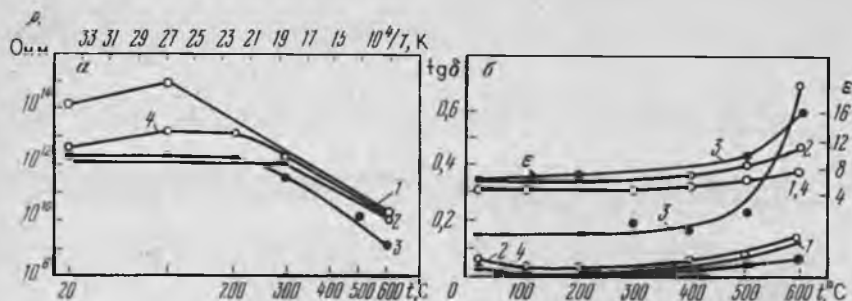


Рис. 49. Зависимость ρ (а) $\text{tg } \delta$ и ϵ (б) миканитов от температуры:
 1 — НМ-2, вакуум; 2 — НМ-2, воздух; 3 — НМ-1, воздух; 4 — НМ-3, воздух

Материалы из щипаного фторфлогопита

Миканиты представляют собой непрессованные материалы, состоящие из трех слоев щипаной синтетической слюды, склеенной неорганическими связующими.

Для получения миканита марки НМ-1 применяли фосфатное связующее, кислотное число которого в исходном состоянии равно 426 мг КОН, а для миканитов НМ-2 и НМ-3 — связующее с кислотным числом 233 мг КОН. Миканит НМ-3 получен склеиванием листов бездефектной синтетической слюды без перекрытия. Толщина миканитов находилась в пределах 0,28 — 0,40 мм. Перед исследованием электрических свойств все миканиты подвергались термической обработке при 500 °С в течение 4 ч.

В исходном состоянии миканиты — гибкие материалы, из которых можно формовать различные электроизоляционные изделия: трубки, коробочки, гильзы, сегменты и др. Эти материалы могут быть использованы в качестве гибкой листовой изоляции, твердых и мягких гильз, прокладок и т.п.

Электрические свойства миканитов в вакууме в диапазоне температур 20 — 600 °С выше, чем в воздушной среде.

Существенное влияние на электрические свойства миканитов оказывает кислотность связующего, использованного для их получения. Сравнение свойств миканитов НМ-1 и НМ-2, полученных на разных связующих, показало, что миканит НМ-2 имеет более высокие электрические свойства, чем миканит НМ-1 (рис. 49). С повышением температуры различие в свойствах становится все более заметным, и при температуре 600 °С значение ρ для миканита, полученного на связующем с кислотностью 233 мг КОН, на порядок выше, а значение $\text{tg } \delta$ в 5 раз меньше, чем для миканита, полученного на связующем с кислотностью 426 мг КОН. Электрическая прочность миканита НМ-1 на 10 — 12 % ниже таковой миканита НМ-2. Электрическая прочность миканита НМ-2 на воздухе составляет при 20 °С — 27,0 МВ/м, при 500 °С — 21,0 МВ/м; в вакууме при 20 °С — 39,8 МВ/м, при 500 °С — 31,6 МВ/м.

Зависимость электрических свойств миканита от времени термообработки при 200 °С

Время термообработки, ч	Показатели	Температура, °С	
		20	600
1	ρ , Ом·м	$1,0 \cdot 10^7$	$8,4 \cdot 10^8$
	$E_{\text{пр}}$, МВ/м	30	14
	$\text{tg } \delta$	0,99	0,21
	ϵ	9,7	5,5
3	ρ , Ом·м	$6,0 \cdot 10^7$	$1,5 \cdot 10^9$
	$E_{\text{пр}}$, МВ/м	35	17
	$\text{tg } \delta$	0,35	0,24
	ϵ	5,6	6,0

На электрические свойства миканита оказывает влияние качество исходной синтетической слюды. Так, миканит НМ-3, полученный на основе бездефектных кристаллов синтетической слюды, обладает более высокими электрическими свойствами во всем исследуемом диапазоне температур (см. рис. 49), чем миканит НМ-2, изготовленный из слюды, имеющей дефекты: недоснятия, трещинки, сколы и др. Электрическая прочность $E_{\text{пр}}$ миканита НМ-3 в 1,5–2 раза выше, чем миканита НМ-2.

Исследованы также электрические свойства (ρ , $\text{tg } \delta$, ϵ , $E_{\text{пр}}$) миканита, изготовленного из рядовой* синтетической слюды (фторфлогопита) и алюмофосфатного связующего в зависимости от условий термообработки: 200 °С – 1 и 3 ч (табл. 14), 300 °С – 4 ч, 500 °С – 4 ч, 600 °С – 3 ч. Величины ρ , $\text{tg } \delta$ и ϵ определяли в процессе нагревания от комнатной температуры (20 °С) до 600 °С с интервалом в 100 °С при подъеме температуры примерно 3 – 3,5 °С/мин; $E_{\text{пр}}$ определяли при 20 и 600 °С. Использовали методы испытаний, общепринятые для материалов высокой нагревостойкости [14].

Лучшие данные при этой термообработке получены после 3 ч, однако уровень свойств ρ и $\text{tg } \delta$ при комнатной температуре низок. Дальнейшую термообработку материала проводили в течение 3 – 4 ч при более высоких температурах (см. табл. 14; рис. 50).

Зависимость $E_{\text{пр}}$ (в МВ/м) миканита от температуры обработки выглядит следующим образом: 200 °С – 35; 300 °С – 32,5; 400 °С – 31; 500 °С – 28; 600 °С – 28. Из приведенных данных следует, что величины $E_{\text{пр}}$, определенные при 15 – 35 °С, с увеличением температуры обработки изменяются незначительно. Величины ρ , $\text{tg } \delta$ и ϵ зависят от температуры обработки (см. рис. 50), стабильность достигается при температурах обработки не менее 500 °С; при этом уровень свойств при 15 – 35 °С резко изменяется: величина ρ растет с 10^7 до 10^{11} Ом·м; значение $\text{tg } \delta$ умень-

*Имеются недоснятия, сколы, трещины, царапины.

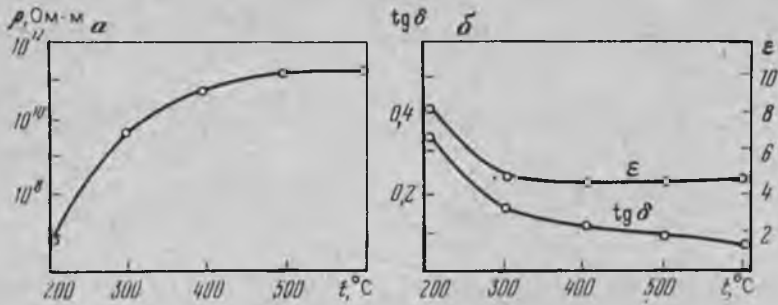


Рис. 50. Зависимость ρ (а), $\operatorname{tg} \delta$ и ϵ (б) миканита от температуры обработки

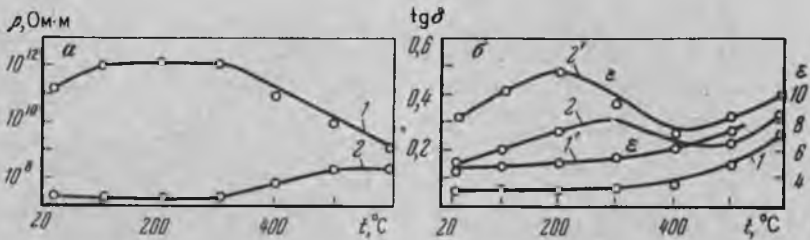


Рис. 51. Зависимость ρ (а), $\operatorname{tg} \delta$ и ϵ (б) миканита с разной термообработкой от температуры:

1, 1' — термообработка при 500 °С (4 ч); 2, 2' — термообработкой при 200 °С (3 ч)

шается с 0,35 до 0,07. Основываясь на этих данных, следует, по-видимому, считать оптимальной термическую обработку материала при температуре 500 °С в течение 4 ч.

На рис. 51 приведены температурные зависимости электрических свойств миканита, термически обработанного по выбранному режиму; кривые 1, 1' даны в сравнении с кривыми 2, 2', относящимися к материалу, обработанному при 200 °С. Как видно из рис. 51, с увеличением температуры испытания до 600 °С величина ρ уменьшается с 10^{12} (при 100 °С) до 10^9 Ом·м; $\operatorname{tg} \lambda$ растет с 0,05 — 0,07 до 0,35; ϵ — с 5 до 9, $E_{\text{пр}}$ при этом изменяется с 28 до 10 МВ/м. Характер кривых (2, 2') явно указывает на недостаточность термообработки. Уровень свойств миканита, полученного из рядовой слюды (фторфлогопита), хорошо согласуется с предыдущими данными, хотя показатели некоторых свойств несколько ниже за счет качества примененной слюды (фторфлогопита).

Материалы из скрапов фторфлогопита

Отходы при получении монокристаллических пластин, называемые первичным и вторичным скрапом, представляют весьма ценное сырье и перерабатываются в слюдопластовую бумагу, которая, в свою очередь,

является сырьем для получения электроизоляционных слюдопластовых материалов.

Для получения слюдопластовых листовых материалов из синтетической слюды используют два вида бумаг, которые изготавливают из мелко-размерных кристаллов фторфлогопита, расщепленных на чешуйки механическим путем (бумаги СФ и СПФ). Бумага марки СПФ, кроме синтетической слюды, содержит в своем составе также некоторое количество природной слюды мусковит, кремнийорганического полимера марки К или волокон поливинилового спирта [14]. Бумага марки СФ состоит только из синтетической слюды.

При изготовлении слюдопластовых бумаг используется первичный скрап синтетического фторфлогопита, составляющий более 70 % плавки слюды, а также вторичный скрап, составляющий 20 % плавки. Первичный скрап очищают от стеклофазы и пластинки слюды фторфлогопита раскалывают до толщины 0,5 — 0,05 мм. Термической обработки фторфлогопит расщепить не удастся, так как эта слюда не содержит гидроксильных групп и при нагревании не вспучивается. Фторфлогопит раскалывают на ударной машине с последующей прокаткой и диспергированием по способу получения слюдопластовой бумаги. Бумага отливается на плоско-сетчатой слюдопластоделательной машине в рулоны и листы.

Слюдопластовая бумага СФ имеет следующие свойства: предел прочности при растяжении при толщине 0,07 мм — 18 — 22 МПа, при толщине 0,1 мм — 15 — 17 МПа; $E_{пр}$ при толщине 0,07 — 0,1 мм — 12 — 16 МВ/м; капиллярная впитываемость по Клемму при толщине 0,07 — 0,1 мм — 50 — 60 мм; воздухопроницаемость при толщине 0,07 мм — 19,7 мм/мин.

На основе бумаг СПФ и СФ или их сочетания со щипаной синтетической слюдой и связующим изготавливают электроизоляционные нагревостойкие материалы, гибкие в исходном состоянии и способные формоваться в различные электроизоляционные изделия.

Слюдопласты из фторфлогопитовой бумаги СПФ получают с применением неорганического связующего, кислотное число которого в исходном состоянии равно 252 мг КОН. Слюдопласт марки А состоит из двух листов бумаги, содержащей в своем составе синтетическую слюду фторфлогопита, слюду мусковит и кремнийорганический полимер в соотношении 90 : 10 : 5 и одного слоя щипаной синтетической слюды между ними. Слюдопласт марки Д получают из трех слоев указанной бумаги.

Электрическая прочность слюдопластовых листовых материалов марок А и Д толщиной 0,2 мм, которые перед испытаниями термически обрабатывались при температуре 350 °С в течение 24 ч, составляет при 20 °С для А — 27,2 МВ/м, для Д — 15,4 МВ/м; при 700 °С для А — 17,0 МВ/м, для Д — 13,1 МВ/м.

Материал марки Д, изготовленный из трех слоев бумаги, имеет более низкую электрическую прочность, чем материал марки А, изготовленный из двух слоев фторфлогопитовой бумаги и одного слоя синтетической щипаной слюды.

Температурные зависимости ρ , $\tan \lambda$ и ϵ листовых слюдопластов марок А и Д показывают, что слой щипаной синтетической слюды, находящийся в составе материала А, не оказывает существенного влияния на их величи-

Состав, толщина и условия термообработки слюдопластовых материалов на бумаге СФ

Обозначение материалов	Состав и конструкция материалов	Связующее	Толщина материала, мм	Условия термообработки	
				температура, °С	время, ч
С-5	Три слоя бумаги	Неограниченное Ф-252*	0,29	600	3
С-6	Два слоя бумаги и слой щипаной синтетической слюды между ними	То же	0,32	600	3
С-7	Три слоя бумаги	Неорганическое Ф-420*	0,26	600	3
С-8	Два слоя бумаги и слой щипаной синтетической слюды между ними	То же	0,30	600	3
С-9	Три слоя бумаги	Кремнийорганическое	0,28	650	12

*Цифры обозначают кислотное число связующее в исходном состоянии.

Таблица 16

Электрическая прочность (в МВ/м) листовых слюдопластовых материалов на бумаге СФ

Обозначение материалов	Температура испытания, °С			
	20	500	20	500
	Воздух		Вакуум	
С-5	19,7	14,0*	—	—
С-6	21,5	16,3*	—	—
С-7	20,0	17,0	28,0	19,0
С-8	22,0	18,0	34,0	30,0
С-9	25,0	19,8*	28,0	28,5*

*При температуре 600 °С.

ны. Отмечается, что повышение температуры обработки материалов с 350 до 700 °С или снижение их термообработки до 250 °С не приводит к заметному изменению электрических свойств. Так, величина ρ после выдержки материалов при температуре 700 °С в течение 100 ч составила $10^8 - 10^9$ Ом·м при 700 °С.

Слюдопласты из фторфлогопитовой бумаги СФ изготавливают с применением неорганических и кремнийорганических связующих (табл. 15).

