

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Jung L. High purity natural quartz. Quartz Tehnology. – Inc., New. Jersey, 1992. – 550 p.
2. Белашев Б.З., скамнищкая Л.С., Лебедева Г.А., Озерова Г.П. Нетрадиционные методы очистки кварца от газо-жидких включений / Геология и полезные ископаемые Карелии. – Петрозаводск, 2001. – С. 131-135.
3. Геология, генезис и промышленные типы месторождений кварца / Сост. Е.П. Мельников. – М.: Недра, 1988. – 216 с.
4. Емлин Э.Ф., Синкевич Г.А., Якшин В.И. Жильный кварц Урала в науке и технике. – Свердловск: Сред.-Урал. кн. изд-во, 1988. – 272 с.
5. Каменцев И.Е. влияние условий кристаллизации на вхождение посторонних примесей в решетку кварца // Вестник Ленингр. ун-та. Серия геологии и географии. – 1962. – Вып. 3, № 18. – С. 109-112.
6. Крылова Г.И. Изучение физико-химических свойств основных типов кварцев Приполярного Урала с целью разработки рекомендаций по их рациональному обогащению // Отчет ВНИИСИМС. – Александров, 2001. – 175 с.
7. Природный кварц и его физико-химические свойства // Комов И.Л., Самойлович М.И. – М.: Недра, 1985. – 124 с.
8. Раков Л.Т. Генетическое и поисковое значение структурных дефектов в кварцевых месторождениях полезных ископаемых // Минеральное сырье: Вопросы фундаментальной и прикладной минералогии. – 1997. – № 1. – С. 74-84.
9. Раков Л.Т. Двухстадийный характер изоморфизма в кварце // Материалы XV Российского совещания по экспериментальной минералогии. Сыктывкар. 2005. С. 299-301
10. Раков Л.Т. Общие закономерности образования структурных дефектов в кварце // Геохимия, 2005, №11. С. 1196-1207
11. Раков Л.Т., Крылова Г.И. Роль структурных примесей в полиморфных превращениях в кварце // Геохимия. – 2001. – № 12. – С.1277-1284.
12. Серых Н.М., Борисов Л.А., Гулин Е.Н. Проблемы лабораторного сопровождения работ на особо чистый кварц // Неметаллические полезные ископаемые России: современное состояние сырьевой базы и актуальные проблемы научных исследований. М.: ИГЕМ РАН. – 2004. С. 142-147
13. Франк-Каменецкий В.А., Каменцев И.Е. Микроизоморфизм и условия образования кварца // Проблемы кристаллохимии минералов и эндогенного минералообразования. – Л.: Наука, 1967. – С. 68-76

## ОЦЕНКА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПЕКОВ ПОЛЕВОШПАТОВОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ

*В. П. Ильина*

Институт геологии Карельский НЦ РАН

Предварительная оценка нетрадиционных видов полевошпатového сырья для электротехнической керамики проводилась методом определения диэлектрических свойств спеков, полученных путем сплавления этих материалов. Диэлектрические свойства природных образцов полевых шпатов и их спеков сопоставлены с опубликованными данными [1]. ИК спектры, особенности химических связей природных полевых шпатов сохраняются после сплавления их при 1350°C и наследуются стеклофазой полученного фарфора.

Для образования стеклофазы при изготовлении электротехнической керамики применяют пегматиты (лянгарские, чупинские, елисеевские). При этом особое внимание уделяется качеству пегматитов, в которых должен преобладать  $K_2O$ , обеспечивающий по сравнению с  $Na_2O$ , повышенные диэлектрические свойства и снижающий склонность при обжиге к деформации изделий [2]. Поэтому необходимо полевошпатového сырье со строго регламентированным количеством  $K_2O$  и  $Na_2O$ , что обусловлено различным поведением их ионов в электрическом поле. К такому сырью относится микроклиновый пегматит северной Карелии Чупино-Лоухской пегматитовой провинции, который широко применялся для электротехнической керамики в бывшем СССР. Но в связи с ограниченностью запасов высококачественного сырья актуальным становится расширение сырьевой базы за счет нетрадиционных видов полевошпатовых пород.

К нетрадиционным полевошпатовым породам Карелии относятся щелочные и нефелиновые сиениты Элисенваары и Елетьозерского месторождений, граниты аплитовидные Лоухского района, вулканиты – геллефлинта Костомукшского месторождения железистых кварцитов (вскрышные породы) и кварцевые порфиры Роза-Ламби. В мировой практике подобные породы являются обычным источником минерального сырья, имеющего ряд преимуществ по отношению к пегматитам.

