

УДК 621.315.613

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОИЗВОДСТВА
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СЛЮДЫ****Шишелова Т.И., Шульга В.В.***ФБГОУ ВО «Национальный исследовательский Иркутский государственный
технический университет», Иркутск, e-mail: i03@istu.edu*

Из огромного числа композиционных материалов, созданных в последние годы, особое место занимают композиты на основе слюды, сочетающие в себе высокие диэлектрические свойства с механической, химической и термической стойкостями. Слюдосодержащие композиты нашли широкое применение в различных областях техники как электроизоляционные материалы, обладающие высокой нагревостойкостью: слюдиниты, слюдопласты, миканиты, стеклослюдиниты и слюдокерамические материалы и т.д. Особое положение в этом ряду занимает микалекс, представляющий собой высококачественный электроизоляционный материал, получаемый методом горячего прессования слюды и стекла. На основе научных обобщений и экспериментальных исследований физико-химических закономерностей формирования слюдосодержащих композиционных материалов, выявления природы связи между слюдой и связующим, последовательности их взаимодействия и выяснения важнейших факторов, определяющих технические характеристики композита, разработаны теоретические основы технологии создания новых температуроустойчивых слюдосодержащих материалов.

Ключевые слова: слюда, композиты, микалекс, композиционные материалы**CURRENT STATE OF PRODUCTION
OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON MICA****Shishelova T.I., Shulga V.V.***Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, e-mail: i03@istu.edu*

Of the large number of composite materials, created in recent years, especially me-hundred take composites based on mica, which combine high dielectric properties with the mechanical, chemical and thermal resistance. Mica composites are widely used in various fields of technology as an electrically-insulating material having a high heat resistance slyudinity, micaceous, Micanites, stekloslyudyanyity slyudokeramicheskies and materials, etc. The special position in this series took mikaleks, which is a high-quality electrically-insulating material produced by hot pressing and mica. Na generalizations based on scientific and experimental studies of physical and chemical regularities of the formation of mica-composite materials, identify Priroda-hole connection between the mica and binder, the sequence of their interaction and to find out-of the most important factors that determine the technical characteristics of the composite, was developed to the theoretical foundations of the technology of the new temperature resistant mica-containing materials.

Keywords: mica, composites, mikaleks, composite materials

Композиционные материалы на основе слюды стали выпускаться нашей промышленностью сравнительно давно, примерно в 30-х годах XX века. Научные исследования и разработки технологий этих материалов в большей степени принадлежат учёным и исследователям из Санкт-Петербурга, Москвы.

Большую работу по разработке технологий микалекса с улучшенными характеристиками в своё время провели учёные Иркутского технического университета Б.А. Бойбородин, Т.И. Шишелова, Л.В. Чиликанова, Т.В. Созинова, Н.В. Леонова во главе с бывшим ректором института профессором С.Б. Леоновым, внёсшим большой вклад в развитие слюдяной промышленности.

Авторы основной целью в своей статье ставят рассмотрение физико-химических основ производства слюдокомпозитов.

Первые представления о структуре мусковита были опубликованы в 1919 году В. Вульфом. Впоследствии структура слюды уточнялась Паулингом, С. Хендриком

и Джофферсоном, В. Бреггом и А.В. Беловым. Изучению структурных особенностей слюд были посвящены работы Радословица, Б.В. Звягина, В.А. Лиопо, М.С. Медика. Авторами достаточно полно освещены современные представления о структуре слюды [2, 3, 5, 6, 9, 7, 14].

Основу структуры слюды составляют слои, состоящие из двухмерных сеток тетраэдров, заселенных в основном атомами кремния и алюминия и двумерными сетками октаэдров, особенность структуры создаёт благоприятные условия для проникновения посторонних атомов и молекул в межпакетные области кристалла. Этим можно объяснить сравнительную лёгкость, с которой молекулы воды могут выходить из кристалла слюды и проникать в него через торцевые поверхности, заполненные атомами магния, алюминия, железа и пр.