ρ Ом·м 25 23 21 19 17 15 13 $10^4/T, K$

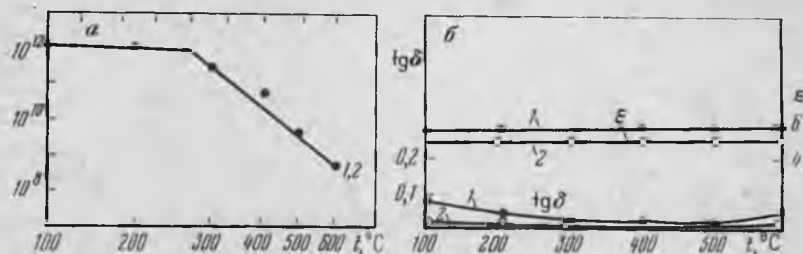


Рис. 52. Зависимость ρ (а), $\text{tg } \delta$ и ϵ (б) фторфлогопитовых слюдопластовых материалов С-5 (1) и С-6 (2) от температуры

$\text{tg } \delta$

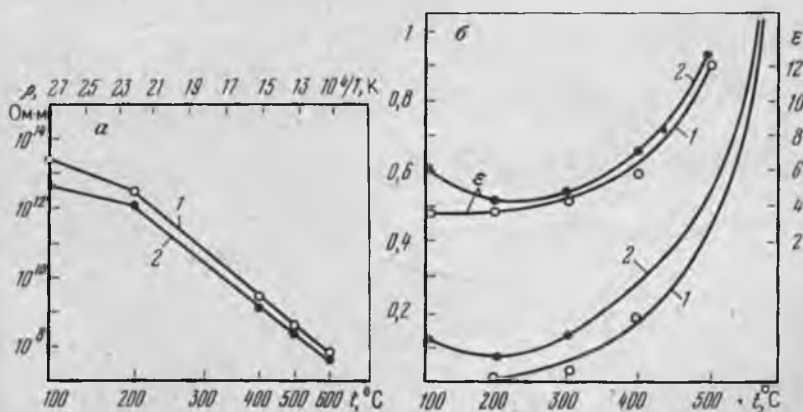


Рис. 53. Зависимость ρ (а) $\text{tg } \delta$ и ϵ (б) фторфлогопитового слюдопластового материала С-7 от температуры:
1 — вакуум; 2 — воздух

Приведенные на рис. 52 и 53 данные свидетельствуют о том, что наиболее высокими и стабильными электрическими свойствами обладают слюдопластовые материалы С-5 и С-6, полученные на связующем с меньшей кислотностью.

Уровень электрических характеристик (ρ , $\text{tg } \delta$ и ϵ) слюдопластовых материалов С-6 и С-8, содержащих в своем составе слой щипаной синтетической слюды, мало отличается от свойств слюдопластов С-5 и С-7, полученных из одной фторфлогопитовой бумаги.

Электрическая прочность (табл. 16) слюдопластов С-5 и С-7, полученных без слоя щипаной синтетической слюды, ниже, чем $E_{\text{пр}}$ у слюдопластов С-6 и С-8, имеющих в своем составе слой щипаной синтетической слюды. Слюдопластовый материал С-9 на кремнийорганическом связующем обладает теми же электроизоляционными свойствами, что и слюдопласты С-7 и С-8 за исключением удельного объемного сопротивления, которое у этого материала ниже, чем у материалов С-7 и С-8.

Материалы С-5 и С-6 уступают слюдопластам С-7, С-8 и С-9 по технологичности.

Слюдопластовые материалы из синтетической слюды отличаются от миканитов большей равномерностью по толщине, электрическим и механическим свойствам. Такие материалы так же, как и миканиты, способны формоваться в различные электроизоляционные изделия: трубки, гильзы, коробочки и т.п. Из них можно формовать электроизоляционные изделия с меньшим радиусом закругления без значительного снижения электрической прочности, а также получать весьма тонкие (до 50 — 70 мкм) материалы.

Слюдопластовые материалы из синтетической слюды могут применяться в электрических машинах и аппаратах, работающих длительно при температуре 600 °С и выше, в виде гибкой листовой и непрерывной ленточной изоляции, твердых и мягких гильз, прокладок и т.п.

Материалы из порошкообразного фторфлогопита

Мелкокристаллическая порошкообразная фракция фторфлогопита применяется для получения электроизоляционных материалов высокой нагревостойкости пропиточных составов С-8М и новомикалекса.

Пропиточный состав С-8М представляет собой жидкую в исходном состоянии систему (суспензию), твердеющую при термической обработке. Связующим в этом составе является продукт гидролиза тетраэтоксисилана, наполнителями — алунд и фторфлогопит.

На рис. 54 приведена температурная зависимость удельного объемного сопротивления пропиточного состава С-8М, определенная в вакууме при остаточном давлении 10^{-3} — 10^{-4} Па и в воздушной среде при атмосферном давлении.

Новомикалекс — твердый композиционный материал, получаемый путем горячего прессования смеси мелкокристаллического порошко-

образного фторфлогопита со стеклом. Фторфлогопит и стекло измельчают в шаровых мельницах, перемешивают в увлажненном состоянии, брикетируют и прогревают до 910 °С. Детали прессуют при нагревании и давлении 10 МПа, затем отжигают от температуры 500 до 100 °С, постепенно охлаждая до комнатной температуры. Электрические и физико-механические свойства новомикалекса в значительной степени зависят от электрических свойств и температуры плавления стеклосвязки, которая используется для его получения.

Характер зависимости $\rho = f(t)$ у всех образцов новомикалексов одинаков (рис. 55), однако точка излома на кривых ρ новомикалекса, изготовленного на борно-бариевом стекле 203 с температурой размягчения 600 °С и температурой растекания 720 °С, сдвинута в область значительно более низких температур (100 °С), а величина ρ на 2—3 порядка меньше по сравнению с данными, полученными для новомикалексов на стеклах 71 и ТК-16 с температурой растекания 800—900 °С.

Необходимо также отметить, что разброс показателей ρ новомикалекса на стекле 203 от партии к партии очень велик и составляет при 200 °С $10^9 - 10^{11}$ Ом·м, при 400 °С — $10^4 - 10^8$ Ом·м, и, по-видимому, зависит от качества стекла и технологии изготовления новомикалекса.

Аналогичные результаты получены также при исследовании $\text{tg } \delta$, ϵ и $E_{\text{пр}}$ (рис. 56, 57). Из рис. 57 видно, что с повышением температуры величина $E_{\text{пр}}$ несколько снижается, при этом в вакууме значения $E_{\text{пр}}$ выше, чем в воздушной среде, и снижение $E_{\text{пр}}$ с повышением температуры значительно меньше. Величина $E_{\text{пр}}$ новомикалекса на стекле 203 составляет в среднем при 20 °С — 15 МВ/м, а при 600 °С — 1,2 МВ/м, т.е. лучшие результаты при температурах 500—600 °С получены на образцах новомикалекса, изготовленного с применением стекол 71 и ТК-16, худшие — на образцах новомикалекса, полученного на стекле 203.

Уровень температурных зависимостей механических свойств (разрушающего напряжения при статическом изгибе $\sigma_{\text{изг}}$ и ударной вязкости $\sigma_{\text{уд}}$) новомикалексов, полученных на стеклах 71, ТК-16 и 203, примерно одинаков (рис. 58). Следует отметить, что механические свойства новомикалекса на стекле 203 не уступают, а иногда и превосходят свойства новомикалексов на стеклах 71 и ТК-16. Некоторая тенденция к росту величин $\sigma_{\text{изг}}$ с повышением температуры может объясняться снятием внутренних напряжений, имеющих место при испытаниях в условиях комнатной температуры.

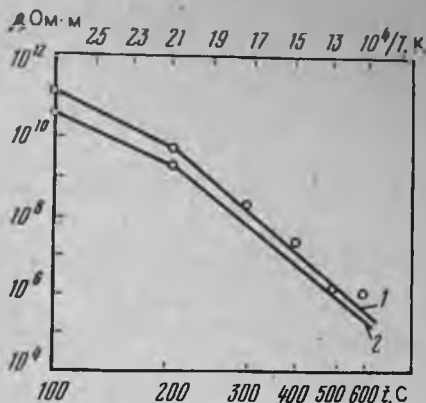


Рис. 54. Зависимость ρ пропиточного состава С-8М от температуры:

1 — вакуум; 2 — воздух

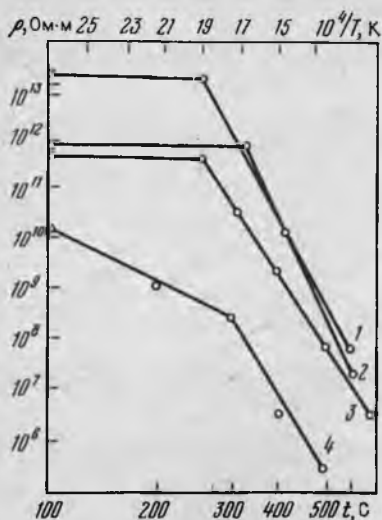


Рис. 55. Зависимость ρ новомикалексов на разных стеклах от температуры:

1 — вакуум, стекло ТК-16; 2 — 4 — воздух; 2 — стекло 71, 3 — стекло ТК-16, 4 — стекло 203

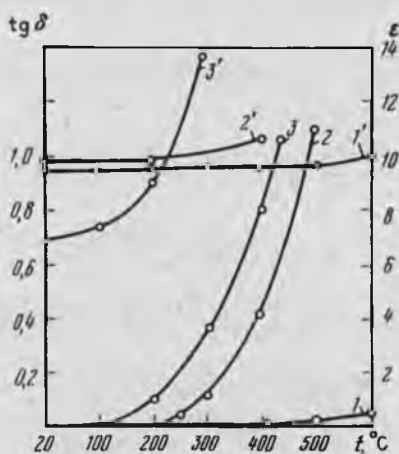


Рис. 56. Зависимость $\text{tg } \delta$ и ϵ новомикалексов на разных стеклах от температуры:

1, 2, 3 — $\text{tg } \delta$; 1', 2', 3' — ϵ . 1, 1' — стекло ТК-16; 2, 2' — стекло 71; 3, 3' — стекло 203

$E_{\text{пр}}, \text{МВ/м}$

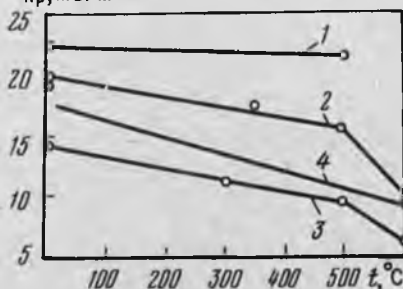


Рис. 57. Зависимость $E_{\text{пр}}$ новомикалексов на разных стеклах от температуры при толщине образцов 0,3 — 0,5 мм (1 — 3) и 2 мм (4):

1 — вакуум, стекло ТК-16; 2 — воздух, стекло ТК-16; 3, 4 — воздух, стекло 71

Зависимость свойств материалов из фторфлогопита от времени воздействия температуры

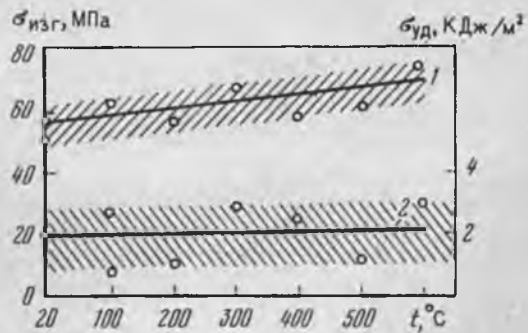
Одно из самых существенных достоинств материалов из фторфлогопита — их длительная работоспособность, т.е. способность сохранять свойства при воздействии высоких температур в течение тысяч часов. При исследовании зависимости свойств от времени воздействия температуры материалы выдерживали в течение 8000 — 12000 ч в воздушной среде при давлении 10^5 Па или в вакууме при остаточном давлении 10^{-3} Па при температурах 500 — 600 °С. Образцы, извлеченные через определенные промежутки времени из термостатирующих устройств, заполненных испытательной газовой средой, помещали в измерительные камеры. Электрические свойства определяли при температурах 20 и 500 °С в условиях той среды, в которой старился материал, механические свойства — при тех же температурах в воздушной среде.

Зависимость электрических свойств миканита и слюдопласта от времени старения при температуре 500 °С

Показатели	Температура испытания, °С	Исходное состояние	Время старения, ч				
			500	1000	2000	4000	8000
Миканит НМ-2							
ρ , Ом·м	20	$1,6 \cdot 10^{12}$	$9,6 \cdot 10^{11}$	$7,1 \cdot 10^{11}$	$8,1 \cdot 10^{11}$	$5,0 \cdot 10^{11}$	$1,5 \cdot 10^{11}$
	500	$6,2 \cdot 10^{10}$	$1,7 \cdot 10^{10}$	$6,4 \cdot 10^9$	$1,7 \cdot 10^{10}$	$1,5 \cdot 10^{10}$	$5,4 \cdot 10^9$
$\text{tg } \delta$	20	0,05	0,10	0,19	0,13	0,08	0,09
	500	0,08	0,17	0,17	0,17	0,16	0,16
ϵ	20	5,7	5,5	6,9	7,0	5,7	5,7
	500	8,7	9,2	9,3	10	8,5	11,5
$E_{\text{пр'}}$, МВ/м	20	27,0	24,5	22,7	17,0	15,1	23,2
	500	21,0	13,5	17,8	10,3	12,0	14,4
Слюдопласт С-7							
ρ , Ом·м	20	$8,8 \cdot 10^9$	$2,3 \cdot 10^9$	$5,0 \cdot 10^9$	$3,9 \cdot 10^{10}$	$3,4 \cdot 10^9$	—
	500	$3,9 \cdot 10^9$	$2,2 \cdot 10^8$	$9,4 \cdot 10^7$	$1,5 \cdot 10^8$	$1,1 \cdot 10^8$	—
$\text{tg } \delta$	20	0,12	0,14	0,18	0,15	0,22	—
	500	0,5	0,6	0,5	0,6	0,80	—
ϵ	20	6,0	9,0	8,0	8,0	9,8	—
	500	14	15	18	19	—	—
$E_{\text{пр'}}$, МВ/м	20	20,0	22,7	27,6	27,2	20,0	—
	500	17,0	17,0	18,0	14,7	22,0	—
Слюдопласт С-8							
ρ , Ом·м	20	$7,2 \cdot 10^{10}$	$3,0 \cdot 10^{10}$	$5,8 \cdot 10^{10}$	$3,7 \cdot 10^{11}$	$2,1 \cdot 10^{12}$	$2,1 \cdot 10^{12}$
	500	$7,0 \cdot 10^9$	$4,1 \cdot 10^9$	$1,1 \cdot 10^9$	$2,0 \cdot 10^9$	$1,3 \cdot 10^9$	$1,5 \cdot 10^9$
$\text{tg } \delta$	20	0,13	0,16	0,18	0,21	0,21	0,17
	500	0,24	0,28	0,29	0,30	0,28	0,35
$E_{\text{пр'}}$, МВ/м	20	7,8	7,0	6,6	8,1	7,1	6,7
	500	14,9	12,0	11,0	13,1	—	15,0
	20	22,0	18,1	24,3	23,2	21,1	23,8
	500	18,0	19,7	19,6	18,5	14,0	14,0

Рис. 58. Зависимость $\sigma_{\text{изг}}$ (1) и $\sigma_{\text{уд}}$ (2) новомикалексов от температуры

Заштрихована область разброса показателей



По данным исследований, свойства листовых материалов из фторфлогопита сохраняются на высоком уровне в течение 8000 ч (табл. 17).