Спеки (материал в стеклообразном состоянии, в котором он находится в керамике), готовились из тонкоизмельченных (размер частиц 0.063мм) порошков обогащенных кварц-полевошпатовых пород путем спекания их в тиглях при 1350°C в течение 3 часов. Вязкость расплавов определяли по длине растекания, при 1350°C, штабика, приготовленного из порошка концентратов. Подложку в силитовой печи устанавливали под углом 45°.

Для измерения диэлектрических свойств подготовлены образцы из спеков методом шлифования на абразивном круге до размеров : – диаметр – 20 – 25 мм, высота 2 – 3 мм. Измерение величин  $\epsilon$ ,  $\lg \rho$ ,  $\lg \delta$  проводили с использованием моста емкостью Е-7-8; рабочая частота 1000 Гц, температура 20°C. Измерения выполнены сотрудниками лаборатории геофизики Клабуковым Б.Н. и Коршуновой В.И. Расчет электрических

свойств осуществлялся с введением добавочного коэффициента для учета дополнительной емкости на не покрытых электродами участках образца по формулам, соответственно: диэлектрическая проницаемость- $\epsilon = \kappa_1 \kappa_2 c$ , где  $\kappa_1 = 1,14$  – коэффициент датчика,  $\kappa_2$  – коэффициент толщины образца,  $c$  – емкость образца; удельное электрическое сопротивление- $\lg \rho = \kappa/g \cdot l$ , где  $\kappa = 33,55$  – коэффициент датчика,  $g$  – проводимость,  $l$  – толщина образца; диэлектрические потери-  $\text{tg } \delta = 0,175 \cdot g/c$ , где  $c$  – емкость образца,  $g$  – проводимость.

В таблице 1 приведен минералогический, а в таблице 2 химический составы исследованных нетрадиционных видов полевошпатовых пород.

По результатам исследования минералогического состава нетрадиционных полевошпатовых пород разных видов и месторождении наблюдаются существенные различия их диэлектрических свойств в зависимости от содержания кварца, микроклина, плагиоклаза [3].

Таблица 1

Минералогический состав нетрадиционных видов полевошпатового сырья.

Полевошпатовое сырье	Минеральный состав, масс.%		
	Кварц	Микроклин	Плагиоклаз
Вулканист Роза-Ламби	44,0	44,2	11,8
Вулканист Костомукша	24,2	68,0	7,8
Сиенит Элисенваара	–	55,8	44,2
Сиенит Елетьозеро	–	64,5	35,5
Гранит-аплит Елетьозеро	28,8	Ортоклаз – 30,8	40,4
Гранит-аплит Слюдозеро	22,0	Ортоклаз – 11,1	66,9

Зависимость изменения  $\epsilon$  спеков от содержания в них кварца, представленная на рис. 1-а, обусловлена увеличением количества кварца в полевошпатовых породах (исключая сиениты). Высокое, в отличие от других пород, количество кварца (44 мас.%), в вулканитах месторождения Роза-Ламби, снижает  $\epsilon$  спека до – 5,4, что близко к  $\epsilon$  пегматит-гранитам Малышевского месторождения – 5,6 содержащих 43,6 мас.% кварца .

