

合 成 云 母

張 何 編 譯

上 海 科 学 技 术 出 版 社

母云合成

張何編譯

上海科学技术出版社

內 容 提 要

本书系合成云母的論文汇集。书中将近年来国际上有关合成云母的基本理論、制造工艺、性能与用途方面有代表性的文章全文譯出,共計九篇。在全书之首由譯者根据重要文献整理編写了一篇文献总结。书末还分別以文摘和目录的形式介紹和列出了合成云母方面将近全部的文献。

本书可供电工、电子学技术、硅酸盐和岩石矿物学等方面研究人員、技術人員和高等院校有关师生参考之用。

合 成 云 母

張 何 編 譯

*

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路450号)

上海市书刊出版业营业許可証出 093 号

新华书店上海发行所发行 各地新华书店經售

上海新华印刷厂印刷

*

开本 787×1092 1/18 印張 7 12/18 插頁 15 字數 218,000

1962年5月第1版 1962年5月第1次印刷

印数 1—4,000

統一书号: 15119·1661

定 价: (十四) 1.90 元

目 录

1. 合成云母(文献总结).....	張 何.....	1
2. 合成云母.....	野田稻吉.....	31
3. 培育云母大晶体的初次实验.....	К. В. Капранов 等.....	69
4. 云母的合成.....	A. V. Valkenburg 等.....	73
5. 合成云母及其性质和应用.....	И. И. Ямзин 等.....	88
6. 配料组成对合成云母晶体生长的影响.....	松下徹、石川朝邦.....	96
7. 利用内热法制造合成云母的实验.....	野田稻吉等.....	107
8. 热压的能机械加工的陶瓷介电材料.....	J. E. Comeforo 等.....	118
9. 适于在 750°C 下使用的合成云母陶瓷.....	P. S. Hessinger 等.....	127
10. 合成云母及其在新型电绝缘材料中的应用.....	М. С. Лейзерзон.....	131
11. 文摘(一、综述, 二、合成方法, 三、云母陶瓷; 四、性能和用途, 五、基本理论研究共 62 篇).....		135
12. 合成云母文献目录.....		158

1. 合成云母(文献总结)

张 何
目 录

I. 发展历史及最近的成就	1
II. 配料组成的选择	2
III. 熔制和析晶方法	5
1. 坩埚法	5
2. 电阻内热法	10
3. 引上法	13
IV. 合成云母制品的制造、性能及用途	14
1. 单晶体	14
2. 玻璃结合云母陶瓷	15
3. 磷酸及其他无机结合剂结合的云母陶瓷	16
4. 热压纯云母陶瓷	16
5. 析晶的云母陶瓷	17
V. 基本理论及其他研究	19
1. 云母熔体的析晶行为	19
2. 晶化温度和熔点	20
3. 晶化剂	24
4. 异质同型取代和新品种云母	25
参考文献	27

I. 发展历史及最近的成就

人工合成云母已有74年的历史。远在1887年,俄国科学家K. Д. Chroustchoff^[1]最先用氟化物从熔体中合成了第一块氟金云母。随后,德国的O. Doelter(1888)^[2]、P. Hauteferille(1887)^[3]也相继进行了研究。到1897年,俄国的И. А. Морезевич^[4]又进一步研究了云母的形成条件及矿化剂的作用。1919年,德国的Simens & Halske公司取得了第一个合成氟金云母的专利权。

此后十余年,关于合成云母的研究工作一直处于停顿状态。直到1934~1935年,苏联科学家Д. П. Григорьев^[5, 6]又重新开始研究,他首先确定了氟在合成氟金云母过程中的作用,指出氟可以部分或全部取代羟基。他更重要的贡献是,首先指出了云母具有异质同形结构,为合成其他品种的云母指出了方向,从而奠定了合成云母制造的理论基础。

1937年,德国的Semens & Halske公司根据苏联Д. П. Григорьев的研究结

果繼續进行研究,并在1943年进行了10公斤熔量的試驗。1944~1945年进行了9次100公斤熔量規模的大型試驗^[7],据說曾得到了400平方厘米大小的巨大单晶体,但并未达到工业生产阶段。