Результаты исследования изменений электрических и механических свойств пропиточного состава С-8М в процессе длительного воздействия температуры 600 °С в обеих средах показали (табл. 18), что с учетом

Таблица 18

Зависимость свойств пропиточного состава С-8М от времени старения при температуре 600°C*

Показатели	Температура испытания, °С	Время старения, ч							
		500	1000	1500	2000	3000	4000	6000	12000
Воздух									
ρ , Ом·м	15 – 35	$5 \cdot 10^{10}$	—	$7 \cdot 10^{10}$	—	$8 \cdot 10^{10}$	—	$2 \cdot 10^{11}$	$3 \cdot 10^{10}$
	600 ± 10	$1 \cdot 10^5$	—	$2 \cdot 10^5$	—	$1 \cdot 10^5$	—	$2 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^5$
$E_{пр}$, МВ/м	15 – 35	—	3,8	—	3,5	—	3,5	—	3,7
	600 ± 10	—	1,7	—	2,0	—	1,7	—	1,4
$\sigma_{изг}$, МПа	15 – 35	17,0	18,4	—	22,8	—	28,7	17,1	—
	600 ± 10	24,9	28,1	—	29,5	—	27,1	—	—
Вакуум									
ρ , Ом·м	15 – 35	$1 \cdot 10^{12}$	—	$4 \cdot 10^{12}$	—	$3 \cdot 10^{13}$	—	$3 \cdot 10^{12}$	$6 \cdot 10^{12}$
	600 ± 10	$1 \cdot 10^5$	—	$3 \cdot 10^5$	—	$3 \cdot 10^5$	—	$4 \cdot 10^5$	$7 \cdot 10^5$
$E_{пр}$, МВ/м	15 – 35	4,6	—	5,4	—	5,4	—	5,1	4,7
	600 ± 10	4,1	—	4,4	—	4,3	—	3,5	3,1
$\sigma_{изг}$, МПа	15 – 35	21,8	23,7	27,0	20,9	—	16,2	18,7	20,4
	600 ± 10	23,3	25,7	28,0	29,0	—	33,5	23,1	31,0

*Испытание проводили на образцах в виде дисков диаметром 50 мм, толщиной 2 – 3 мм.

большого разброса показателей за счет неоднородности материалов (коэффициент вариации 20 — 30 %) все свойства материала стабильны на протяжении всего срока старения; при этом электрические свойства в вакууме выше, чем в воздушной среде. Разница в показателях ρ , полученных при 15 — 35 °С в вакууме и в воздушной среде, объясняется практическим отсутствием влаги в образцах за счет принудительного ее удаления в первом случае и наличием влаги, адсорбированной из окружающей среды, — во втором; при определении ρ в тех же условиях при температуре 600 °С разница в значениях ρ практически отсутствует.

Большие значения $E_{\text{пр}}$ в вакууме, чем в воздушной среде, можно объяснить тем, что в пористых пропиточных составах доминирующую роль в пробе играет образование разрядов в газовых включениях и, следовательно, прочность газовой среды, заполняющей поры: $E_{\text{пр}}$ в вакууме значительно выше $E_{\text{пр}}$ в воздушной среде.

Разрушающее напряжение при статическом изгибе $\sigma_{\text{изг}}$ определяли в воздушной среде как после старения в воздухе, так и в вакууме. Несколько повышенные значения $\sigma_{\text{изг}}$ при температуре 600 °С по сравнению с данными, полученными при испытаниях в условиях температуры 15 — 35 °С, наблюдаются в процессе старения вплоть до 12000 ч. Это можно, по-видимому, объяснить наличием внутренних напряжений, возникающих в отвержденных пропиточных составах при комнатной температуре и снимающихся под воздействием высокой температуры (600 °С) во время испытания механической прочности.

Изменение электрических и механических свойств новомикалексов, полученных на тугоплавких стеклах, в процессе длительного воздействия разных газовых сред (воздух при давлении 10^5 Па, вакуум при остаточном давлении 10^{-3} — 10^{-4} Па) и температуры 600 °С иллюстрируется данными табл. 19 и 20.

Величины ρ материалов, определенные на одних и тех же образцах (без их разрушения), в процессе старения стабильны; величины $E_{\text{пр}}$, $\sigma_{\text{изг}}$ и $\sigma_{\text{уд}}$, определенные на разных образцах, имеют большой разброс показателей за счет неоднородности материала, однако резкой тенденции к снижению этих свойств не наблюдалось. Следует отметить также прак-

Таблица 19

Изменение свойств новомикалекса на стекла ТК-16 после 120 ч выдержки в разных средах при 600 °С (толщина образцов 2,0 мм)

Показатели	20 °С	В исходном состоянии				
		После воздействия температуры				
		в воздухе	в воздухе		в вакууме	
	600 °С	20 °С	600 °С	20 °С	600 °С	
ρ , Ом·м	$> 10^{11}$	$6 \cdot 10^7$	$> 10^{11}$	$5 \cdot 10^7$	10^{11}	$1,3 \cdot 10^{9*}$
$E_{\text{пр}}$, МВ/м	20	10	16	10	22,5	21*
$\sigma_{\text{изг}}$, МПа	51	53	60	63	60	73
$\sigma_{\text{уд}}$, кДж/м ²	1,6	2,6	1,7	3,0	2,0	2,7

*При 500 °С.

тическое отсутствие разницы в показателях ρ и небольшое различие в величинах $E_{пр}$, замеченные при исследованиях пропиточного состава. Это объясняется, по-видимому, значительно большей плотностью, монокристаллическостью новомикалекса.

Влияние условий повышенной влажности на электрические свойства материалов

Электроизоляционные материалы на основе фторфлогопита, так же как и на основе природных слюд, в силу своего химического состава и особенно благодаря наличию пор гидрофильны. Исключение составляет новомикалекс. Уровень их влагостойкости имеет чрезвычайно серьезное значение, так как материалы могут подвергаться воздействию влаги из окружающей среды в период хранения, монтажных работ, транспортирования и т.д. Поэтому электрические свойства этих материалов исследовались в процессе длительной выдержки в условиях повышенной влажности — относительная влажность $95 \pm 2\%$ при $20 \pm 2^\circ\text{C}$ (рис. 59; табл. 21, 22).

Миканит НМ-1 и слюдопласты С-7 и С-8 получены на неорганическом связующем, кислотность которого в исходном состоянии равнялась 426 мг КОН, а миканит НМ-2 — на связующем с кислотностью 233 мг КОН. Для получения слюдопласта С-9 использован кремнийорганический полимер.

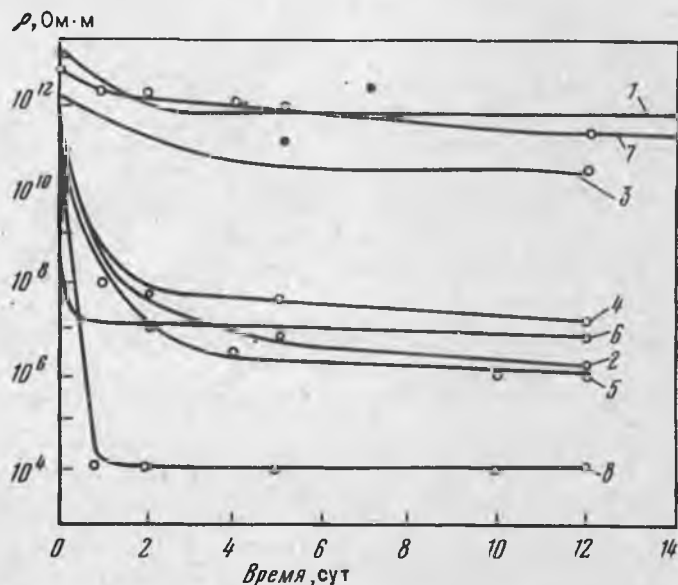


Рис. 59. Зависимость ρ фторфлогопита и материалов на его основе от времени увлажнения в условиях относительной влажности $95 \pm 2\%$ при $20 \pm 2^\circ\text{C}$:

1 — фторфлогопит; 2, 3 — миканиты НМ-1 (2) и НМ-2 (3); 4 — 6 — слюдопласты С-7 (4), С-8 (5) и С-9 (6); 7 — новомикалекс; 8 — пропиточный состав С-8М

Зависимость свойств новомикалекса на стекле 71 от времени старения при температуре 600 °С

Показатели	Среда	Исходное состояние		Время старения, ч	
		20 °С	600 °С	120	
				20 °С	600 °С
ρ , Ом·м	Воздух	$> 10^{11}$	$3 \cdot 10^7$	$5 \cdot 10^{11}$	$3 \cdot 10^7$
	Вакуум	$> 10^{11}$	$7 \cdot 10^7$	$> 10^{11}$	$1 \cdot 10^7$
$E_{пр}$, МВ/м	Воздух	15	6	13	9
	Вакуум	22	> 8	17	> 12
$\sigma_{изг}$, МПа	Воздух	56	> 60	59	65
	Вакуум	> 60	—	59	56
$\sigma_{уд}$, кДж/м ²	Воздух	0,7	3,0	0,8	2,0
	Вакуум	—	—	0,9	2,9

Продолжение табл. 20

Показатели	Среда	Время старения, ч					
		20 °С		600 °С		20 °С	
ρ , Ом·м	Воздух	$3 \cdot 10^{11}$	$5 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^{11}$	$7 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^{10}$	$3 \cdot 10^6$
	Вакуум	$4 \cdot 10^{11}$	$1 \cdot 10^7$	$4 \cdot 10^{11}$	$5 \cdot 10^7$	10^{11} 3	$3 \cdot 10^7$
$E_{пр}$, МВ/м	Воздух	12	6,0	6,0	5,5	5,5	3,8
	Вакуум	13	6,0	10		6,3	5,2
$\sigma_{изг}$, МПа	Воздух	53	33	42	47	42	47
	Вакуум	59	42	42	53	59	52
$\sigma_{уд}$, КДж/м ²	Воздух	0,8	2,0	0,7	1,0	0,8	1,0
	Вакуум	0,8	2,8	0,8	1,7	0,8	1,3

Миканиты НМ-1 и НМ-2 получены из трех слоев расщепленного фторфлогопита, слюдопласты С-7 и С-9 — из трех слоев фторфлогопитовой слюдопластовой бумаги, слюдопласт С-8 — из двух слоев той же бумаги с прослойкой из расщепленного фторфлогопита.

Результаты испытаний в разных средах при длительном воздействии температур 500 — 600 °С показали, что свойства всех материалов на основе фторфлогопитов (листовых, пропиточных, новомикалексов) стабильны в течение 8000 — 12000 ч и имеют достаточно высокий уровень. Стабильность свойств этих материалов во времени при высоких температурах объясняется тем, что в этих материалах под воздействием высокой температуры происходят структурные превращения, выражающиеся во взаимодействии фторфлогопита со связующими (фосфатными, кремний-органическими, стеклами) и приводящие к образованию термически устойчивых неорганических материалов, обладающих хорошими электрическими и механическими свойствами.

Таблица 21

Зависимость $\text{tg } \delta$ и ϵ фторфлогопита и электроизоляционных материалов на его основе от времени пребывания в среде с относительной влажностью $95 \pm 2\%$ при $20 \pm 2^\circ\text{C}$

Материалы	Показатели	Исходное состояние	Время увлажнения, сут			
			1	2	5	12
Фторфлогопит	$\text{tg } \delta$	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006
	ϵ	7,7	7,7	7,7	7,9	7,9
Миканиты НМ-1	$\text{tg } \delta$	0,029	0,21	0,44	1	—
	ϵ	6,0	13,1	14,8	—	—
НМ-2	$\text{tg } \delta$	0,01	0,14	0,16	0,16	0,26
	ϵ	5,6	9,5	9,7	10,2	13,0
Слюдопласты С-7	$\text{tg } \delta$	0,16	0,68	0,69	0,76	1
	ϵ	5,9	19,8	19,8	30,2	—
С-8	$\text{tg } \delta$	0,12	0,55	0,60	1	—
	ϵ	6,2	15,5	36,0	—	—
Новомикалекс НТК-16	$\text{tg } \delta$	0,004	0,011	0,018	0,025	0,028
	ϵ	8	8,6	8,7	8,9	9,0

Таблица 22

Зависимость $E_{\text{пр}}$ (в МВ/м) фторфлогопита и электроизоляционных материалов на его основе от времени пребывания в среде с относительной влажностью $95 \pm 2\%$ при $20 \pm 2^\circ\text{C}$

Материалы	Исходное состояние	Время увлажнения, сут			
		1	2	5	12
Фторфлогопит	97	72	75	60	74
Миканиты НМ-1	28,5	25,3	21,8	17,1	11,3
НМ-2	37,4	37,5	—	37,6	28,3
Слюдопласты С-7	28,3	27,3	21,6	—	13,6
С-8	23,7	28,5	23,2	16,8	17,4
С-9	21,5	22,9	21,5	22,0	20,5
Пропиточный состав С-8М	4,5	2,5	—	2,0	1,9

Толщина всех исследованных листовых материалов равнялась 250–300 мкм, а фторфлогопита 28 – 35 мкм, новомикалекса и состава С-8М – 2,0 мм.