Молекулы воды в межпакетной зоне кристалла влияют на его структуру. Межплоскостное расстояние может увеличиваться

от 0,996 до 1,03 нм. При нагревании гидротированных слюд при сравнительно низких температурах наблюдается выделение межпакетной воды, которая сопровождается частично обратимым уменьшением межплоскостного расстояния d_{001} , нарушением микроструктуры кристалла и дезориентацией межслоевых молекул воды.

Флогопиты являются более термостойкими, чем мусковиты, так как гидроксил в его структуре закреплён прочнее и выделяется при более высоких температурах. Удаление воды – дегидратация в природных условиях является длительным процессом, который в конечном итоге ведёт к разложению слюд с образованием более простых и термодинамически устойчивых алюмосиликатных соединений (каолинит, полевой шпат и др.).

Процесс удаления воды из природных слюд был рассмотрен в ряде работ [4, 7].

Большие противоречия существуют и в вопросе о механизме дегидроксиляции слюд.

Авторы приходят к выводу, что вопрос о природе воды в слюдах требует дальнейшего исследования.

Слюда, утрачивая воду, переходит в дегидроксилат, в последующем его разложении на составляющие – санидин, корунд и др. Это явление ограничивает верхний температурный предел нагрева слюды и оказывает существенное влияние на выбор и обоснование технологических параметров изготовления композиционных материалов.

Ограниченность природного запаса минералов поставила перед исследователями задачу получения их синтетических аналогов.

Однако существенными недостатками синтетического фторфлогопита являются: несколько худшая, чем у природных слюд, расщепляемость и высокая стоимость.

Связующие материалы. Связующие материалы осуществляют связь между частицами наполнителя в композите, обеспечивая его необходимую прочность.

Оценивая современные состояния практики подбора связующих при создании композиционных материалов, необходимо подчеркнуть, что в большинстве случаев такой выбор проводится эмпирическим путем.

Миканиты. Одним из первых композиционных материалов на основе слюды были миканиты – листовые или рулонные материалы, изготавливаемые из частичек природных мусковита и флогопита с применением органо-неорганических связующих.

Разновидностью композитов на основе слюды являются слюдобумаги. Первая слюдобумага из нетермированной слюды была получена Д. Гейманом в 1943 г. Изготавливалась она из расщепленных на тонкие чешуйки кристалликов слюды и уже

через 10 лет стала производиться во многих странах.

В СССР В.О. Бржезанским была разработана новая технология получения слюдобумаг – слюдопластов, изготавливаемых из тончайших чешуек слюды без применения каких-либо связующих.

Наиболее интересным моментом технологии получения слюдобумаг является использование связки молекулярной воды.

Для повышения нагревостойкости бумаг были использованы фосфатные связующие.

Другим представителем слюдяных бумаг является слюдинит, который впервые был получен во Франции. С 1950 года его производство организовано во многих странах мира.

Слюдяные материалы изготавливают из щепаной слюды, т.е. расколотой на пластинки и измельченной.

Миканиты представляют собой листовые или рулонные материалы, получаемые склеиванием между собой пластинок щепаной слюды. Связующими являются различные смолы или лаки.

Микалента является разновидностью гибкого миканита, представляет собой один слой щепаной слюды крупных размеров, нанесенный на подложку из стеклоткани, стеклосетки или микалентной бумаги с двух сторон.

В течение многих лет проводились исследования по разработке технологии получения слюдопластов, слюдинитов и миканитов.

Несмотря на многообразие созданных материалов этого вида, а также их широкого применения в различных областях техники, научно обоснованные принципы создания таких материалов до сих пор остаются недостаточно четкими.

Микалексы. Известно, что за рубежом микалексы изготавливают многие фирмы. Он успешно конкурирует с керамикой и пластическими массами. В фирменных каталогах приводится ассортимент микалексовых изделий до 50 видов.

Попытки изготовить свой, отечественный микалекс в СССР относятся к 1936 году. Первые исследования по изучению строения и свойств микалекса были проведены Г.П. Федосеевым, Н.П. Богородицким и И.Д. Фридбергом, В.М. Тареевым, М.М. Михайловым, В.В. Гореликом, С.Г. Агафоновым [1, 4].