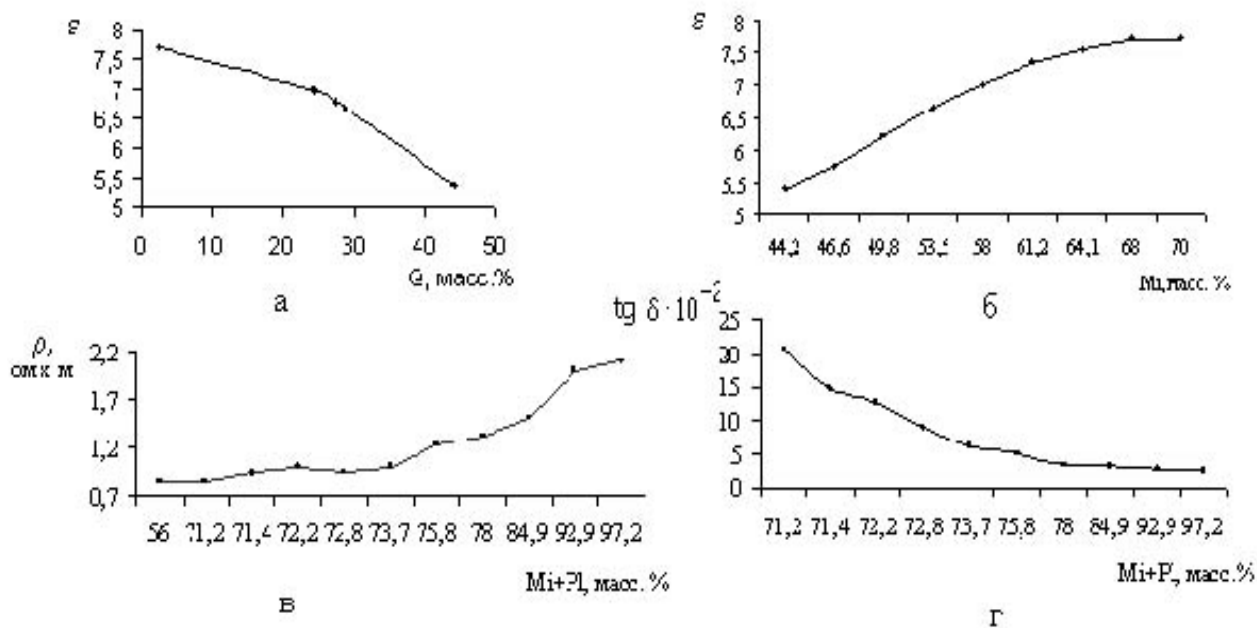


Рис. 1 Зависимость изменения диэлектрических свойств спеков от состава полевошпатовых пород

Диэлектрическая проницаемость спеков существенно изменяется от содержания микроклина и плагиоклаза, образующих стеклофазу [4,5]. С повышением микроклина в породах увеличивается  $\epsilon$  их спеков (рис.1-б). Спекы пегматитов Хетоламбино и калиевой геллефлинты Костомукши, несмотря на различный минералогический и химический состав, содержащие большое количество микроклина (соответственно 70, 68%), имеют одинаковые показатели диэлектрической проницаемости (7,7) (табл. 3). Это можно объяснить тонкозернистой структурой геллефлинты, способствующей интенсификации образования стеклофазы, обогащенной калиевым полевым шпатом, и растворением в ней тонкодисперсного кварца при 1350°C.

Химический состав нетрадиционных видов полевошпатового сырья.

Полевошпатовое сырье	Содержание компонентов в масс. %											
	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	BaO	SrO	п.п.п.
Вулканист Роза-Ламби	73,16	–	13,40	0,15	0,32	0,18	1,48	11,07	0,04	–	–	0,20
Вулканист Костомукша	65,56	0,10	16,76	0,20	0,63	0,58	0,99	14,16	0,10	–	–	0,92
Сиенит Элисенваара	60,62	0,12	19,89	0,63	0,21	2,20	5,35	5,94	0,06	2,25	2,33	0,40
Сиенит Еletzозеро	63,20	0,10	20,96	0,07	0,10	1,04	7,31	6,57	0,02	0,24	0,11	0,28
Гранит-аплит Еletzозеро	65,84	0,05	18,99	0,14	0,16	0,79	2,92	10,91	0,04	–	–	0,16
Гранит-аплит Слюдозеро	66,28	0,03	19,63	0,02	0,10	0,15	1,43	12,26	0,04	–	–	0,06

Для нефелинового сиенита Элисенваары, не содержащего кварц, но с высоким количеством микроклина (64,5%), также характерен высокий показатель  $\epsilon$  спека (6,65). Спеки геллефлинты и сиенита Еletzозеро характеризуются меньшей вязкостью, как видно на рис. 2, по сравнению с другими породами. Высокая растекаемость геллефлинты и сиенита Еletzозеро обусловлена, как повышенным количеством оксида калия в стеклофазе, так и увеличением количества стеклофазы за счет высокого содержания микроклина в сырье. Диэлектрическая проницаемость спеков плагиоклазовых пород: сиенита Элисенваары (3,26), и гранитов Еletzозеро (3,87) и Слюдозеро (4,02) (табл.3) значительно ниже, чем у спеков с микроклиновой стеклофазой, что, по видимому, связано с образованием жидкой фазы с большей вязкостью, плохо растворяющей кварц. Повышенное содержание ортоклаза и анортитовой составляющей в составе стеклофазы спеков гранитов вызывает снижение ее вязкости и вследствие этого снижает их диэлектрическую проницаемость. Присутствие оксидов бария и стронция в бескварцевом щелочном сиените Элисенваары, также способствует снижению показателя  $\epsilon$  спека.