在这之后,日本也开始了合成云母的研究工作。1938年,野田稻吉等^[8]对合成氟金云母的配料組成、析晶温度和晶体的成长速度等进行了研究,并根据Д. П. Григорьев指出的可能性,以同形取代的方法合成了許多不同种类的云母。

美国是在第二次世界大战结束后,接收了德国有关合成云母的全部研究成果,在1946年^[9]开始在美国标准局进行研究的。美国因天然云母資源缺乏,几乎全部仰賴印度进口,更因合成云母的耐高温性能比天然云母优越,是国防和尖端科学技术上需要的一种高温絕緣材料,所以一直在积极进行这方面的研究。在美国主要从事这方面研究工作的部門有海軍部、矿业局的电工實驗室和Colorado矿业学院等。在1951年并发明了一种不用坩堝的所謂电阻內热熔制法。1955年,Mycalex公司在英倫海峡的新吉西島上正式建立了一个年产数千吨的合成云母工厂^[10],炉子的最大熔量为15吨,并获得了2~3平方吋大小的单晶体。近几年来,美国正在大力发展合成云母制品的新品种。特別着重于利用合成粉云母制造不加添加物的、加磷酸和玻璃等結合的热压云母陶瓷材料。

英国在1947~1948年也追随进行了研究^[11,12],但得出沒有工业生产价值的結論而罢休。

在德意志民主共和国和西德,在第二次世界大战之后,沒有見到有关合成云母研究工作方面的报导。

苏联在1935年以后,对合成云母的研究工作曾經停止了一段相当长的時間,一直到第二次世界大战末期才又开始进行了研究^[13,14]。全苏电工研究所、全苏石棉水泥科学研究所和苏联科学院的結晶学研究所等研究机关均在从事这方面的研究,然而到目前为止,尙未見到有工业生产的报导。

总的看来,到目前为止,在工业上已大量生产的还是小晶体的合成云母,大单晶(工业上常用的大小)的制造,在技术上仍沒有得到彻底解决。因此,目前各国一方面在繼續研究大单晶的合成;另一方面,則是大力研究和扩大合成粉云母的使用范围。这类制品的商品名虽然不断在增多,但作为材料来看,都是属于云母陶瓷类。这种材料除具有良好的机械、热和电性能之外,还可以进行机械加工,所以它本身已脱离了作为天然云母代用品的范围,而被作为一种新型硅酸盐材料加以发展。

II. 配料組成的选择

凡是构成氟金云母(或其他云母)成分(MgO 、 SiO_2 、 K_2O 、 Al_2O_3 、 F_2)的矿物或化合物均可用作原料。如滑石($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、蛇紋石($3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、高岭土($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、菱鎂矿(MgCO_3)、鉀长石($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$)、 Al_2O_3 、 MgF_2 、 K_2SiF_6 、 K_3AlF_6 、 K_2AlF_6 、 KF 、 AlF_3 等。

配料组成的选择是以氟金云母的理论组成为基础的。如果云母在合成过程中组分不发生变化的话,则配料的组成应相当于氟金云母的理论组成。但事实上,在熔制玻璃和析晶过程中,有些组分(特别是氟)因挥发散失,有些组分由于坩埚材料被熔入到熔体中而增加(如粘土质坩埚的 SiO_2 和 Al_2O_3),致使组成发生相当大的变化。因此,在选择配料组成时,要考虑到:(1)含氟原料的热稳定性;(2)坩埚材料的成分和它在云母熔体中的溶解度;(3)防止氟挥发的措施(如是否紧密封闭、有无氟浴等);(4)熔制时的操作条件(如是否要多次加料,有否冲击气流,是还原气氛还是氧化气氛等)等因素。