Микалекс – композиционный материал, получаемый методом горячего прессования смеси мелкокристаллического порошкообразного природного мусковита и тонкодисперсного легкоплавкого стекла.

Физические свойства микалекса определяются качеством исходных материалов, их микроструктурой, а также технологией его изготовления. Микалекс обладает большой

механической прочностью. Предел прочности при статическом изгибе 70–100 МПа.

Новомикалекс. Разработана технология получения новомикалекса из синтетического фторфлогопита. Высокие термические свойства этой слюды позволили применять тугоплавкие стекла, имеющие температуру растекания 800–900 °С.

Слюдокерамика – материал, получаемый обжигом спрессованной мелкокристаллической слюды, предпочтительно мусковита и фторфлогопита, на связующем или без него. Для изготовления слудокерамических изделий предпочитают использовать синтетическую слюду. После обжига из слудокерамики можно легко изготовить изделия сложной формы методами механической обработки.

В практике производства композиционных материалов применялся в основном мусковит. Однако запасы его ограничены, и дальнейшее расширение производства может быть обеспечено за счет использования других слюд. Наиболее перспективным сырьем для производства слудоконпозитов может служить флогопит. Особый интерес в этом плане представляет его разновидность – природный фторфлогопит, который обладает легкой расщепляемостью, является более нагревостойкой слюдой, способной в некоторых случаях заменить синтетическую слюду. Важным источником слюдяного сырья могут служить сланцы, рудничные и фабричные скрапы, использование которых в производстве слудоконпозитов позволяет снизить себестоимость получаемой продукции [8, 9, 14].

Перспективным и новым направлением совершенствования существующей технологии является применение модификаторов, использование различного помола, изменение дисперсности стекла, применение термированных слюд, использование смесей флогопитового и мусковитового сырья.

Исследования показали, что из всех синтезированных стекол № 15, № 35, Р-81 наиболее пригодны для изготовления электротехнического микалекса. Стекло № 4 может быть рекомендовано для жаростойкого микалекса.

Проведены исследования структурных особенностей и термостойкости флогопитов различных месторождений: Слюдянка, Ковдор, Каталах, Арябиловское. Показано, что наиболее термостойким из них является флогопит Арябиловского месторождения с повышенным содержанием фтора. Даны рекомендации по использованию асбеста и талька в композиционных материалах [9].

Закономерности процесса обезвоживания слюды в условиях производства играют важную роль и представляют большой интерес в расшифровке механизма и кинетики физико-

химических явлений, обуславливающих формирование слюдосодержащего композита [10].

1. Установлено, что процесс дегидроксиляции мусковита включает три этапа: изомерные перегруппировки гексагональной области.

2. Определены кинетические характеристики процесса дегидроксиляции мусковита и флогопита (константа скорости, энергия активации, коэффициент диффузии воды в межслоевом пространстве при температурах 700–900 °С).

3. Впервые экспериментально изучен процесс дегидроксиляции слюд и его особенности в присутствии связующего.

Формирование слудоконпозитов представляет собой сложный физико-химический процесс. Для выяснения его закономерности был проведен анализ межфазовых взаимодействий.

Выяснение последовательности межфазовых взаимодействий в сочетании с использованием физических свойств микалекса позволит не только понять суть происходящих явлений, но и определить основные пути совершенствования существующих технологий создания новых композиционных материалов с широким спектром электрофизических характеристик.

Предварительными опытами было установлено, что при взаимодействии слюды и стекла в пограничном слое происходит взаимная диффузия элементов в зависимости от градиентов их концентрации [10–13].

Методом термодинамических расчетов оценена возможность образования новых химических соединений в контактных зонах формируемого микалекса. Для проверки полученных результатов были использованы другие методы исследования.

На основе научных обобщений и экспериментальных исследований физико-химических закономерностей формирования слюдосодержащих композиционных материалов разработаны теоретические основы технологии создания новых температуроустойчивых слюдосодержащих материалов и эффективных нагревателей.