Как видно на рис. 1-в, электросопротивление спеков увеличивается с повышением суммы микроклина и плагиоклаза в полевошпатовом сырье. Наибольшее влияние на повышение электросопротивления оказывают щелочноземельные оксиды. Высокое электросопротивление  $2,0-1,51 \times 10^{10}$  ом  $\times$  м, по сравнению с пегматитами, характерно для сиенитов Элисенваары и Еletzозеро, отличающихся как высоким количеством микроклина и плагиоклаза так и содержанием бария и стронция.

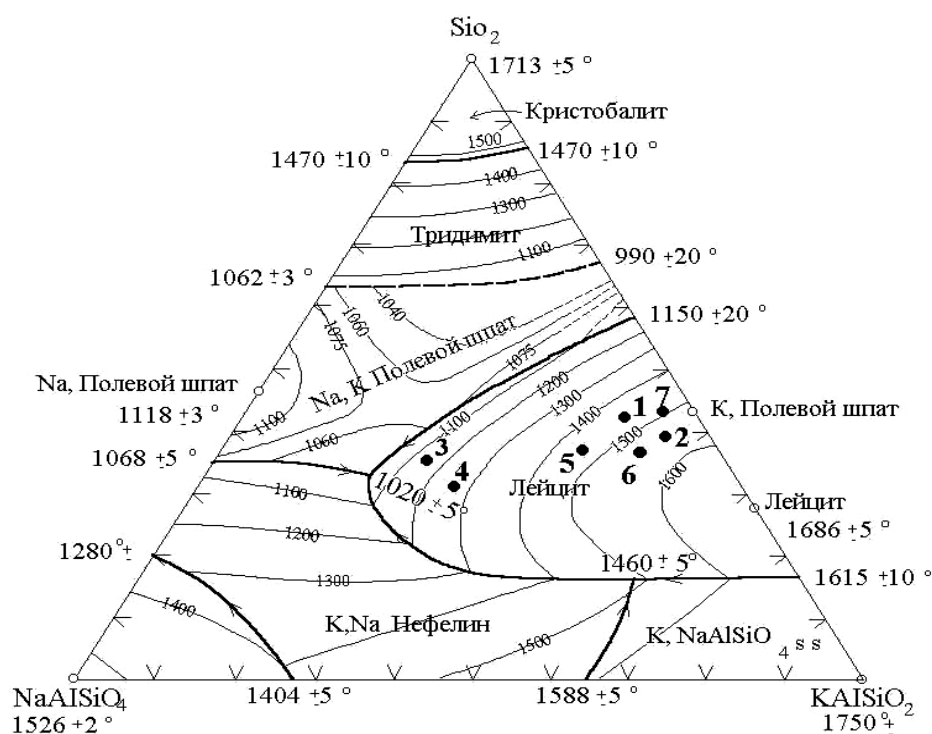


Рис. 2. Растекаемость спеков при 1350°C

На величину тангенса угла диэлектрических потерь фарфора большое влияние оказывает не только соотношение  $K_2O / Na_2O$ , но и сумма щелочных оксидов, так как при возрастании суммы  $K_2O + Na_2O$  увеличивается содержание ионов  $Na^+$  – основных носителей тока в электрофарфоре [1]. Кроме того тангенс угла ди-

электрических потерь ( $\text{tg}\delta$ ) позволяет установить возможность применения материала в электроизоляционной керамике. В связи с этим изучена зависимость изменения  $\text{tg}\delta$  от содержания суммы микроклина и плагиоклаза (рис. 1-г). Исследования спеков показали, что высокое содержание суммы микроклина и плагиоклаза в полевошпатовых породах способствует увеличению количества стеклофазы в спеках и обуславливает снижение показателей тангенса угла диэлектрических потерь. Низкий  $\text{tg}\delta$ , по сравнению с другими породами, у спеков: сиенитов Елетьозеро (0,032), Элесенваары (0,025) и калиевой геллефлинты Костомукши (0,028). Повышенное содержание плагиоклаза в гранитах Елетьозеро (0,278) и Слюдозеро (0,207) и кварца в кварцевом порфире Роза-Ламби (0,160) обуславливают возрастание тангенса угла диэлектрических потерь их спеков.

Для оценки нетрадиционных полевошпатовых пород и сравнение с пегматитом Хетоламбино (рис. 2, точка –7) использовали диаграмму состояния системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , на основе которой определялась температура их плавления.