W. Eitel, R. A. Hatch 和 M. V. Denny^[16] 研究了云母配料中的氟化物在反应时的作用指出:热稳定性最好的是 MgF_2 , 其次为 K_2SiF_6 、 K_3AlF_6 和 K_2AlF_6 。因在很低温度下就开始分解,不宜采用。但是,从与配料的其他成分的反应速度来看, K_2SiF_6 却比 MgF_2 好,它甚至在 750°C 就通过固相反应形成云母。他们认为 K_2SiF_6 和 MgF_2 都是适用的氟化物。野田稻吉^[17] 和 И. И. Ямзин^[18] 等使用 MgF_2 ; J. T. Kendall 等^[11] 和 J. E. Comeforo 等^[19] 则采用 K_2SiF_6 。不过, J. M. Stevel^[20] 认为, K_2SiF_6 易吸潮并把水分带到配料中,加速了氟化物的分解,致使 F_2 以 HF 的形式散失,所以事先必须将所有原料中的水分除去。如果采用含水矿物作原料,如滑石或粘土等,则应先将原料在它们的脱水温度以上进行煅烧除去结合水再使用。

现将几种较为成功的配方列如表 1-1。

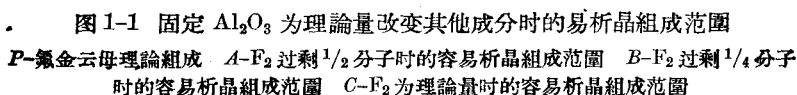
表 1-1 几种合成氟金云母的配料组成(%)

No.	SiO_2	Al_2O_3	MgO	K_2O	MgF_2	KF	K_2SiF_6	钾长石 ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$)	滑石 ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	坩埚材料
1 ^[17]	42	14	11	11	23	—	—	—	—	粘土石墨
2 ^[18]	41	14	25	—	—	20	—	—	—	粘土石墨
3 ^[21]	35~39	11~12	29~35	—	—	—	11~13	—	—	粘土石墨
4 ^[22]	25~54	6.49	29.06	—	—	—	19.83	19.08	—	氟金云母*
5 ^[22]	—	10.27	5.17	K_2CO_3 4.88	—	—	22.80	—	57.38	氟金云母*
6 ^[18]	—	—	14.0	—	21.6	—	—	64.4	—	—

* 即用电阻内热法熔制的云母(见后)

松下徹、石川朝邦^[23] 在接近工业生产实际条件下对配料组成进行了系统研究。他们使用半公斤和 2 公斤容量的高铝质坩埚在煤气炉中进行了熔制。根据结晶块的下列情况定性地判定了成分的优劣:

- (1) 整个晶块是否均匀地结晶;
- (2) 晶体的成长程度(面积、厚度);
- (3) 剥离性的优劣;
- (4) 剥离下来的晶体是否透明;
- (5) 剥下的晶体是单晶片还是板状晶块。



最后得出如下的結論：

(2) Al_2O_3 以理論量为最好, 过多或不足对結晶均不利。

$t=0$	$0 \leq ak+m \leq 0.75$
$t=1/8$	$0 \leq ak+m \leq 0.75$
$t=1/4$	$0 \leq ak+m \leq 1.00$
$t=3/8$	$0.25 \leq ak+m \leq 1.00$
$t=1/2$	$0.5 \leq ak+m \leq 1.25$

(5) 在改变 F_2 的过剩量的同时也改变其他成分的过剩量,使 F_2 的过剩量增加,改变其他成分,不如使 F_2 的过剩量减少改变其他成分所获得的晶体好。但是,当 F_2 的过剩量减少时,最适当的组成范围也缩小,此时成分有稍许变化就会敏感地影响结晶作用。成分的控制有一定困难,所以 F_2 的过剩量以大到一定程度为宜。