1. Показано, что природа связи в системе «слюда – связующее» обусловлена физико-химическими взаимодействиями и может быть или химической (микалекс, жаростойкие материалы), или молекулярной природы (слудинитовые бумаги). Процессом химического взаимодействия предшествует процесс дегидроксиляции слюды. Изменение соотношения слюды и связующего в исходной шихте, введение в шихту модифицирующих добавок, использование термированной слюды и стекол с повышенной температурой размягчения определяют температурную устойчивость композита.

2. Установлено, что в результате физико-химических превращений в системе «слоистый силикат-алюмоборосиликатный расплав» происходит образование новых фаз. В мусковитовом микалексе такими продуктами являются санидин и силлиманит, во флогопитовом – санидин, оливин и энстатит.

3. Теоретические и экспериментальные исследования по выявлению общих закономерностей формирования слюдосодержащих композиционных материалов позволили выдать практические рекомендации по совершенствованию существующей и созданию новой технологии слюдокомпозитивов, заключающиеся в обосновании использования мусковитовых сланцев и рудничных скрапов для производства высокочастотного микалекса, что существенно снижает стоимость получаемых изделий и улучшает их технические характеристики: удельное поверхностное и объемное сопротивление на порядок, электрическую прочность на 20%, и в два раза предел прочности при статическом изгибе при температурах 400–500 °С [9, 11].

Исследование физико-химических явлений на границе слюда – связующее позволило установить в формировании композитивов общие закономерности, включающие последовательные стадии: дегидроксиляцию слюды, разложение дегидроксилата, взаимодействие продуктов разложения со связующим. Установлены кинетические параметры формирования межфазного адгезионного слоя, определяющего многие электрические и механические свойства получаемых композитивов.

Пути, обеспечивающими получение высококачественного слюдокомпозитива, могут быть: подбор оптимального состава стекла, совместное использование флогопита и мусковита, а также введение в состав исходной шихты соответствующих добавок модификаторов.

Список литературы

1. Богородицкий Н.П., Фридберг И.Д. (СССР). А. с. 53454 СССР, Мк13НО 1В 19/00. Способ изготовления микалекса. – Заявлено 13.05.37; Опубл. 28.02.39.
2. Волков К.И., Загибалов П.Н., Мечик М.С. Свойства, добыча и переработка слюды. – Иркутск: Вост.-Сиб. кн. изд-во, 1971. – 340 с.
3. Горелик В.В. Исследование некоторых физических свойств микалекса // Тр. ГИПРОНИНЕМЕТАЛЛУРОД. – Л., 1973. – Вып. 6. – С. 88–106.
4. Куковский Е.Г. Превращение слоистых силикатов. – Киев: Наукова думка, 1973. – 101 с.
5. Лиопо В.А., Мечик М.С., Шкляр В.В. и др. Механизм термических изменений кристаллической структуры слюды // Исследования в области физики твердого тела. – Иркутск, 1974. – Вып. 2. – С. 248–254.
6. Мечик М.С. Физика расщепления слюды. – Иркутск, 1967. – 256 с.
7. Рождественская И.В., Франк-Каменецкий В.А. Современное представление о структуре слюд // Кристаллохимия и структурные особенности минералов. – Л., 1976. – С. 3–18.

8. Федосеев Г.П. Краткий обзор производства микалекса за границей // Тр. Гипронинеметаллурод. – Л., 1967. – Вып. 2. – С. 38–41.

9. Шишелова Т.И., Леонова Н.В., Новгородская Т.И. Использование природного фторфлогопита для изготовления нагревостойких бумаг // Изв. АН СССР. Материалы. – 1990 – Т. 26, № 5. – С. 1117–1119.

10. Шишелова Т.И., Мечик М.С., Соколов К.Я., Филипова Р.И. Температурные исследования слюд и слюдопластовых материалов // Физика твердого тела: сб. науч. тр. ИПИ. – Иркутск, 1973. – С. 192–205.

11. Шишелова Т.И., Чиликанова Л.В., Соколов Л.Я., Александрова Е.П. Исследование некоторых свойств сланцевых микалексов // Изв. ВУЗов. Горный журн. – 1983. – № 12. – С. 87–89.