Из диаграммы видно, что точки составов исследованного полевошпатового сырья лежат в области К-полевого шпата, что свидетельствует о повышенном количестве оксида калия особенно в спеках геллефлинты (точка 2) и пегматита (точка 7), характеризующихся высоким содержанием микроклина. Температуры плавления геллефлинты (2) и пегматита (7) близки, а сиениты более легкоплавкие и приближаются к области К, На полевого шпата.

Таблица 3

Диэлектрические свойства спеков нетрадиционных полевошпатовых пород

Полевошпатовые породы	Свойства		
	$\epsilon$	$\rho \times 10^{10}$ ом·см	$\text{tg}\delta$
Пегматит Уракко	7,53	0,94	0,150
Пегматит Кюрьяла	6,8	2,10	0,027
Вулканист Роза-Ламби	5,4	1,40	0,058
Вулканист Костомукша	7,7	1,23	0,045
Сиенит Елетьозеро	6,5	1,51	0,032
Сиенит Элисенваара	3,26	2,00	0,025
Гранит-аплит Елетьозеро	3,87	1,74	0,207
Гранит-аплит Слюдозеро	4,02	1,32	0,278

Таким образом, результаты изучения электрических свойств спеков кварц-полевошпатовых пород показали, что значения диэлектрической проницаемости аналогичны как у спеков пегматитов Уракко (7,53), так и у спеков нетрадиционного сырья – калиевой геллефлинты (7,7), отличающихся наибольшим содержанием микроклина. Высокое содержание кварца в породах снижает диэлектрическую проницаемость, как видно у вулканистов Роза-Ламби, а также у пегматит-гранитов Лянгарского (5,6) и Малышевского месторождений (5,6). Спекы сиенитов Элисенваары и Елетьозеро характеризуются низким тангенсом угла диэлектрических потерь (0,025, 0,032) и высоким удельным электрическим сопротивлением (2,0; 1,51)  $10^{12}$  ом × см) по сравнению с другими породами. Следует отметить, что диэлектрические свойства нетрадиционных видов кварц-полевошпатовых пород аналогичны пегматитам, а по некоторым показателям ( $\text{tg}\delta$ ,  $\text{Igr}$ ) превосходят и соответствуют ГОСТ 2484-85 для электрофарфора – диэлектрическая проницаемость – не выше 7, тангенс угла диэлектрических потерь – 0,030, электросопротивление –  $1 \times 10^{12}$  ом × см.

Установлено, что большое количество микроклина в калиевой геллефлинте и сиенитах Елетьозеро обуславливает образование стеклофазы меньшей вязкости, что соответствует большей растекаемости их спеков. С увеличением количества стеклофазы, обогащенной оксидом калия, как наблюдается у геллефлинты и сиенитов Елетьозеро, улучшаются диэлектрические свойства ( $\text{tg}\delta$ ,  $\text{Igr}$ ), а показатели  $\epsilon$  близки к пегматита. Для электрофарфора перспективными, по показателям диэлектрических свойств, являются сиениты Елетьозеро ( $\epsilon$  – 6, 5;  $\text{tg}\delta$  -0,032;  $\text{Igr}$  –  $1,51 \cdot 10^{12}$  ом × см).

Таким образом нетрадиционные виды кварц-полевошпатового сырья могут использоваться в качестве полевошпатового компонента в электротехнической керамике.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Технология электрокерамики. / По ред. Г.Н. Маленниковой. М., «Энергия», 1974. -224 с.
2. Августиник А.И. Керамика. Л.: Стройиздат, 1975. – 590 с.
3. Ильина В.П. Технологическая оценка полевошпатовых пород Лоухского района // Геолого-технологическая оценка промышленных минералов и пород Республики Карелия и отдельных регионов Европейского континента. Петрозаводск, 1997. – С.57-59.
4. Холодок Н.И., М.И.Голод, И.А.Попова, Б.Н.Клабуков. О диэлектрической проницаемости калиевых полевых шпатов пегматитовых жил // Пегматиты Карелии и Кольского полуострова. Петрозаводск, 1977. – С.160-164.
5. Голод М.И., Гродницкий Л.Л., Клабуков Б.Н. О диэлектрической проницаемости плагиоклазов из пегматитовых жил Кольского полуострова// Минералы – индикаторы особенностей вмещающей их среды. Л., «Наука», 1975. – С. 47-49.