- 4 -

够严格,因而影响了它的结果可靠性。作者简单地用三元图表示了五元组分的变化是很有意义的。野田稻吉等以更严密的方法研究了配料组成与熔体结晶能力的关系。他们为了防止氟化物的挥发掉和保证配料组成不发生变化,将试样装在铂管中,封焊管口,应用高温淬火法和显微镜观察详细进行了鉴定。首先研究了金云母-正长石- MgF_2 系统^[24, 25]。结果指出,氟金云母理论成分的 POM1 (图 2-3, 表 1-8) 试样中形成菱形、粒状、六角状和针状的橄榄石族晶体。在 MgF_2 含量少的配料中似乎容易生成橄榄石。在 MgF_2 /正长石=1/3 的系统中[图 1-21 中的 1-4 线 (21 页)], 最容易获得大云母晶体的是 POM2 成分, POM1 次之; 在 POM3 中最难生成大晶体; 在含过剩 MgO 特别多的 POM4 中生成的晶体很细, 并且有其他矿物共生。因此该作者最后认为, POM2 是最好的成分。为了减小云母熔体残液的粘性以利云母结晶也曾研究过上述三元系统 (POM) 中除去长石中的 Al_2O_3 成分后对析晶的影响^[26]。结果指出, 这种成分的特点是, 析出的云母晶体比 POM 系统更柔软和富于弹性。据认为, 这可能是由于包复在云母晶体上的玻璃成分不同所致。

III. 熔制和析晶方法

制造合成云母的方法基本可分为三类: (一) 坩埚法; (二) 不用坩埚的电阻内热法; (三) 从熔体中直接拉制单晶的引上法。

1. 坩 埚 法

将配料放入坩埚内, 加盖密封, 放入炉内加热到 $1450 \sim 1500^\circ C$, 使配料完全熔化和彻底澄清后, 急速冷却到 $1280 \sim 1350^\circ C$ 左右, 然后开始以可能达到的最慢速度缓慢冷到 $1200^\circ C$ 左右进行析晶, 如是便可获得云母晶体。

根据许多人的研究结果证实, 要获得大的云母单晶必须具备以下几个条件:

- (1) 熔体的成分要尽可能接近于云母的理论组成;
- (2) 冷却速度愈慢愈好;
- (3) 晶体应沿一个方向成长, 不能彼此交叉;
- (4) 尽可能减少晶核数目;
- (5) 熔体的量愈多愈好。

一、防止配料成分变化的措施 要实现条件(1)的要求, 一方面可以从改变配料中的 F_2 含量着手^[17]; 另一方面, 应采取各种防止氟挥发的措施, 最简单的方法是用加盖的坩埚。A. V. Valkenburg^[27] 建议采用带缘的铂坩埚 (图 1-2), 这样, 当配料在加热时, 有高硅的挥发性物质冷凝在坩埚与盖子的两缘间, 因而起到了自动封焊的作用, 可达到气密状态。采用此法之后, 配料的挥发减量可从原来的 8% 降低到 0.5%。辻村重男^[28] 曾进行过将坩埚倒置在熔融金属上面, 以获得气密的试验, 但没有得到有效成果。野田稻吉等^[29] 采取了另外一种方法来防止配料成分的变化, 他从降低熔化温度的角度出发, 建议先将相当于长石组成的配料在 $1000^\circ C$ 左右熔融, 然后再与含氟成分的原料拌合在一起熔化以降低熔化温度, 这样可以减

少氟的挥发。此外,还可以采用上述的不易分解的氟化物作原料。

最近,大門信利提出一个新的专利^[30],为防止氟的损失他建议在配料中加入各种低挥发性而又不参与云母晶体形成的氟化物。其种类和加入量(重量%)如下:

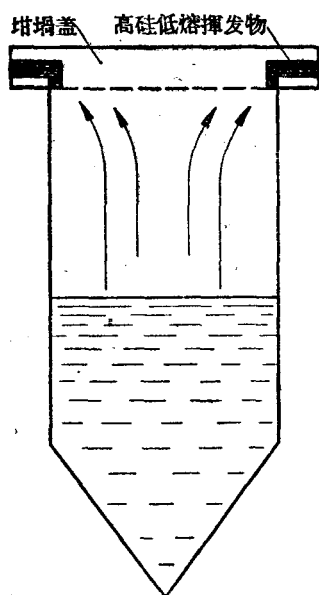


图 1-2 带盖的坩埚

(1) 单组分氟化物

- (a) PbF_2 0.5%; 2.0%
- (b) ZnF_2 0.1%; 0.5%; 1.0%; 3.0%
- (c) CdF_2 0.5%; 1.0%
- (d) NH_4F 0.1%; 0.5%; 2.0%
- (e) NH_4HF_2 0.1%; 1.0%; 2.5%