12. Шишелова Т.И., Чиликанова Л.В., Тюрин Н.Г. Газовые превращения в флогопитовом микалексе // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. – 1984. – Т. 20, № 3. – С. 518–521.

13. Шишелова Т.И., Чиликанова Л.В., Тюрин Н.Г. Механизм формирования поверхности раздела в микалексе // Всесоюз. научн. конф. «Физика диэлектриков», Баку 1–3 дек. 1982 г. Секц. «Электрофизические процессы в многокомпонентных диэлектриках»: тез. докл. – Баку, 1982. – С. 72–74.

14. Wagawa Shigeraku. The crystal structure of muscovite dehydroxylate // Journ. Japan. Assoc. Mineral., Petrol. and Econ. Geol. – 1974. – Vol. 69. – P. 571.

References

1. Bogorodickij N.P., Fridberg I.D. (SSSR). A.s. 53454 SSSR, Mkl3NO 1V 19/00. Sposob izgotovleniya mikaleksa. Zavayleno 13.05.37; Opubl. 28.02.39.
2. Volkov K.I., Zagibalov P.N., Mecik M.S. Svoystva, dobycha i pererabotka slyudy. Irkutsk: Vost. Sib. kn. izd-vo, 1971. 340 p.
3. Gorelik V.V. Issledovanie nekotoryx fizicheskix svoystv mikaleksa // Tr. GIPRONINEMETALLORUD. L., 1973. Vyp. 6. pp. 88–106.
4. Kukovskij E.G. Prevrashhenie sloistyx silikatov. Kiev: Naukova dumka, 1973. 101 p.
5. Liopo V.A., Mecik M.S., Shklyar V.V. i dr. // Mexanizm termicheskix izmenenij kristallicheskoj struktury slyudy / Issledovaniya v oblasti fiziki tverdogo tela. Irkutsk, 1974. Vyp. 2. pp. 248–254.
6. Mecik M.S. Fizika rasshhepleniya slyudy. Irkutsk, 1967. 256 p.
7. Rozhdestvenskaya I.V., Frank-Kameneckij V.A. Sovremennoe predstavlenie o strukture slyud // Kristalloximiya i strukturnye osobennosti mineralov. L., 1976. pp. 3–18.
8. Fedoseev G.P. Kratkij obzor proizvodstva mikaleksa za granicej // Tr. GIPRONINEMETALLORUD. L., 1967. Vyp. 2. pp. 38–41.
9. Shishelova T.I., Leonova N.V., Novgorodskaya T.I. Ispolzovanie prirodnoho ftorflogopita dlya izgotovleniya nagevostojkix bumag // Izv. ANSSSR. Materialy..., 1990 T.26, no. 5. pp. 1117–1119.
10. Shishelova T.I., Mecik M.S., Sokolov K.Ya., Filipova R.I. Temperaturnye issledovaniya slyud i slyudoplastovyx materialov // Fizika tverdogo tela: Sb. nauch. tr. IPI. – Irkutsk, 1973. pp. 192–205.
11. Shishelova T.I., Chilikanova L.V., Sokolov L.Ya., Aleksandrova E.P. Issledovanie nekotoryx svoystv slancevyx mikaleksov // Izv. VUZov. Gornyj zhurn. 1983. no. 12. pp. 87–89.
12. Shishelova T.I., Chilikanova L.V., Tyurin N.G. Gazovye prevrashheniya v flogopitovom mikalekse // Izv. AN SSSR. Neorg. materialy. 1984. T. 20, no. 3. pp. 518–521.
13. Shishelova T.I., Chilikanova L.V., Tyurin N.G. Mexanizm formirovaniya poverxnosti razdela v mikalekse // Vsesoюз. nauchn. konf. «Fizika dielektrikov», Baku 1–3 dek. 1982 g. Sekc. «Elektrofizicheskie processy v mnogokomponentnyx dielektrikax»: Tez. dokl. Baku, 1982. pp. 72–74.
14. Wagawa Shigeraku. The crystal structure of muscovite dehydroxylate // Journ. Japan. Assoc. Mineral., Petrol. and Econ. Geol. 1974. Vol. 69. pp. 571.