Из данных, приведенных на рис. 59 и в табл. 21 и 22, видно, что электрические свойства синтетической слюды мало изменяются в процессе длительного увлажнения. Некоторое снижение ρ и $U_{\text{пр}}$ у синтетической слюды при увлажнении объясняется наличием дефектов в слюде (трещины, недоснятия, сколы, включения воздуха и др.), у слюды, которая не имела дефектов, ухудшения электроизоляционных свойств в процессе увлажнения не наблюдалось.

В отличие от синтетической слюды материалы, полученные на ее осно-

ве, в процессе увлажнения теряют электроизоляционные свойства. Особенно резкое снижение электрических свойств происходит у миканита НМ-1 и слюдопластов С-7 и С-8, полученных на фосфатном связующем с кислотным числом 426 мг КОН. Снижение ρ на 4 — 5 порядков происходит уже в первые двое суток выдержки этих материалов в среде с повышенной влажностью. При дальнейшем увлажнении величина ρ материалов стабилизируется.

Тангенс угла диэлектрических потерь после 5 сут увлажнения повышается с 0,03 — 0,16 до 0,8 — 1,0, а ϵ — с 6,0 до 3,0. Электрическая прочность материалов за 12 сут увлажнения снижается с 24 — 28 до 11 — 17 МВ/м.

Более высокой влагостойкостью обладает миканит НМ-2, полученный на фосфатном связующем с кислотностью 233 мг КОН. В равных условиях увлажнения величина ρ этого материала снижается на один порядок, $\text{tg } \delta$ и ϵ увеличивается с 0,01 до 0,16 и с 5,6 до 10,2 соответственно, а $E_{\text{пр}}$ снижается с 37 до 28 МВ/м. Из этих данных видно, что применение связующих при получении миканитов НМ-1 и НМ-2 приводит к снижению электроизоляционных свойств этих материалов по сравнению со свойствами исходной синтетической слюды.

При увлажнении слюдопластовых материалов наблюдается обратная картина: связующее оказывает положительное влияние на их электроизоляционные свойства по сравнению с исходной слюдопластовой бумагой, у которой ρ после увлажнения в течение 2 сут падает с $9,2 \cdot 10^{10}$ до $5,5 \cdot 10^5$ Ом·м. После 5 сут увлажнения исходная слюдопластовая бумага полностью разрушается. Еще меньшей влагостойкостью обладает пропиточный состав С-8М. После первых суток увлажнения величина ρ состава снижается до 10^4 Ом·м, стабилизируясь на этом уровне, а $E_{\text{пр}}$ уменьшается вдвое.

Материалы типа новомикалексов в силу своей природы и технологии изготовления плотные, монолитные и влагостойкие, их водопоглощение составляет 0,002 %. Приведенные в табл. 21 и на рис. 60 результаты исследования поведения этого материала в процессе длительной выдержки в условиях повышенной ($95 \pm 2\%$ при $20 \pm 2^\circ\text{C}$) влажности показали стабильность электрических свойств в этих условиях.

Таблица 23

Влияние тропической влажности на электрические свойства новомикалекса

Показатели	Исходное состояние	Время воздействия влаги, ч	
		48	200
ρ , Ом·м	10^{12}	$4 \cdot 10^8$	$3 \cdot 10^8$
ρ , Ом	10^{12}	10^8	10^8
$\text{tg } \delta$ при 10 МГц	0,0015	0,0075	0,0077
ϵ при 10 МГц	8,7	8,95	8,98

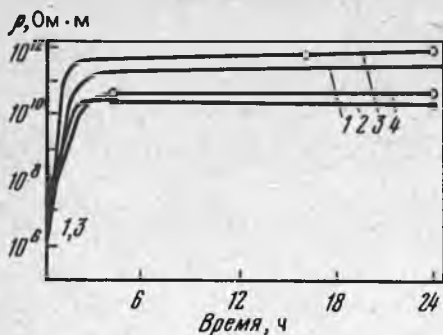


Рис. 60. Зависимость ρ листовых материалов на основе фторфлогопита от времени подсушки при 130 °С:

1 — миканит НМ-1; 2 — 4 — слодопласты С-7 (2), С-8 (3), С-9 (4)

определенные при частоте 10^{10} Гц, в этих условиях изменяются незначительно.

Несмотря на значительное снижение электрических свойств при увлажнении, листовые материалы НМ-1, НМ-2, С-7, С-8 и С-9 представляют практический интерес, ибо они легко теряют поглощенную влагу при нагревании. На рис. 60 приведены данные по восстановлению удельного объемного сопротивления увлажненных листовых материалов при нагревании до 130 °С. Полученные результаты показывают, что нагревание материалов в течение 2 ч приводит к восстановлению величин ρ всех листовых материалов до исходных значений.

Аналогичные данные получены для состава С-8М. Пропиточные составы, легко увлажняясь, так же легко отдают влагу при подсушке образцов. После прогрева материала при температуре 120 °С в течении 24 ч или нагревания его до температуры 600 °С величина ρ возрастает до 10^8 — 10^{10} Ом·м.

ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ФТОРФЛОГОПИТА В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ЭЛЕКТРООБОРУДОВАНИИ Листовые и ленточные материалы

Высоконагревостойкие листовые и ленточные электроизоляционные материалы на основе фторфлогопита (щипаного и скрапа) применяют как в высоковольтном, так и в низковольтном электрооборудовании (табл. 24, 25). Рабочие температуры, приведенные в табл. 24, относятся к материалам, предназначенным для высоковольтного электротехнического оборудования (3 — 6 кВ). В низковольтном электротехническом оборудовании (до 380 В) благодаря этим материалам длительная рабочая температура может быть повышена до 850 — 950 °С.

В табл. 23 приведены величины удельного объемного ρ и поверхностного ρ_S сопротивлений, тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ и диэлектрической проницаемости ϵ новомикалекса, определенные в процессе увлажнения в течение 200 ч в условиях $95 \pm 2\%$ влажности при температуре 40 ± 2 °С (тропическая влажность).

Тропическая влажность оказывает влияние на электрическое сопротивление материалов, вызывая понижение его величины на четыре порядка относительно исходных значений. Величины $\operatorname{tg} \delta$ и ϵ ,

Таблица 24

**Классификация высоконагревостойких листовых
и ленточных материалов на основе фторфлогопита**

Материал		Технические условия	Наполнитель	Связующее	Длительная рабочая температура, °С
Наименование	Марка				
Прокладочный миканит	ПФСА	ТУ ОЯШ 503.014 — 75	Щипаный фторфлогопит	Алюмофосфат	700
Формовочный миканит	ФФСА	Ту ОЯШ 503.010 — 75	То же	"	600
Формовочный слюдопалст	ФИСФ, ФИСК	Ту ОЯШ 503.013 — 75	Слюдопластовая бумага из фторфлогопита	Ортофосфорная кислота (для ФИСФ) Кремнийорганический лак (для ФИСК)	500
Слюдопластовая лента	ЛИСК	Ту ОЯШ 503.011 — 75	То же	Кремнийорганический лак	500
Стеклослюдопластовая лента	ЛИСР-Т	ТУ ОЯШ 503.012 — 75	То же, стеклоткань	Раствор стирольного каучука	500

Таблица 25

Размеры листовых и ленточных материалов и допускаемые отклонения

Материал	Толщина, мм	Допускаемые отклонения по толщине, мм		Длина, мм	Допускаемые отклонения по длине, мм	Ширина, мм	Допускаемые отклонения по ширине, мм
		в отдельных точках	средние				
ПФСА	0,30; 0,35; 0,40;	± 0,10	± 0,05	500	± 15	200	± 15
ФФСА	0,50; 0,20; 0,25; 0,30						
ФИСФ	0,40	± 0,12	± 0,06	500	± 15	200	± 15
	0,50						
	0,20	± 0,04	± 0,02				
	0,25	± 0,06	± 0,04				
0,30							
ЛИСК	0,12	± 0,12	± 0,01	500	± 15	20	± 2
ЛИСР-Т	0,10	± 0,02	± 0,01	500	± 15	20	± 2

Электрические и механические свойства электроизоляционных материалов на основе фторфлоголита

Показатели*	ПФСА		ФФСА		ФИСФ		ФИСК	
	по ТУ	фактически	по ТУ	фактически	по ТУ	фактически	по ТУ	фактически
ρ , Ом·м								
20 °	10^{11}	$2,5 \cdot 10^{13}$	10^{10}	$3,0 \cdot 10^{11}$	10^8	$3,8 \cdot 10^{10}$	10^8	$1,0 \cdot 10^{10}$
500 ± 10 °	10^8	$2,0 \cdot 10^{11}$	10^7	$8,1 \cdot 10^9$	10^7	$3,9 \cdot 10^9$	10^6	$1,4 \cdot 10^9$
600 ± 10 °	10^7	$1,8 \cdot 10^{10}$	10^6	$1,4 \cdot 10^9$	10^6	$1,2 \cdot 10^8$	10^5	$1,0 \cdot 10^8$
700 ± 10 °	—	$4,2 \cdot 10^8$	—	$1,5 \cdot 10^8$	—	$9,5 \cdot 10^7$	—	$1,6 \cdot 10^7$
850 ± 20 °	10^5	$5,0 \cdot 10^6$	10^5	$4,0 \cdot 10^6$	10^5	$4,3 \cdot 10^6$	10^4	$1,6 \cdot 10^6$
tg δ								
20 °	0,03	0,010	0,05	0,043	0,15	0,12	0,15	0,15
500 ± 10 °	0,08	0,079	0,15	0,110	0,50	0,43	0,60	0,47
600 ± 10 °	0,15	0,137	0,30	0,230	—	—	—	—
700 ± 10 °	0,50	0,222	—	0,700	—	—	—	—
δ								
20 °	—	4,4	—	4,7	—	5,6	—	13,7
500 ± 10 °	—	6,0	—	6,8	—	13,8	—	13,5
600 ± 10 °	—	7,2	—	7,2	—	—	—	—
700 ± 10 °	—	10,9	—	12,5	—	—	—	—
$E_{пр}$, МВ/м								
20 °	25	37,4	20	28,9	15	28,3	17	21,0
500 ± 10 °	15	—	10	—	10	—	12	—
600 ± 10 °	12	17,5	8	16,6	7	15,3	8	16,0
700 ± 10 °	10	14,4	6	13,5	5	12,4	6	10,2
850 ± 20 °	—	9,5	—	8,2	—	8,1	—	7,1

*Удельная разрывная нагрузка (в Н/см) для ЛИСК по ТУ не менее 20, фактически 32, для ЛИСР-Т по ТУ— 18, фактически 32; сопротивление надрыву (в Н) соответственно для ЛИСК — 7 и 8,2, для ЛИСР-Т — 13 и 14,6. Фактическая величина $E_{пр}$ для ЛИСК — 17,2 МВ/м, для ЛИСР-Т — 16,5 МВ/м.

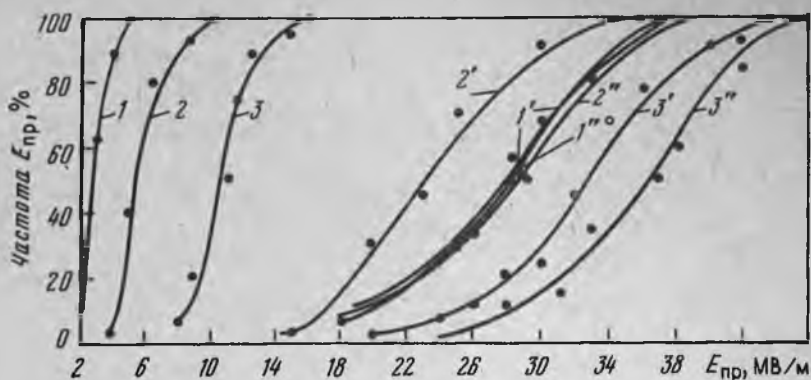


Рис. 61. Распределение частот численных значений электрической прочности материалов из синтетической слюды толщиной 0,3 мм после различной термообработки:

1, 1', 1'' — формовочный слюдопласт ФИсФ; 2, 2', 2'' — формовочный миканит ФФсА; 3, 3', 3'' — прокладочный миканит ПФсА. 1, 2, 3, — 120 °С (1 ч); 1', 2', 3' — 200 °С (1 ч); 1'' — 600 °С (3 ч); 2'', 3'' — 500 °С (4 ч)

Формовочный и прокладочный миканиты изготавливают из щипаной слюды фторфлогопита, склеенной алюмофосфатными связующими. Формовочный миканит выпускают непрессованным; прокладочный миканит — прессованным при температуре 200 °С. Формовочные слюдопласты получают на основе слюдопластовой бумаги из фторфлогопита, пропитанной ортофосфорной кислотой (слюдопласт ФИсФ) или кремнийорганическим лаком (слюдопласт ФИсК).

Слюдопластовую ленту ЛИсК изготавливают на основе слюдопластовой бумаги из фторфлогопита, промазанного с двух сторон кремнийорганическим лаком, стеклослюдопластовую ленту ЛИсР-Т — на основе слюдопластовой бумаги из слюды фторфлогопит и бесщелочной стеклоткани. Склеивают стеклоткань с бумагой при помощи раствора стирольного каучука.

Исследованы свойства полученных материалов в исходном состоянии и после различной термической обработки, а также определена зависимость электрической прочности от толщины материалов (табл. 26, 27; рис. 61). Перед испытанием образцы материалов толщиной 0,3 мм термически обрабатывали: ПФсА и ФФсА — 500 °С, 4 ч; ФМсФ — 600 °С, 3 ч; ФИсК — 600 °С, 12 ч; ЛИсК и ЛИсР-Т испытывали без предварительной термообработки.

Результаты испытаний (см. табл. 27 и рис. 61) показывают, что при равных толщинах электрическая прочность материалов, прошедших термическую обработку, значительно больше, чем у тех же материалов в исходном состоянии. Исключение составляет слюдопласт ФИсК, изготовленный на кремнийорганическом лаке, у которого после термообработки при 200 °С $E_{пр}$ не изменяется, а после термообработки при

Электрическая прочность материалов толщиной 0,3 мм после термообработки

Материал	Электрическая прочность, МВ/м				
	в исходном состоянии*	после термической обработки при			
		200 °С, 1ч	500 °С, 4ч	600 °С, 3ч	600 °С, 12ч
ФФсА	5,9	23,6	28,9	—	—
ПФсА	11,0	32,4	37,4	—	—
ФИСФ	3,2	28,0	—	28,3	—
ФИСК	27,3	27,5	—	—	21,0

*Исходное состояние материалов: ФФсА и ПФсА — после сушки при 120 °С; ФИСФ — после прессования при 120 °С; ФИСК — после прессования при 15 — 25 °С.