(2) 多组分氟化物

- (a) ZnF_2 2.0% + PbF_2 0.5%
- (b) PbF_2 1.0% + NH_4F 0.1%
- (c) PbF_2 2.0% + CdF_2 0.2%

最后,还必须选择适当的坩埚材料,并且要考虑到坩埚可能带进的成分来计算配料的组成。

关于氟是以何种形式挥发出来的问题,住吉義博等^[31]对此进行过研究,发现用电阻内热法合成云母时,从原料中经常可以看到有白烟冒出,这是一种有刺激性的气体。一般认为这些挥发性的成分为 HF 、 KF 、 SiF_4 等。Eitel 等曾将加热到 1300°C 以上的原料放出的白烟收集在玻璃板上,进行了化学分析和 X-射线研究,结果判明这是 KF 。但住吉義博等认为,除此之外还有另一种白色无潮解性的细粉形成,经化学分析和 X-射线的研究证实了它是 KAlF_4 。

二、熔体的冷却速度、温度梯度、熔量大小对晶体成长的影响 熔体的冷却速度对于晶体的定向生长和单晶长大具有极重要的意义。A. V. Valkenburg^[27]曾就降温速度由 $0.2^\circ\text{C}/\text{小时}$ 增加到 $15^\circ\text{C}/\text{小时}$,对生成的晶体大小的影响进行了试验。结果证实,降温愈慢形成的单晶愈大;并指出,降温速度大于 $1^\circ\text{C}/\text{小时}$ 时,生成的云母晶体小而且在晶体之间还包含有气孔及玻璃和 MgF_2 等杂质。野田稻吉等^[32]也进行过同样的试验,阐明了冷却速度从 $2^\circ\text{C}/\text{小时}$ 增加到 $8^\circ\text{C}/\text{小时}$ 时,单晶面积相应地减小。得到的结果是,冷却速度为 $2\sim 3^\circ\text{C}/\text{小时}$ 时,单晶面积为 2×2 厘米; $7\sim 8^\circ\text{C}/\text{小时}$ 时,只得到了 1×1 厘米大小的单晶体。И. И. Ямзая^[18]等的研究也得出了如图 5-3 所示的相似结果。

合成云母单晶体成长的另一个重要条件是,如何控制晶体沿一个方向成长的问题。如果晶体是杂乱无序地彼此交叉自由成长,就会互相干扰失去充分进行成长的空间,因而也就不能得到大的单晶。熔体的温度梯度方向是决定晶体生长方向的主要因素。A. V. Valkenburg^[27]曾将坩埚顶部到底部的温度差控制为 $15\sim 90^\circ\text{C}$ 的温度梯度,对云母晶体的定向生长问题进行了试验。结果证明,温度梯度愈大愈好,如温度梯度小于 50°C ,生成的便为自由生长的小晶体;同时作者还认

为,除了平行于坩埚垂直轴的方向应具有温度梯度外,在坩埚的水平方向也应该控制一定的温度梯度(見后)。此外, A. E. Link^[21] 和 J. T. Kendall 等^[11] 都曾沿坩埚的垂直轴方向加上了一个磁场,企图使云母晶体按磁场方向平行生长。但根据后者的实验,磁场强度虽加到 100 高斯,但并未见到有何效果。

为了得到大的单晶,必须尽可能使一定体积内生成的晶体数目减少到最低限度。显而易见,这决定于晶核的数量,而晶核的生成数目与熔体的过冷程度有密切关系,因此,精确地测定出云母的析晶温度是很重要的。测定析晶温度的方法有数种,如差热分析、淬冷方法是经常使用的。根据 И. И. Ямзин 等^[18] 和大門信利等^[33] 测得的各种云母析晶温度数据列如表 5-1 (89 頁)。

