

Л.Я. Крисько, канд.хим.наук,
 В.А. Ашуйко, И.А. Рать-
 ковский, канд.хим.наук, Э.З.
 Аснович, канд.техн.наук

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ФТОРФЛОГОПИТА И ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

Синтетическая слюда фторфлогопит $KMg_3[Si_3AlO_{10}]F_2$ в отличие от природной не содержит химически связанной воды (гидроксильные группы полностью замещены фтором) и характеризуется постоянством химического состава. Благодаря этому она обладает более высокими физико-химическими и электроизоляционными свойствами по сравнению с природными слюдами.

В последние годы наряду с фторфлогопитом в технике начали применять новые электроизоляционные материалы—миканиты и слюдопласты, полученные на основе синтетической слюды фторфлогопит и различных связующих. Связующие, используемые для получения миканитов и слюдопластов, способны снижать термостойкость этих материалов по сравнению с исходной синтетической слюдой фторфлогопит. Вместе с тем одной из основных характеристик, определяющих практическую ценность указанных электроизоляционных материалов, является длительность работы при высоких температурах.

Особый интерес представляет знание начальной зоны температурной деструкции таких систем и состава газовой фазы, образующейся при этом.

Табл. 1. Анализируемые образцы и условия их получения

Номер	Образец	Условия термообработки	
		T, °C	t, ч
1	Слюда фторфлогопит (исходная)	-	-
2	Слюдопластовая бумага из фторфлогопита (исходная)	-	-
3	Миканит А-2	800	3
4	" - "	900	3
5	" - "	1000	3
6	Слюдопласт А-2	800	3
7	" - "	900	3
8	" - "	1000	3
9	" - " Ф-1	800	3
10	" - "	900	3
11	" - "	1000	3
12	" - " К	800	120

Для выяснения данных вопросов был использован масс-спектрометрический метод исследования [1]. Эффузионные ячейки были выполнены из окиси алюминия и армированы молибденом. Нагрев ячеек осуществлялся электронной бомбардировкой, температура контролировалась термопарой класса ПП-1. Объектами исследования избраны синтетическая слюда фторфлогопит, слюдопластовая фторфлогопитовая бумага, а также электроизоляционные материалы (миканит и слюдопласт), полученные на основе фторфлогопита (табл. 1). В качестве связующих для получения материалов использованы фосфаты: А-2 (кислотное число 233 мг КОН/г) и Ф-1 (426 мг КОН/г), а также кремнийорганический полимер марки "К".

В масс-спектре пара анализируемых образцов при температуре 400°C наблюдались значительные по интенсивности ионные токи, соответствующие H_2O^+ , OH^+ , O_2^+ , CO_2^+ , N_2^+ , образованные за счет ионизации паров H_2O , CO_2 и N_2 . Последние адсорбировались на поверхности образцов.

При дальнейшем повышении температуры до 850°C в масс-спектре пара слюды фторфлогопит (образец №1) и слюдопластовой бумаги из фторфлогопита (образец №2) наблюдался ионный ток, соответствующий K^+ ($m/1 = 39$). Это указывало на начало процесса деструкции данных образцов. Повышение температуры до 900-950°C приводило к появлению в масс-спектре ионов SiF^+ , SiF_2^+ , SiF_3^+ , SiF_4^+ , AlF^+ , AlF_2^+ , AlF_3^+ . Состав паровой фазы образцов №1 и 2 был идентифицирован как (KF) , (SiF_4) и (AlF_3) . Для подтверждения правильности вывода относительно состава пара образцов №1 и 2 была использована строенная система эффузионных ячеек [2]. В табл. 2

Табл. 2. Масс-спектры насыщенного пара KF , AlF_3 и фторфлогопит ($T_{cp} = 1170^\circ C$)

Ион	m/e	Камера №1	Камера №2	Камера №3
		KF	AlF_3	Фторфлогопит
K^+	39	100	-	100
KF^+	58	4,5	-	4,3
AlF^+	46	-	2,0	3,0
AlF_2^+	65	-	100	100
AlF_3^+	81	-	10,6	10,6
SiF^+	47	-	-	6
SiF_2^+	66	-	-	4
SiF_3^+	85	-	-	100
SiF_4^+	104	-	-	1

приведены масс-спектры пара индивидуальных KF , AlF_3 и слюды фторфлогопит, полученные в одном опыте с помощью данной системы. При составлении табл. 2 ионные токи, соответствующие отдельным изотопам наблюдаемых ионов, суммировались, а интенсивности ионов K^+ , AlF_2^+ , SiF_3^+ были приняты за 100 для сравнения масс-спектра слюды фторфлогопит с масс-спектрами индивидуальных KF и AlF_3 .

Из данных таблицы видно, что ионы K^+ , KF^+ образованы за счет ионизации молекул KF ; AlF^+ , AlF_2^+ , AlF_3^+ молекул AlF_3 .

В масс-спектре пара образцов электроизоляционных материалов, полученных на основе слюды фторфлогопит, слюдоплас-

Табл. 3. Состав паровой фазы и температура деструкции образцов № 3-12

Номер	Термообработка ($^\circ C$)	Начало деструкции ($^\circ C$)		
		SiF_4	KF	AlF_3
3	600	500-884	830	940
4	900	884-1112	780	920
		850		
5	1000	810	800	900
6	600	650-845	850	1000
		884-1137		
7	900	900	900	1000
8	1000	900	850	980
9	600	500-850	850	900
		850-1100		
10	900	770	750	850
11	1000	900	900	1000
12	600	830	830	985

товой бумаги и различных связующих, были обнаружены ионы K^+ , SiF^+ , SiF_2^+ , SiF_3^+ , KF^+ , SiF_4^+ , AlF^+ , AlF_2^+ , AlF_3^+ . Их молекулярными предшественниками являются (KF) , (AlF_3) , (SiF_4) , т.е. состав пара образцов № 3-12 (табл. 3) аналогичен составу пара образцов № 1 и 2 (табл. 1). Обращает на себя внимание отсутствие в паровой фазе образцов № 3--11 P_4O_{10} .

Из данных табл. 3 видно, что для образцов № 3, 6, 9, термообработанных при $600^\circ C$, установлены две температурные области перехода в паровую фазу SiF_4 - низкотемпературная и высокотемпературная. Обработка данных образцов при температурах $900, 1000^\circ C$ приводила к исчезновению низкотемпературной области перехода в пар SiF_4 . Результаты исследования показали, что термическая деструкция образцов № 3-6, 10 происходит при более низких температурах, чем в случае синтетической слюды фторфлогопит и слюдопластовой бумаги.

Выводы

1. Фосфатные связующие А-2 и Ф-1, используемые для получения миканитов и слюдопластов, снижая нагревостойкость электроизоляционных материалов, не оказывают влияния на состав паровой фазы.

2. При нагревании происходит химическое взаимодействие между синтетической слюдой фторфлогопит и фосфатными связующими.

3. Паровая фаза фторфлогопита, миканитов и слюдопластов, образующаяся в результате термической деструкции, соответствует KF, AlF_3 и SiF_4 .

Литература

1. Ратьковский И.А., Бутылин Б.А., Новиков Г.И. Ионный источник-приставка к масс-спектрометру МИ-1305. - ПТЭ, 1970, №6, с. 223. 2. Ратьковский И.А. и др. Применение строений системы эффузионных камер для идентификации сложных масс-спектров. - В сб.: Химия и химическая технология, вып. 7, Минск, 1974, с. 54.