Таблица 28

Зависимость электрической прочности (в МВ/м) материалов от толщины

Материал	Толщина, мм				
	0,20	0,25	0,30	0,40	0,50
ФФсА	23,6	22,3	23,6	20,2	21,3
ПФсА	—	—	32,4	26,9	30,1
ФИСФ	—	23,6	28,0	—	—
ФИСК	26,7	28,8	27,5	25,8	—

600 °С несколько снижается, что объясняется деструкцией кремний-органического связующего.

Поскольку полученные материалы применяют в электротехническом оборудовании в виде листов и лент различной толщины, важно было выяснить зависимость электрической прочности от толщины материала (табл. 28). Перед испытанием все материалы прошли термическую обработку при 200 °С в течение 1 ч. Их электрическая прочность в диапазоне толщин от 0,2 до 0,5 мм практически находится на одном уровне. Полученный разброс величин электрической прочности объясняется неоднородностью материалов.

Пропиточные составы

Высоконагревостойкие электроизоляционные пропиточные составы СПВ-8 и СПВ-9 на основе порошкообразного фторфлогопита могут применяться в электротехническом оборудовании с длительной рабочей температурой 850 °С.

**Электрические и механические свойства электроизоляционных
пропиточных составов на основе фторфлогопита**

Показатели	СПВ-8		СПВ-9	
	по ТУ	фактически	по ТУ	фактически
ρ , Ом·м*				
15 — 35 °С	10^{10}	10^{10}	10^{10}	10^{10}
600 ± 10 °С	10^8	10^8	10^8	10^8
850 ± 20 °С	10^6	10^7	10^6	10^7
$E_{пр}$, МВ/м ^{см}				
15 — 35 °С	6,0	10	6,0	6 — 8
600 ± 10 °С	5,0	5,5	5,0	5 — 7
850 ± 20 °С	2,0	—	2,0	5 — 6
$\sigma_{изг}$, МПа**				
15 — 35 °С	15	22	15	15 — 30
600 ± 10 °С	20	25	20	20 — 27
850 ± 20 °С	20	20	20	23
$\sigma_{уд}$, кДж/м ² **				
15 — 35 °С	0,6	1,2	0,6	0,8 — 1,0
600 ± 10 °С	0,8	0,8	0,8	0,8 — 0,9
850 ± 20 °С	0,9	0,9	0,9	0,9

*На пленках толщиной 50 ± 0,5 мкм.

**На прессованных образцах толщиной 2 мм.

Состав СПВ-9 отличается от состава СПВ-8 большей стабильностью. Состав СПВ-8 изготавливают непосредственно перед применением, а состав СПВ-9 передают потребителю в готовом виде. Составы представляют собой суспензии белого цвета. Условная вязкость по вискозиметру ВЗ-4 при 20 ± °С составляет 13 — 25 с. Состав СПВ-8 сохраняется в течение 1 сут, состав СПВ-9 — 90 сут. Отвержденная пленка составов должна быть гладкой, однородной, не должна содержать грубых частиц наполнителя (табл. 29).

В отвержденном состоянии образцы пропиточных составов имеют плотность 2570 кг/м³, их пористость составляет около 25 %, водопоглощение 11,5 %, цементирующая способность 10 — 15 Н.

**Фторфлогопитовые материалы
в макетах электрических машин**

В исходном состоянии миканиты являются гибкими материалами, из которых можно формировать различные электроизоляционные изделия: трубки, коробочки, гильзы, сегменты и др. Эти материалы могут быть использованы в качестве гибкой листовой и ленточной изоляции твердых и мягких гильз, прокладок и т.п. (рис. 62).

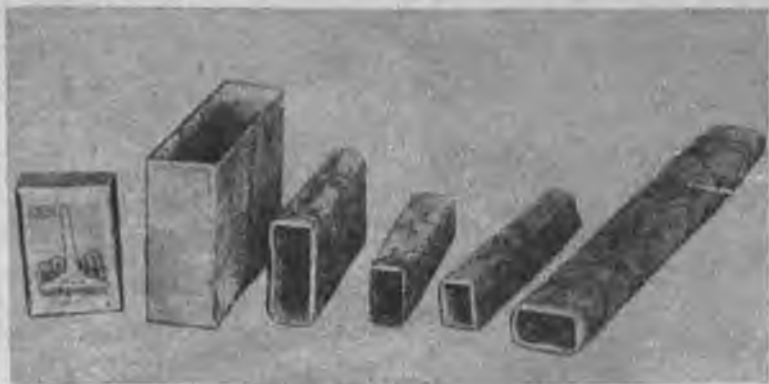


Рис. 62. Изделия, изготовленные из миканита на основе фторфлогопита

Слюдопластовые материалы из синтетической слюды отличаются от миканитов большей равномерностью по толщине. Из них можно формовать электроизоляционные изделия с меньшим радиусом закругления без значительного снижения электрической прочности, а также получать весьма тонкие (до 50 – 70 мкм) материалы. Слюдопластовые материалы из синтетической слюды применяются в электрических машинах и аппаратах, работающих длительно при температуре 600 °С и выше в виде гибкой листовой и непрерывной ленточной изоляции, твердых и мягких гильз, прокладок и т.п.

Исследование электроизоляционных свойств миканита и слюдопласта проводили в макетах, которые имитировали стержни статорной обмотки

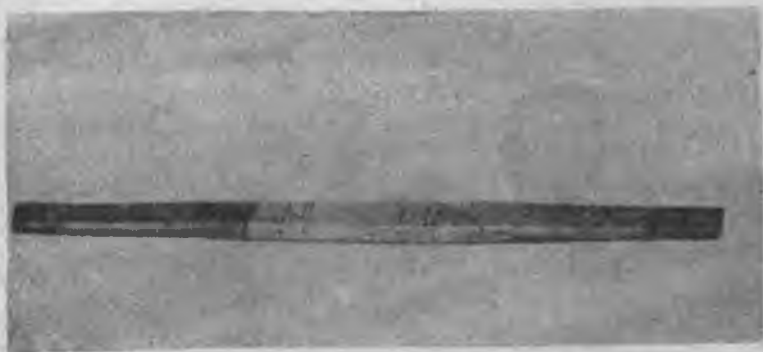


Рис. 63. Стержень, изолированный миканитом и слюдопластом

электрической машины и представляли собой медные никелированные шины, размером 6x30x450 мм (рис. 63). На центральную часть шины на длине 190 мм наносился миканит (имитация пазовой части), а на закраины — слюдопласт в виде ленты с перекрытием (имитация изоляции лобовых частей). Место перехода от пазовой части к лобовой выполнялось в виде конуса. Толщина изоляции макета составляла 1,5 мм. Изоляцию макетов исследовали в исходном состоянии и в процессе старения при температуре 500 °С (рис. 64, 65).

Электрические характеристики изоляции макетов как в исходном состоянии, так и после теплового старения в течение 8000 ч при температуре 500 °С находятся на достаточно высоком уровне: $\text{tg } \delta$ в исходном состоянии при 500 °С равен 0,12, а после старения — 0,18; ρ — соответственно $1,0 \cdot 10^{10}$ Ом·м и $5,0 \cdot 10^{10}$ Ом·м.

Величина $\text{tg } \delta$ изоляции макетов с увеличением напряжения до 6 кВ повышается незначительно (см. рис. 65). В исходном состоянии при напряжении 1 кВ $\text{tg } \delta$ равен 0,13, а при 6 кВ — 0,17. После теплового старения при температуре 500 °С в течение 8000 ч $\text{tg } \delta$ равняется соответственно 0,17 и 0,21.

Электрическая прочность изоляции макетов в исходном состоянии при температуре 20 °С составляет 20 МВ/м, при 500 °С — 15 МВ/м, после 8000 ч теплового старения при температуре 500 °С — соответственно 12 и 8 МВ/м.

В качестве электрода при измерении электрических свойств изоляции макетов использовали серебряную пасту, которую вжигали на поверхность миканита при температуре 600 °С. Длина электрода составляла 50 мм. При измерении $\text{tg } \delta$ и ρ на расстоянии 15 мм от центрального электрода наносили два электрода (охранные кольца) шириной по 5 мм, которые заземляли. Подводку и съем напряжения с этих электродов осуществляли накладными электродами из нержавеющей стали.

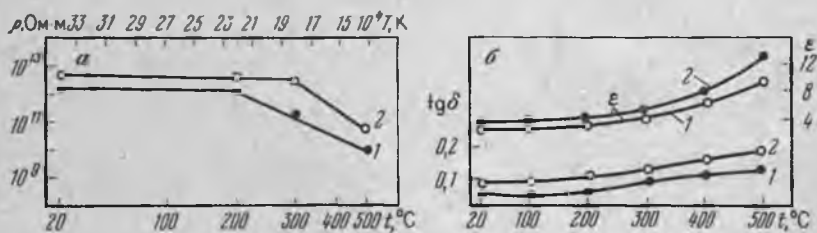
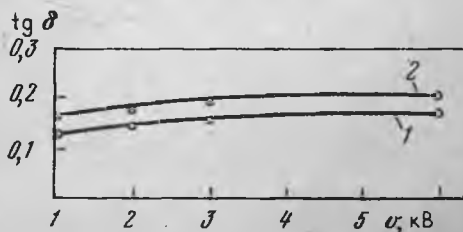


Рис. 64. Зависимости ρ (а), $\text{tg } \delta$ и ϵ (б) изоляции макетов от температуры [1]:

1 — в исходном состоянии; 2 — после 8000 ч старения при 500 °С

Рис. 65. Зависимость $\text{tg } \delta$ изоляции макетов от напряжения при 500 °С:

1 — в исходном состоянии; 2 — после 8000 ч старения



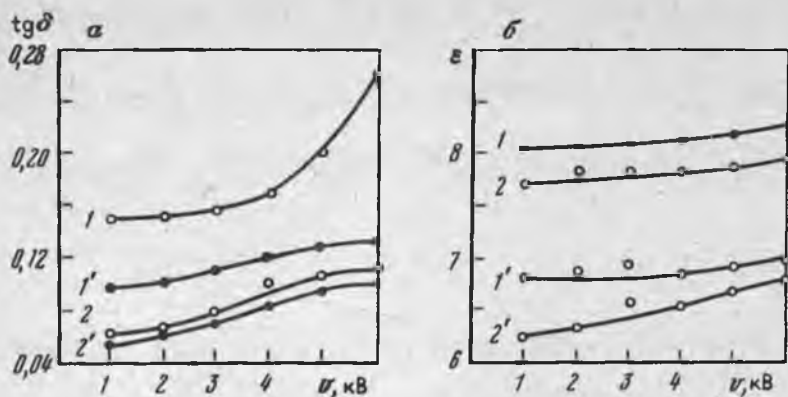


Рис. 66. Зависимости $\text{tg } \delta$ (а) и ϵ (б) изоляции макетов при 400°C от величины приложенного напряжения при частоте 400 Гц (1, 1') и 2400 Гц (2, 2'):

1, 2 — слюдопласт; 1', 2' — миканит

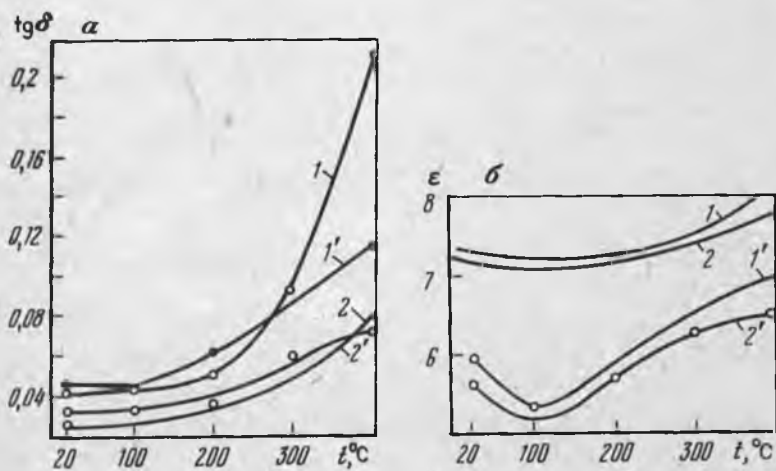


Рис. 67. Зависимости $\text{tg } \delta$ (а) и ϵ (б) изоляции макетов от температуры при напряжении 3 кВ, частоте 400 Гц (1, 1') и 2400 Гц (2, 2'):

1, 2 — слюдопласт; 1', 2' — миканит

Объемное электрическое сопротивление измеряли прибором Т0-3 при напряжении 1000 В. Высокое напряжение подавали на шину.

Тангенс угла диэлектрических потерь и диэлектрическую проницаемость изоляции макетов в зависимости от температуры и напряжения при частоте 50 Гц измеряли на высоковольтном мосте Р-525. В качестве индикатора использовали вибрационный гальванометр.

Электрическую прочность определяли на пробивной установке согласно ГОСТ 64XX — 71.

Описанные выше макеты стержней статорной обмотки электрической машины испытывали также с применением изоляции одного вида: только миканита или только слюдопласта. Результаты испытания макетов (рис. 66 и 67) показали, что при увеличении приложенного напряжения $\operatorname{tg} \delta$ макетов, изолированных миканитом, изменяется незначительно, что свидетельствует о хорошей монолитности изоляции. Величина $\operatorname{tg} \delta$ макетов, изолированных слюдопластом, вследствие ионизации воздушных включений с ростом приложенного напряжения возрастает, поскольку материал обладает значительной пористостью.