野田稻吉等^[29] 还进一步研究了熔体的过冷温度与晶核生成数目的关系,结果如表 1-2 所示。

表 1-2 熔体的过冷温度与晶核生成数量的关系

熔体的配料组成(分子比)	析晶温度(°C)	过冷温度(°C)	晶核生成概数(个/毫米 ³)
0.48 金云母+0.26 正长石+0.26 MgF ₂	1348	3	1~几
0.48 金云母+0.26 正长石+0.26 MgF ₂	1348	6	10~30
0.48 金云母+0.26 正长石+0.26 MgF ₂	1348	10	几拾
0.48 金云母+0.26 正长石+0.26 MgF ₂	1348	20	很多
0.8 金云母+0.05(K ₂ O·SiO ₂)+0.15 MgF ₂	1340	3	4~8
0.8 金云母+0.05(K ₂ O·SiO ₂)+0.15 MgF ₂		6	20~40
0.8 金云母+0.05(K ₂ O·SiO ₂)+0.15 MgF ₂		10	很多

为了减少晶核的生成,还必须使用表面光滑的坩埚和提高熔体的温度,待熔体完全澄清之后再开始降温,以防止起晶核作用的未熔化原料颗粒存在。

熔体的熔量愈大,析晶的空间和热容量就愈大,因而降温速度也就愈小,这都是有利于形成大晶体的条件。И. И. Ямзин^[18] 根据实验定量地表示了熔体量与生成晶体大小的关系[图 5-4(91 頁)]。

三、炉子结构 在炉子结构方面也有许多研究试验工作。美国在实验室中多是用硅碳棒电炉,并设计了三种能加热到 1500°C,温度控制精确度达±0.5°C 的炉子。有一种圆柱形析晶炉子,是用 8 根φ31.7×1070 毫米立装的硅碳棒作发热体,加热室的内径为 407 毫米,高为 507 毫米。炉内可以放入内径为 356 毫米,高为 381 毫米的耐火坩埚,可熔云母料 70 磅;另一种具有两向温度梯度的狭长方形析晶炉的结构如下,沿两侧的前后向各按水平位置装上 5 根φ31.7×

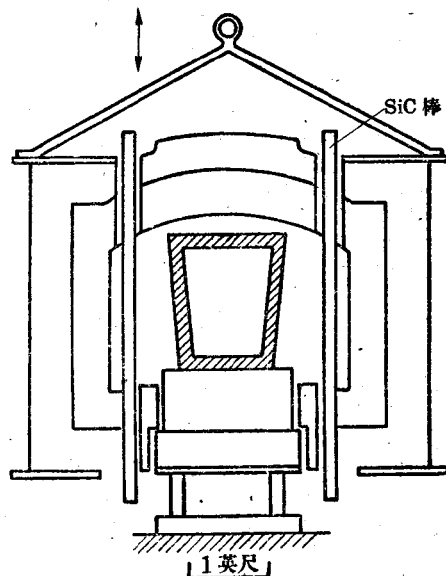


图 1-3 硅碳棒炉

660×1220 毫米的硅碳棒, 炉子的热源主要靠这 10 根硅碳棒供给。为了沿垂直方向获得温度梯度, 可将这些硅碳棒从下到上分为 5 个组, 分别以 5 个变压器控制。

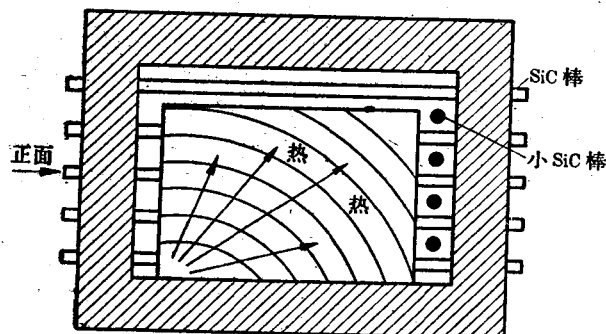


图 1-4 具有等温线的狭长正方形析晶炉侧视图

这种炉子的炉底是可以移动的。曾用这种炉子进行过 200 公斤熔量的试验, 获得了 25 平方厘米的单晶体。

苏联的 Н. Н. Шефталъ 等^[13] 并设计成功一种由碳粒电阻炉和硅碳棒炉联合在一起的二室熔化析晶炉[图 3-1(70 页)]。在熔化配料时, 将坩埚上升到碳粒电阻炉内, 析晶时则将坩埚降到硅碳棒炉内进行。