С повышением температуры $\operatorname{tg} \delta$ изоляции макетов обоих типов возрастает, а с увеличением частоты — падает, причем у макетов, изолированных слюдопластом, интенсивнее. Диэлектрическая проницаемость для макетов обоих типов изменяется аналогично $\operatorname{tg} \delta$. Тангенс угла диэлектрических потерь и диэлектрическая проницаемость изоляции макетов, находящейся под воздействием высокого напряжения синусоидальной формы (от 100 В до 10 кВ) повышенной частоты (от 400 до 2400 Гц), определяли на установке, работающей по принципу использования фазовых, амплитудных и энергетических соотношений в резонансном контуре. В результате исследований электроизоляционных материалов, полученных на основе синтетической слюды, установлено, что величина $\operatorname{tg} \delta$ миканита и слюдопласта при температурах 400 — 500 °С в диапазоне частот (50 — 2400 Гц) и напряжений (1 — 6 кВ) достаточно мала. Это свидетельствует о том, что на базе этих материалов может быть создана высоковольтная (до 6 кВ) и высокотемпературная (до 500 °С) изоляция электрических машин и аппаратов. Эти материалы пригодны также для низковольтного электротехнического оборудования, длительно работающего при температурах 600 — 850 °С.

В низковольтном электротехническом оборудовании применяют пропиточный состав на основе фторфлогопита.

Для максимального приближения экспериментальных условий к условиям в электротехнических конструкциях проведено испытание в соответствующих макетах, показанных на рис. 68 и 69 [24].

После термообработки изолированных макетов (см. рис. 68) их подвигали двукратной пропитке в пропиточном составе С-8М в вакуумном котле при остаточном давлении $2,6 \cdot 10^3$ Па при температуре 15 — 35 °С. Пропиточные макеты запекали на воздухе при температуре 650 °С в течение 5 — 6 ч.

Для определения электрических свойств изоляции и контроля ее качества макеты испытывали в процессе их изготовления: после укладки

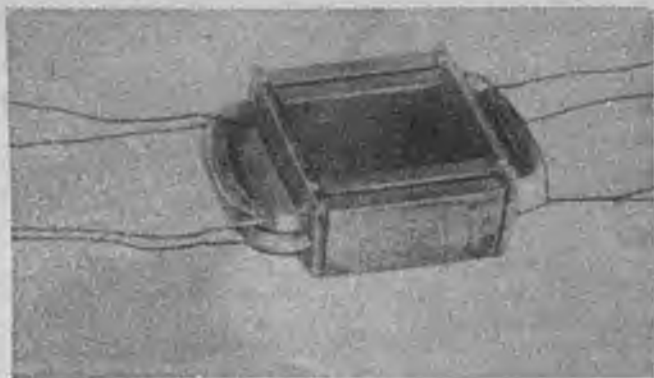


Рис. 68. Макет обмотанного статора электродвигателя

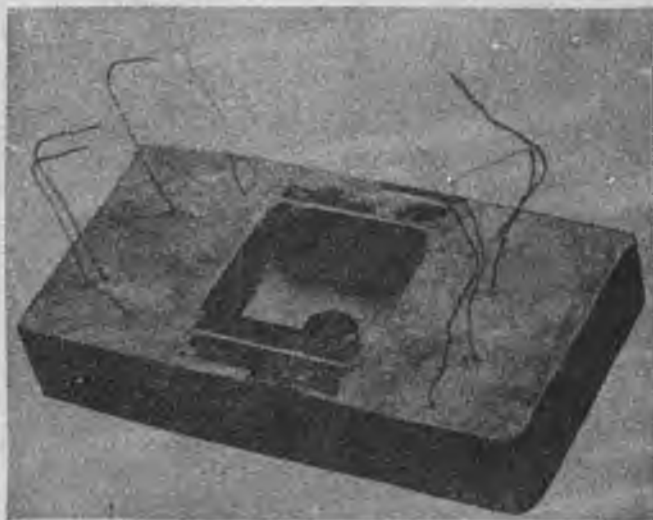


Рис. 69. Макет статора электродвигателя после пропитки и компаундировки

обмоток в пазы и термообработки, после пропитки и термообработки, после заливки компаундом и термообработки (табл. 30).

Сопротивление изоляции от корпуса этих макетов при 20°C составляет после окончательной термообработки $(1,5 - 3,9) \cdot 10^{12}$ Ом и при 600°C — $(1,0 - 1,3) \cdot 10^7$ Ом; сопротивление междукатушечной изоляции — соответственно $(1,9 - 7,7) \cdot 10^{12}$ Ом и $(3,5 - 6,0) \cdot 10^6$ Ом. Пропиточный состав защищает витковую, межслойную и корпусную изоляцию.

Пробивное напряжение (в кВ) изоляции средних макетов с обмоткой из провода ПОЖ-12а, пропитанной составом М-8М

Вид изоляции	Температура испытания, °С	Значения пробивного напряжения	После укладки обмоток в пазы маекта и последующей термообработки	После двукратной вакуумной пропитки и термообработки	После заливки компаундом и термообработки
Витковая	20	Среднее Минимальное	1,06 0,80	1,47 1,38	1,83 1,66
	600	Среднее Минимальное	0,75 0,72	0,92 0,84	0,87 0,78
От корпуса	20	Среднее Минимальное	3,90 3,30	5,00 3,60	5,30 4,40
		600	Среднее Минимальное	2,20 2,10	3,50 2,80

Проведены ресурсные испытания макетов в вакууме при 600 °С. Результаты испытаний показали, что сопротивление витковой изоляции между двумя проводами ПОЖ-12а после 15000 ч старения при 600 °С в вакууме практически осталось на уровне исходного значения. Аналогичные изменения сопротивления имеют место и для междуслыной изоляции и изоляции от корпуса.

Пробивное напряжение витковой и междуслыной изоляции и изоляции от корпуса составляет (в кВ) после теплового старения в вакууме соответственно: 0,26 – 0,44; 1,10 – 2,60; 1,75 – 2,90; на воздухе – для витковой изоляции – 0,29 – 0,50, для междуслыной – 0,85 – 1,30, от корпуса – 0,80 – 1,95.

ЖАРОСТОЙКИЕ ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ИЗ ФТОРФЛОГОПИТА

При исследовании физико-химических, электрических и механических свойств электроизоляционных материалов на основе фторфлогопита выявлено, что температуры порядка 600 – 700 °С не являются предельными для этих материалов. Для установления предельно допустимых для фторфлогопитовых материалов рабочих температур проведено исследование их свойств в более широком интервале температур: 900 – 1100 °С при кратковременном и 850 – 950 °С при длительном воздействии в воздушной среде и в вакууме. При измерении электрического сопротивления R в вакууме выявилась необходимость разработки нового метода испытания, так как в условиях паромасляной откачки (метод, которым пользовались при определении сопротивления при температурах до 600 °С) величина R материалов при температуре выше 700 °С на 1 – 2 порядка

понижается за счет паров масла, попадающих в камеру из откачной системы. Поэтому использовали установку с безмасляной откачкой до остаточного давления 10^{-5} Па, позволяющую получать в измерительной камере температуру до 1100°C [16]. Установка представляла собой соединенную с форвакуумным насосом испытательную камеру, откачиваемую адсорбционными насосами, которые охлаждались жидкими азотом и водородом. В камеру помещали нагревательное устройство с вмонтированными электродами и образцом. Нагреватель выполнен из молибдена, наложенного на каркас из алунда и помещенного в корпус из листового молибдена, теплоизоляцией служит засыпка Al_2O_3 . Внутрь нагревательной печи вставлен кварцевый цилиндр с бортиками, закрывающими нагреватель; в кварцевом цилиндре установлены электроды из молибдена диаметром 25 мм, высотой 25 мм, а также помещен образец исследуемого материала. В качестве соединительных проводов использовали ниобиевый проводник. Температуру измеряли хромель-алюмелевой термопарой, горячий спай которой зафиксирован на поверхности испытуемого образца. Температуру поднимали при помощи автотрансформатора со скоростью $3 - 4^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Измерения сопротивления проводили через каждые 100°C с остановкой на каждой температурной ступени в течение 10 мин для равномерного прогрева испытуемого образца по его высоте (толщине).

Определения R проводили с помощью тераомметров типа ТО-3, ТО-6 с точностью $\pm 20\%$ при определении R порядка $0,3 - 3 \cdot 10^6$ МОм при 10В и $0,3 - 3 \cdot 10^7$ при 50, 100 и 500 В.

Температурные зависимости R определяли в процессе нагревания образца по вышеуказанной методике.

Конструкция измерительной ячейки, позволила достаточно точно определить R исследуемых материалов в вакууме при остаточном давлении $10^{-4} - 10^{-5}$ Па и высокой температуре. Образцы исследуемых материалов представляли собой диски диаметром 50 мм, толщиной 2 - 3 мм или пластины размером 50×50 мм, толщиной 0,3 мм.

При определении температурной зависимости ρ фторфлогопита, миканита и слюдопласта, изготовленных на основе фторфлогопита и фосфатных связующих, а также пропиточного состава на основе золь ортокремниевой кислоты, наполненных фторфлогопитом, выявили (рис. 70), что снижение электрического сопротивления этих материалов с ростом температуры описывается уравнением Аррениуса $\lg R = A + B/T$, где R - сопротивление, A и B - константы, T - температура, и выражается ломаным графиком. Такой характер графиков обусловлен различной природой носителей заряда, проявляющейся в разных температурных областях. Так, у материалов, связующим которых служат золи ортокремниевой кислоты, а наполнителем алунд и фторфлогопит, при определении температурной зависимости ρ наблюдалась площадка, отражающая стабилизацию величины электрического сопротивления в диапазоне температур $500 - 900^{\circ}\text{C}$. При этих температурах не обнаружены фазовые превращения пропиточного состава, выявлено лишь частичное изменение строения чешуек фторфлогопита, образец приобретает более однородную структуру.

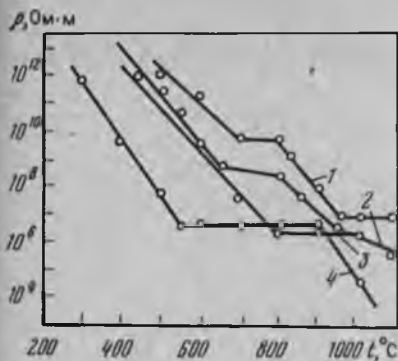


Рис. 70. Зависимость ρ жаростойких электроизоляционных фторфлогопитовых материалов в вакууме от температуры:
1 — фторфлогопит; 2 — миканит; 3 — слюдопласт; 4 — пропиточный состав

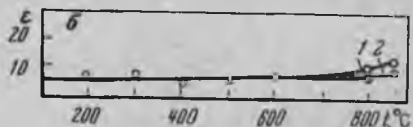
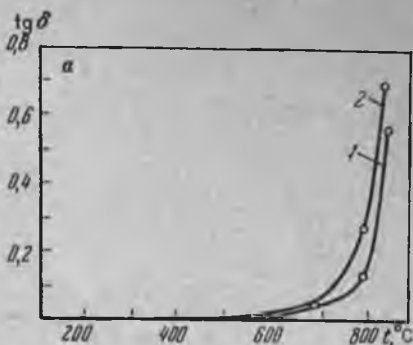


Рис. 71. Зависимость $\text{tg } \delta$ (а) и ϵ (б) жаростойких электроизоляционных фторфлогопитовых материалов в воздушной среде от температуры:

1 — фторфлогопит; 2 — миканит

ру; при температурах выше 900°C начинается деструкция фторфлогопита и образование кордиерита, который становится основной фазой при температуре порядка 1200°C .

Стабилизацию свойств при температурах $650 - 800^\circ\text{C}$ наблюдали также у миканита на основе фторфлогопита и алюмофосфатного связующего. До этих температур происходят дегидратация алюмофосфата и начало взаимодействия фторфлогопита с алюмофосфатом с образованием термически устойчивого материала; после 800°C происходят изменения в связующем (переход в мета- и ортофосфат), а после 900°C начинается деструкция фторфлогопита.

На рис. 71 приведены зависимости $\text{tg } \delta$ и ϵ жаростойких материалов из фторфлогопита от температуры в диапазоне $100 - 900^\circ\text{C}$. Уровень электрической прочности материалов из фторфлогопита в вакууме при температурах 20 и 900°C приведен в табл. 31.

Для исследуемых материалов характерна тенденция к снижению величины ρ и $E_{\text{пр}}$ и увеличению $\text{tg } \delta$ и ϵ с ростом температуры, однако и при конечной температуре материалы сохраняют свойства диэлектриков.

Для исследования поведения этих материалов при длительном воздействии температур $850 - 950^\circ\text{C}$ в разных средах проведены ресурсные испытания (табл. 32 — 34). Электрические и механические свойства определяли при комнатной температуре старения.

Электрические испытания проводили на листовых материалах толщиной $0,3$ мм, а на пропиточных составах — на образцах в виде дисков диаметром 50 мм, толщиной $2,0$ мм; механические испытания — на

Электрическая прочность жаростойких материалов из фторфлогопита в вакууме

Материал	Толщина, мм	$E_{пр}$, МВ/м	
		15 – 35 °С	900 ± 20 °С
Фторфлогопит	0,03	80 – 100	50
Миканит	0,3	40 – 50	20 – 25
Слюдопласт	0,3	20 – 35	10 – 17
Пропиточный состав	2,0	4,0 – 5,0	2,0 – 2,5

брусках толщиной 2,0 мм по общепринятой методике. Необходимо отметить, что измерения ρ материалов проводили без нанесения на образец слоя платины (из-за выгорания ее при столь высоких температурах), следствием чего могло быть завышение полученных характеристик примерно на порядок (в зоне температур от комнатной до 400 – 500 °С) по сравнению с данными, полученными при более плотном контакте между образцом и электродами.

После ресурсных испытаний внешний вид исследуемых материалов практически не изменился.

Электрические и механические свойства материалов из фторфлогопита, определенные при температурах 850 и 950 °С, близки по значениям и практически стабильны на протяжении всего срока старения как в воздушной среде, так и в вакууме. Разброс в значениях электрической и механической прочности объясняется неоднородностью материалов, так как определение этих свойств проведено на разных образцах в связи с их разрушением при испытаниях. Большие значения $E_{пр}$ в вакууме по сравнению с данными в воздушной среде пористых пропиточных составов объясняются влиянием окружающей среды (большая прочность вакуума).

В результате исследований установлено, что материалы, изготовленные на основе нормального фторфлогопита, способны длительно работать при температурах 850 – 950 °С. Для работы в таком широком диапазоне температур представляют интерес материалы, полученные из разновидностей фторфлогопита, различающихся по химическому составу, в частности, из титансодержащего фторфлогопита, свойства которого мало изучены. На основе этого материала изготовлена слюдопластовая бумага, а на ее основе с использованием фосфатного связующего получен электроизоляционный слюдопласт ФИстФ. Ниже приведены результаты исследования электрических свойств этого материала в сравнении со свойствами слюдопласта, полученного из нормального фторфлогопита и того же связующего, в разных средах: в вакууме, воздухе при нормальных атмосферных условиях, а также в условиях повышенной влажности (относительная влажность $95 \pm 2\%$, температура $20 \pm 2^\circ\text{C}$).

Таблица 32

Зависимость электрических свойств листовых фторфлогопитовых материалов от времени старения при 850 °С в вакууме

Материал	Связующее	Показатели	Температура испытания, °С	Исходное состояние	Время старения, ч				
					500	1500	3000	7000	12 000
Миканит	Фосфатное	ρ , Ом·м	15 – 35	$> 2 \cdot 10^{14}$	$> 2 \cdot 10^{14}$	$> 2 \cdot 10^{14}$	$> 2 \cdot 10^{14}$	$> 2 \cdot 10^{14}$	$> 2 \cdot 10^{14}$
			900 ± 20	$2,8 \cdot 10^6$	$1,5 \cdot 10^6$	$3,5 \cdot 10^5$	$2,5 \cdot 10^6$	$1,4 \cdot 10^6$	$8,0 \cdot 10^5$
		$E_{пр}$, МВ/м	15 – 35	22,8	16,8	25,3	21,5	21,2	17
Слюда-пласт	"	ρ , Ом·м	15 – 35	$> 2 \cdot 10^{14}$	$> 2 \cdot 10^{14}$	$> 2 \cdot 10^{14}$	$> 2 \cdot 10^{14}$	$> 2 \cdot 10^{14}$	$> 2 \cdot 10^{14}$
			900 ± 20	$10,2$	12,4	13,5	13,0	14,7	10,5
		$E_{пр}$, МВ/м	15 – 35	34,5	30,4	37,7	25,1	35,3	26,2
Слюда-пласт	Кремний-органическое	ρ , Ом·м	15 – 35	$> 2 \cdot 10^{14}$	$> 2 \cdot 10^{14}$	$> 2 \cdot 10^{14}$	$> 2 \cdot 10^{14}$	$> 2 \cdot 10^{14}$	$> 2 \cdot 10^{14}$
			900 ± 20	$1,2 \cdot 10^7$	—	$1,8 \cdot 10^6$	$2,2 \cdot 10^6$	$7,2 \cdot 10^5$	$1,2 \cdot 10^6$
		$E_{пр}$, МВ/м	15 – 35	22	—	27,5	30,6	32,4	31,4
		900 ± 20	8,0	—	15,5	19,6	23	—	

Зависимость электрических свойства пропиточного состава на основе фторфлогопита
от времени старения при 850 °С в разных средах.

Среда	Показатели	Температура испытания, °С	Исходное состояние	Время старения, ч				
				1000	3000	6000	9000	12000
Вакуум	ρ , Ом·м	15 – 35	$3,7 \cdot 10^{12}$	$6,2 \cdot 10^{12}$	$3,4 \cdot 10^{12}$	$1,0 \cdot 10^{13}$	$4,8 \cdot 10^{12}$	$9,0 \cdot 10^{12}$
		850 ± 20	$4,1 \cdot 10^6$	$1,7 \cdot 10^6$	$2,8 \cdot 10^5$	$3,5 \cdot 10^5$	$2,5 \cdot 10^5$	$2,0 \cdot 10^5$
Воздух	$E_{пр}$, МВ/м	15 – 35	$2,0 \cdot 10^{11}$	$3,0 \cdot 10^{10}$	$5,4 \cdot 10^{10}$	$3,4 \cdot 10^{10}$	—	—
		850 ± 20	$1,2 \cdot 10^6$	$3,0 \cdot 10^5$	$4,3 \cdot 10^5$	$2,3 \cdot 10^5$	—	—
Вакуум	$E_{пр}$, МВ/м	15 – 35	3,4	4,1	4,4	6,6	6,9	7,5
		850 ± 20	2,4	2,2	1,7	4,5	1,5	1,3
Воздух	$E_{пр}$, МВ/м	15 – 35	2,9	3,5	2,4	2,7	2,6	—
		850 ± 20	1,1	0,8	0,9	0,7	0,7	—

Таблица 34

Зависимость электрических свойств пропиточного состава на основе фторфлогопита
от времени старения при 850 °С в разных средах

Среда	Показатели	Температура испытания, °С	Исходное состояние	Время старения, ч				
				1000	3000	6000	9000	12000
Вакуум	$\sigma_{изг}$, МПа	15 – 35	28,7	38,4	43,6	39,0	31,2	35
		850 ± 20	32,7	34,4	49,9	34,0	—	38,0
		15 – 35	28,7	40,6	45,6	40,0	—	—
		950 ± 20	32,7	29,3	—	47,0	—	—
Воздух	$\sigma_{уд}$, КДж/м ²	15 – 35	28,7	37,4	47,6	47,0	—	—
		850 ± 20	32,7	29,4	60,8	55,8	47,4	—
Вакуум	$\sigma_{уд}$, КДж/м ²	15 – 35	0,6	1,0	1,6	0,6	1,8	1,2
		850 ± 20	0,5	1,0	1,3	0,4	1,1	1,0
		15 – 35	0,6	2,0	2,2	1,6	—	—
		950 ± 20	0,5	1,6	2,1	1,1	—	—
Воздух	$\sigma_{уд}$, КДж/м ²	15 – 35	0,6	3,1	1,8	2,9	2,0	—
		850 ± 20	0,5	3,1	2,5	1,7	1,9	—

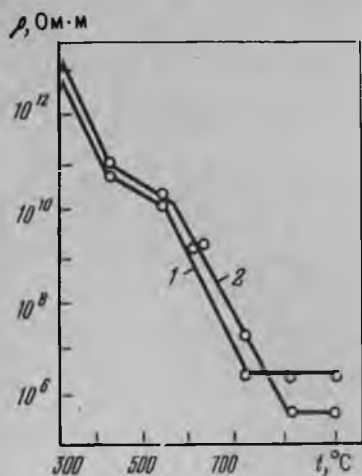


Рис. 72. Зависимость ρ слюдопластов на основе разных фторфлогопитов в воздушной среде от температуры:

1 — титансодержащий фторфлогопит; 2 — нормальный фторфлогопит

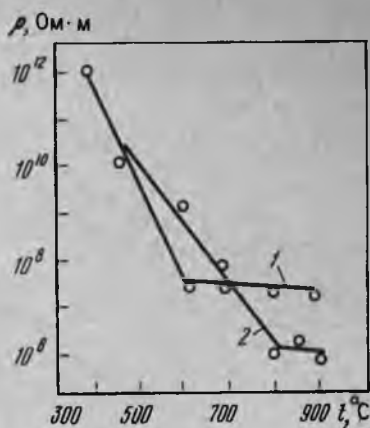


Рис. 73. Зависимость ρ слюдопластов на основе разных фторфлогопитов в вакууме от температуры:

1 — титансодержащий фторфлогопит; 2 — нормальный фторфлогопит

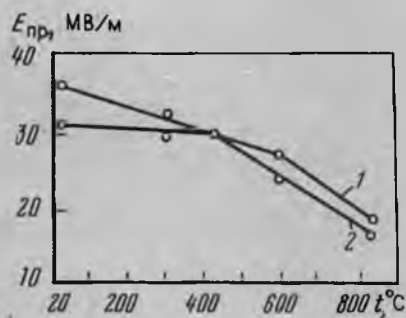


Рис. 74. Зависимость $E_{\text{прт}}$ слюдопластов на основе разных фторфлогопитов от температуры:

1 — титансодержащий фторфлогопит; 2 — нормальный фторфлогопит

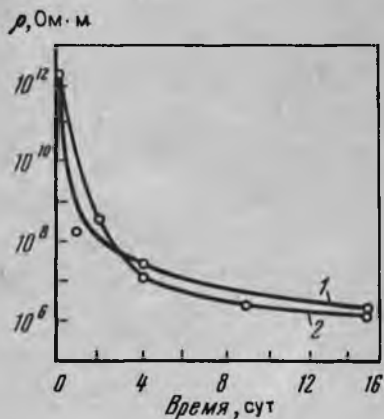


Рис. 75. Зависимость ρ слюдопластов на основе разных фторфлогопитов от времени увлажнения:

1 — титансодержащий фторфлогопит; 2 — нормальный фторфлогопит

Определяли температурные зависимости электрических свойств в воздушной среде и в вакууме в диапазоне температур 20 — 1000 °С (рис. 72 — 75), а также временные зависимости ρ в условиях повышенной влажности при продолжительности увлажнения до 15 сут. В диапазоне температур от комнатной до 700 °С кривые температурной зависимости ρ обоих слюдопластов практически совпадают (см. рис. 72) или различаются незначительно (см. рис. 73) при более высоких температурах материал на титансодержащем фторфлогопите имеет преимущество на 1,0 — 1,5 порядка. Величины $E_{пр}$ обоих материалов близки во всем диапазоне температур (см. рис. 74).

При определении зависимости ρ слюдопластов на разных фторфлогопитах от времени выдержки в условиях повышенной влажности перед испытаниями на образцы слюдопластов наносили методом катодного напыления платиновые электроды диаметром 25 мм. Материалы обладают одинаковой влагостойкостью — кривые практически совпадают (см. рис. 75).

В результате проведенной работы выявлена целесообразность получения титансодержащего фторфлогопита для создания на его основе электроизоляционных слюдопластов, не уступающих по свойствам слюдопластам на нормальном фторфлогопите и имеющих некоторое преимущество по величине удельного объемного сопротивления при температурах 800 — 900 °С.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Фторфлогопит — это существу новый кристалл, не имеющий природного аналога, хотя в природе встречаются образцы флогопита, в которых часть гидроксила заменена фтором.

История работ по созданию экономичных технологий синтеза фторфлогопита как у нас в стране, так и зарубежом насчитывает уже не одно десятилетие.

В СССР синтез фторфлогопита осуществляется в тиглях из углеродистой стали в электропечах сопротивления с молибденовыми нагревателями. Слитки продуктов синтеза сложены из собственно фторфлогопита и постоянно встречающихся минералов: периклаза, фторамфибола, форстерита, норбергита, хондродита, селлаита и др. Все слитки содержат стекло различного состава. Количество примесных минералов и стекла составляет порядка 5 — 10 % массы слитка.

С физико-химической точки зрения образование фторфлогопита основано на взаимодействии ряда оксидов и фторидов, образующих пятикомпонентную фторсиликатную систему: $K_2O - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - MgF_2$. Многообразие составов шихт, предложенных для кристаллизации фторфлогопита, связано с необходимостью увеличения выхода слюды, снижения температуры плавления шихты, улучшения кристаллизационной способности расплава, уменьшения его корродирующего действия, компенсации потерь летучих и т.д.

В основу классификации и физико-химического изучения шихт, а также суждений о процессе минералобразования в процессе кристаллизации расплава положена псевдотройная диаграмма 'форстерит — лейцит — селлаит. Данная диаграмма характеризует любые шихты из оксидов и фторидов, применявшиеся в практике синтеза фторфлогопита.

Составы, рекомендуемые зарубежной литературой для синтеза фторфлогопита расположены в области диаграммы, характеризуемой избытком калия, магния и фтора.

Наряду с химическим составом шихты, для технологии синтеза фторфлогопита первостепенное значение имеют ее вещественный состав, подбор качественных сырьевых материалов. Компоненты шихты должны удовлетворять следующим требованиям: промышленная доступность, достаточная чистота, относительно невысокая стоимость и др.

Перечисленные свойства в большой степени имеются в калиевом полево шпате. Сравнительно доступный, дешевый и технологичный, он составляет 50 — 70 % массы шихты. Для синтеза слюды желательно применение калиевого полевого шпата следующего состава (в %): $SiO_2 - 65$ и менее, $Al_2O_3 - 13 - 18$, $K_2O - 14$ и более, $Na_2O -$ менее 2, $Fe_2O_3 -$ менее 0,07; SiO_2 в виде кварца нежелателен. Однако этим требованиям не отвечает полевошпатовое сырье, производимое промышленностью. Поэтому необходима разработка методов обогащения полевых шпатов или их замена другим видом сырья.

Слагающие слиток пластины фторфлогопита образуют пачки, ориентированные по отношению друг к другу под разными углами и пророс-

шие друг в друга. Этот недостаток резко уменьшает конечный выход готовых пластин. Увеличение выхода монокристалльных пластин — одна из главных задач, стоящих перед исследователями.

Длительное время проводятся исследования по кристаллизации слюды на затравку. В Японии разработан метод кристаллизации слюды на затравку в плоском платиновом тигле. Но применение платины для массового промышленного получения фторфлогопита вряд ли будет экономически оправдано. В связи с этим в нашей стране кристаллизация слюды на затравку осуществляется в основном в молибденовых тиглях.

Разработаны методы, позволяющие получить бездефектные пластины выращиванием на затравке. Эти методы в настоящее время еще не дают необходимой воспроизводимости результатов и не технологичны, в качестве затравки и "шихты" используются пластины фторфлогопита, полученные спонтанным методом; очень сложна и трудоемка операция подготовки и снаряжения тиглей и др. Но эти методы в последнее время усиленно совершенствуются, и есть надежда, что они найдут применение в производстве.

Управлять свойствами искусственной слюды в определенной мере можно направленным изменением ее химического состава путем различных изоморфных замещений атомов. Изменить состав фторфлогопита можно за счет замещений катионов во всех позициях.

Наличие большого числа слюд разного состава может создать неправильное представление о будто бы неограниченных возможностях получения различных технически годных кондиционных кристаллов слюд. Фактически это далеко не так, потому что получение этих слюд в лабораторных условиях еще не говорит о возможности промышленного получения крупных кристаллов. Тем не менее, за счет вариаций состава имеется реальная возможность синтеза слюд с необходимыми физическими характеристиками: более высокой по отношению к калиевому фторфлогопиту температурой, устойчивостью, гибкостью, расщепляемостью, электроизоляционными свойствами, избирательным светопоглощением и т.д. Уже получены и исследованы более термоустойчивые фторфлогопиты с добавками бария и титана.