日本的住吉義博和野田稻吉^[35] 设计了一种能熔化 30 公斤云母料的碳粒电阻炉(图 1-5), 这种炉子的炉管内径为 30 厘米, 发热带高为 162 厘米, 炉温的控制主要靠两个精确度为 0.5% 的稳压器稳定电压, 这样可使温度的波动保持为 $\pm 2 \sim 3^\circ\text{C}$ ($1300 \sim 1400^\circ\text{C}$) 的精确度。他们用这种炉子合成出了 5×5 平方厘米的大单晶。

辻村重男和野田稻吉^[36] 在实验室应用了如图 1-5 所示的小铂丝梯度电炉, 在直径为 3 厘米, 高为 2~4 厘米的铂坩埚中装入 1 克分子氟金云母 + 1/6 克分子 MgSiF_6 成分的配料, 在熔量为 20~40 克, 坩埚的温度梯度为 $41 \sim 74^\circ\text{C}/\text{厘米}$ 、冷却速度为 $10^\circ\text{C}/\text{小时}$, 析晶过程中的温度波动在 0.1°C 以内的条件下析晶时得到了边长为 5~10 毫米, 厚为 1 毫米的云母单晶体^[37]。由于温度梯度适当, 生成的云母晶体是平行于坩埚轴生长的, 有的甚至突出到熔体的液面上面。值得注意的是, 云母单晶的边长已达到坩埚直径的三分之一, 这表明如果条件掌握适当, 完全有可能在不大的坩埚中合成出能供工业上应用的云母大单晶体。

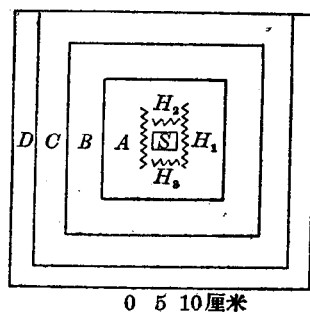


图 1-5 铂丝梯度电炉结构

H_1, H_2, H_3 —铂金电热丝 S —铂坩埚
A—刚玉粉 B—耐火絕热磚 C—絕热磚 D—石棉粉

但即使在如此严格控制条件下, 仍然不能获得充满整个坩埚的完全透明的单晶体, 这是这方面的科学家们数十年所追求的目的, 其困难之处, 在于不能使过冷的熔体只形成一个晶核。最近报导的所谓晶种温度梯度法^[38]似已解决了这个问题, 据称已能合成出与坩埚同样大小的透明单晶云母块。若能如此, 则在工业上大量合成价廉质优的合成云母, 应是为期不远了。

四、坩埚的組成和形狀 理想的坩埚应具有如下特点：(1) 不与熔体发生作用；(2) 在高温下能經受長時間使用；(3) 易于成形为各种形状；(4) 能反复繼續使用或者价格便宜。石墨是一种有希望的坩埚材料，它与熔体不易发生反应，晶化产物能很容易地从坩埚內倒出来。但它的主要缺点是，有細的石墨顆粒进入到晶体中，使云母顏色变灰且降低其电絕緣性能。若使用粘土結合的石墨坩埚，由于粘土成分被熔解产生空洞，使云母熔体容易生成很多气泡。碳化硅是最耐氟侵蝕的一种硅酸盐材料，但作为坩埚材料也有其缺点，因为这种坩埚的表面不平滑，每个突出在表面上的 SiO 晶体都会起晶化中心的作用，因而品种太多影响云母晶体的定向生长和长大，并且碳化硅与云母熔体作用能发生一些分解，游离出碳，使云母变成灰顏色。鉑是較为理想的一种坩埚材料，它不与云母熔体起作用，能成形为各种形状的坩埚，并且还可以反复使用，这是其他材料所沒有的特点。此外还可以用它做成很薄的大容量坩埚的里衬^[27,39]；但凝固了的云母熔体与鉑却很易粘結在一起，因此，由坩埚內取出熔块常发生困难。