На основе фторфлогопита разработана и исследована группа новых высоконагревостойких и жаростойких электроизоляционных материалов, способных длительно работать в воздушной среде и в вакууме при температурах 600 — 850 °С. Эта группа материалов включает листовые и ленточные материалы, пропиточные составы и новомикалекс.

До получения фторфлогопита создание электроизоляционных материалов с длительной рабочей температурой выше 600 °С было невозможным, так как природные слюды мусковит и флогопит при этих температурах теряют электроизоляционные свойства и разрушаются. Производство фторфлогопита и использование его способности реагировать при высоких температурах с различными связующими позволили создать новые электроизоляционные материалы с высокой термической устойчивостью и уникальными электрическими свойствами при длительной эксплуатации в различных средах при температурах до 850 °С.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александров М.Н., Тучинский А.М. Определение тангенса угла диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости изоляции на основе слюды фторфлогопит. — электротехническая промышленность. Сер. "Электротехнические материалы", 1974, вып. 11 (52), с 8 — 9.
2. Аникин И.Н. Основные особенности кристаллизации слюды (флогопита) из расплава. — В кн.: Рост кристаллов. Т.12. Ереван, 1977, с. 57 — 67.
3. Аникин И.Н., Ишбулатов Р.А. Кристаллизация фторслюды из растворов в расплавах фторидов. — Докл. АН СССР, 1973, т. 212, № 4, с. 942 — 945.
4. Аникин И.Н., Матвеев С.И. О температурной устойчивости искусственных слюд. — Докл АН СССР, 1970, т. 193, № 2, с. 327 — 329.
5. Аникин И.Н., Матвеев С.И. О кристаллизации слюд типа фторфлогопита из расплава и о вязкости расплава. — В кн.: Экспериментальные исследования минералообразования в сухих окисных и силикатных системах. М., 1972, с. 248 — 255.
6. Вильке К.Т. Методы выращивания кристаллов. М., Недра, 1968.
7. Голенко В.П., Матвеев С.И. Пирогенный синтез фторфлогопита из природных слюд. — Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1979, т. 15, № 11, с. 2045 — 2046.
8. Голенко В.П., Матвеев С.И., Путилин Ю.М. Причины дефектного кристаллообразования фторфлогопита. — В кн.: Синтез минералов и экспериментальные исследования. М., 1981, с. 99 — 103.
9. Голышев В.Д., Гоник М.А., Путилин Ю.М. Измерение теплопроводности расплавов диэлектриков при высоких температурах. — В кн.: Синтез минералов и экспериментальные исследования. М., 1981, с. 91 — 93.
10. Григорьев Д.П. О роли фтористых, хлористых и вольфрамвоокислых соединений при искусственном получении магниевых слюд. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1935, вып. 2, с. 347 — 353.
11. Искусственная слюда. Библиогр. указатель отечественной и зарубежной литературы за 1962 — 1966 гг. Вып. 2. М., ВИЗМС, 1971. (Всесоюз. науч.-исслед. ин-т синтеза минер. сырья).
12. Искусственная слюда. Библиогр. указатель отечественной и зарубежной литературы за 1966 — 1973 гг. Вып. 3. М., ВИЗМС, 1978. (Всесоюз. науч.-исслед. ин-т синтеза минер. сырья).
13. Исследование влияния характера температурного поля на качество кристаллов фторфлогопита/В.А. Ладыгин, М.М. Ладыгина, Ю.М. Путилин, В.Г. Яроцкий. — В кн.: Синтез минералов и экспериментальные исследования. М., 1981, с. 110 — 111.
14. Калитянский В.И., Аснович Э.З., Колганова В.А. Электроизоляционные материалы высокой нагревостойкости. — В кн.: Справочник по электротехническим материалам. Т. 2. М., 1974, с. 390 — 432.
15. Коваленко А.М., Новохатский И.А., Петров Г.С. Влияние газов на поверхностное натяжение окисных расплавов. — В кн.: Физич. химия поверхностных явлений в расплавах. Киев, 1971, с. 186 — 189.
16. Колганова В.А., Донде А.П. Исследования электрического сопротивления электроизоляционных материалов высокой нагревостойкости в вакууме при температуре 1000 °С. — Электротехническая промышленность. Сер. "Электротехнические материалы", 1980, вып. 6 (119), с. 81 — 84.
17. Лейзерзон М.С. Синтетическая слюда. М.—Л., Госэнергоиздат, 1962.
18. Моргунова К.Н. Электроизоляционный пропиточный состав. — Труды Всесоюз. электротехн. ин-та, 1976, вып. 82, с. 17 — 26.
19. О разложении фторфлогопита при высоких температурах/В.А. Ладыгин, М.М. Ладыгина, Ю.М. Путилин и др. — В кн.: Синтез минералов и экспериментальные исследования. М., 1981, с. 107 — 110.
20. Слюда. Библиогр. указатель отечественной и иностранной литературы за 1930 — 1962 гг. М., 1962. (Всесоюз. науч.-исслед. ин-т пьезооптич. минер. сырья).

21. Срук Я.П., Колодиева С.В., Колодиев Б.Н. Приставка для измерения высокотемпературных диэлектрических потерь в твердых материалах. — Завод. лаб., 1975, т. 41, № 5, с. 571 — 572.

22. Современная кристаллография. Т. 3. М., Наука, 1980.

23. Состав шихты, применяемой при кристаллизации фторфлогопита на затравку/М.М. Ладыгина, В.Г. Яроцкий, Ю.М. Путилин, В.А. Ладыгин. — В кн.: Синтез монокристаллического минерального сырья. М., 1962, с. 76 — 79.

24. Тучинский А.М. Разработка и исследование изоляции асинхронных электродвигателей с полузакрытым пазом с длительной рабочей температурой 600 °С. — Труды Всесоюз. электротехн. ин-та, 1976, вып. 82, с. 120 — 133.

25. Электрические свойства кристаллов фторфлогопита, полученных в железных тиглях/И.Н. Аникин, Н.М. Ваксер, Э.М. Костенко, А.В. Толвинская. — Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1970, т. 6, № 4, с. 830 — 832.

26. Akhmetova G.L., Poutilin Y.M., Akhmetov S.F. On the conditions during the fluorphlogopite crystallization in the leucite — forsterite — sellaite system. — XI Int. Congr. Cryst., Col. Abstr., Warszawa, 1978, p. 35 — 37.

27. Levine A.K., Natanson S. Growth of sheet crystals of fluorphlogopite. — Amer. Ceram. Soc. Bull., 1966, v. 45, N 3, p. 307 — 311.

28. Hinz W., Kunth P.O. Phase equilibrium data for the system $MgO - MgF_2 - SiO_2$. — Amer. Miner., 1960, v. 45, N 11 — 12, p. 1198 — 1210.

29. Shaiver J.F. The system $K_2O - MgO - Al_2O_3 - SiO_2$: 1. Results of quenching experiments on four joins in the tetrahedron cordierite — forsterite — leucite — silica and on the join cordierite — mullite — potash feldspar. — J. Amer. Ceram. Soc., 1954, v. 37, N11, p. 501 — 533.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
Физико-химические основы синтеза фторфлогопита.	5
Кристаллохимия фторфлогопита	8
Составы шихт для синтеза фторфлогопита.	16
Свойства и структура расплава фторфлогопита.	19
Методы кристаллизации фторфлогопита.	19
Кристаллизация фторфлогопита из расплава	19
Кристаллизация слюды на заправку.	26
Рост кристаллов из растворов-расплавов.	31
Кристаллизация из газовой фазы	42
Зонная плавка	43
Кристаллизация в твердой фазе	43
Кристаллизация под давлением	44
Дефекты в кристаллах фторфлогопита.	44
Производство фторфлогопита	47
Шихта фторфлогопита	47
Кристаллизационные электропечи	48
Температурный режим синтеза	51
Разделка слитка	52
Свойства кристаллов фторфлогопита.	52
Твердость	53
Температурная устойчивость	53
Диэлектрические свойства	58
Теплопроводность.	59
Оптические свойства	60
Электроизоляционные материалы на основе фторфлогопита	61
Основы создания электроизоляционных материалов из фторфлогопита	61
Взаимодействие фторфлогопита со связующими.	65
Свойства фторфлогопита и электроизоляционных материалов на его основе	75
Применение электроизоляционных материалов из фторфлогопита в высокотемпературном оборудовании.	94
Жаростойкие электроизоляционные материалы из фторфлогопита.	105
Заключение.	113
Список литературы	115

ФТОРФЛОГОПИТ И МАТЕРИАЛЫ НА ЕГО ОСНОВЕ

Редактор издательства *А.М. Антокольская*
Обложка художника *В.Г. Сорокина*
Художественный редактор *Е.Л. Юрковская*
Технический редактор *Л.С. Гладкова*
Корректор *Т.М. Столярова*
Оператор *И.В. Севалкина*

Н/К

Подписано в печать 06.04.84. Т—09506. Формат 60×90^{1/16}. Бумага офсетная № 2
Набор выполнен на наборно-пишущей машине типа ИБМ "Композер". Гарнитура
"Универс" Печать офсетная. Усл. печ. л. 7,5. Усл. кр.-отт. 7,75. Уч.-изд.л. 8,80. Тираж
500 экз. Заказ 2837 /12625—14. Цена 55 коп. Заказное

Ордена "Знак Почета" издательство "Недра", 103633, Москва, К—12.
Третьяковский проезд, 1/19

Московская типография № 9 Союзполиграфпрома при Государственном комитете
СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
Москва Ж-33, Волочаевская, 40.

УВАЖАЕМЫЙ ТОВАРИЩ!
**ИЗДАТЕЛЬСТВО "НЕДРА" ГОТОВИТ К ПЕЧАТИ —
НОВЫЕ КНИГИ**

БАРАБАНОВ В.Ф. Геохимия: Учебник для вузов.— 25 л., 1 р. 30 к.

Изложены основные разделы классической геохимии: строение и химический состав Земли, учение о кларках, природа и энергетика геохимических процессов магматизма, литогенеза и метаморфизма, а также общая характеристика геохимии литосферы, гидросферы, атмосферы и биосферы. Дана характеристика важнейших астрофизических открытий последних десятилетий, приведены новейшие данные о результатах космических исследований Луны и планет.

Для студентов геологических специальностей вузов.

КАНТОР Б.З. Минерал рассказывает о себе. 10 л. 30 к.

В популярной форме изложены основные вопросы морфологии минералов и образования природных кристаллов. Даны начальные понятия кристаллографии и необходимые сведения о кристаллографических формах минералов. Описаны зарождение и рост природных кристаллов. Охарактеризованы минеральные индивиды и агрегаты, их возникновение, рост и развитие в зависимости от условий кристаллизации. Освещены методы и значение изучения различных минеральных форм. На примере наиболее известных минералов показано, как форма кристаллов и их особенности позволяют расшифровать условия формирования минералов.

Для широкого круга читателей, интересующихся природными камнями.

МЕТОДЫ минералогических исследований: Справочник/Под ред. А.И. Гинзбурга. 50 л., В пер.: 2 р. 90 к.

Представляет собой наиболее полный справочник по современным методам лабораторных минералогических исследований, сопровождающих проведение геологоразведочных работ. В сжатой форме с учетом последних достижений науки и техники описаны методы и аппаратура, применяемые для изучения минерального состава геологических проб и продуктов технологической переработки минерального сырья, а также для исследования различных свойств минералов. Сформулированы задачи минералогических исследований. Наряду с изложением традиционных методов минералогического анализа большое внимание уделено новым методам исследования: рентгенодифрактометрическим и электронографическим, электронномикроскопическим, микрозондовым и др.

Для геологов, минералогов, технологов и работников аналитических лабораторий геологоразведочных организаций.

МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ энциклопедия: Пер. с англ./Под ред. К. Фрея: 80 л., 4 р. 70 к.

Энциклопедия по минералогии издается впервые на русском языке. В ней освещены все направления науки и практики — от специальных геологических исследований до геммологии и коллекционирования минералов. В статьях, расположенных в алфавитном порядке, рассмотрены наиболее распространенные группы породообразующих минералов, описаны основные свойства минералов, методы их анализа, освещены последние данные по минералогии метеоритов, Луны. Изложены вопросы кристаллографии и кристаллооптики. В словаре названий минералов (около 3000 терминов) для каждого из них приведена химическая формула, сингония, а для наиболее распространенных — свойства, распространение и практическое использование.

Для минералогов, петрографов, геологов разных специальностей и любителей камня.

О'ДОНОХЬЮ М. Путеводитель по минералам для начинающих: Пер. с англ. — 8 л., изд.: Великобритания, 1982. — 40 к.

Популярно, на современном уровне изложены элементы изучения условий нахождения и образования минералов. Изложены сведения о кристаллической структуре, формах и симметрии природных кристаллов. Описаны методы диагностики минералов. Рассказано о правилах сбора минералов, их обработке, составлении и хранении коллекций. Приведены сведения о наиболее распространенных и практически ценных минералах.

Для старшеклассников, студентов, краеведов и любителей камня.

ШУМСКАЯ Н.И. Определитель рудных минералов по спектральным кривым отражения. 19 л., 1 р. 30 к.

Изложены условия получения правильных спектральных кривых отражения (СКО), показаны возможные причины ошибок и способы их устранения. Приведены СКО 558 минералов и таблица диагностических признаков этих минералов, в которой даны как качественные, так и количественные их параметры и отношение к травлению. В атласе и в таблице минералы распределены в порядке, определенном классификацией, и дана классификационная схема-ключ, позволяющая легко в них ориентироваться. В приложении даны таблица значений отражения по спектру минералов, поэлементный и алфавитный списки минералов.

Для минералогов производственных и научно-исследовательских лабораторий, изучающих вещественный состав руд.

Интересующие Вас книги Вы можете приобрести в местных книжных магазинах, распространяющих научно — техническую литературу, или заказать через отдел "Книга — почтой" магазинов:

№ 17 — 199178, Ленинград, В.О., Средний проспект, 61;

№ 59 — 127412, Москва, Коравинское шоссе, 20

ИЗДАТЕЛЬСТВО "НЕДРА"

55 коп.

HF77A