野田稻吉^[41,42]就合成云母熔体对坩埚的侵蝕性进行过一系列試驗。結果指出，燒結的剛玉坩埚較好，粘土质和蜡石质的坩埚均易被云母熔体侵蝕，不合使用；高鋁质的坩埚較前二种虽好，但也被云母熔体侵蝕，有一部分 Al_2O_3 熔入到熔体中，在熔体与坩埚的接触部分生成尖晶石 ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)；从抗云母熔体的侵蝕性来看，按尖晶石-方鎂石质、方鎂石质、尖晶石-鎂橄欖石质的順序減低，以 Al_2O_3 39.5%、 MgO 45.8%、 SiO_2 8.36% 的尖晶石-方鎂石质为最好，鎂橄欖石质的最坏。B. S. Ellefson^[43] 研究成功一种成分为： SiO_2 82%、 Al_2O_3 14.5%、 K_2O 3.5% 的 SR-2 型高硅质坩埚。W. Eitel^[44] 曾专门研究过 Al_2O_3 - SiO_2 耐火材料、石英玻璃、 Al_2O_3 、 MgO 、鎂橄欖石、堇青石、 BeO 、 Cr_2O_3 、 ZrO_2 、鉛、磷酸鉛、 TiO_2 、 ThO_2 、石墨和 SiO 等抗氟金云母熔体的侵蝕性，得出的結論认为沒有一种是好用的，要解决坩埚問題只有不使用坩埚。从此看来，熔制氟金云母的坩埚材料仍然是一个尚待解决的重要問題。

坩埚的形狀直接影响到凝固物自坩埚內（指需多次使用的坩埚）取出的难易，和溫度梯度及品种的形成和位置。A. V. Valkenburg^[27] 建議使用尖底的长方形坩埚 [見图 4-6, 4-7 (79 頁)] 或尖底的圓錐形坩埚。这种尖底坩埚在冷却时尖端散热最快，并由于尖端的底部有一突出的小棒，它可以成为唯一的品种，有利于晶体成长。此外，野田稻吉^[17] 也研究了坩埚的形狀对晶体成长的影响。

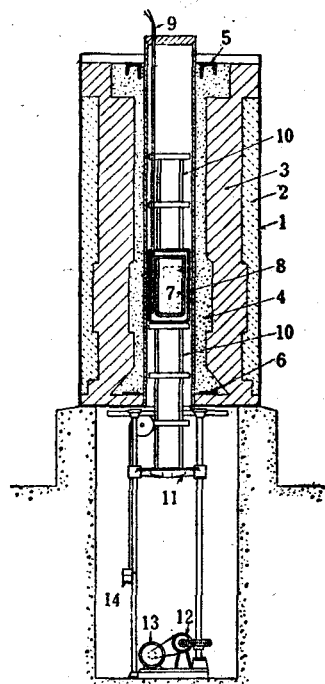


图 1-6 两室碳粒电阻炉

1-鋼板 2-保温材料 3-耐火炉衬 4-碳粒 5-上电极(鉄质) 6-下电极(鉄质) 7-坩埚 8-坩埚匣鉢 9-热电偶 10-耐火材料 11-坩埚升降台、12-咬姆齒輪裝置 13-馬达 14-重錘

2. 电阻内热法

1951年,美国矿业局和电工实验室首先进行了这种新方法的试验^[45]。这种方法具有如下几个特点:(1)电能消耗小;(2)不使用坩埚;(3)熔量大(已达15吨规模);(4)氯化物的挥发很小和晶体的收率大。因此生产成本可大为降低,根据美国按5~6吨熔量规模的试验进行的计算,这种方法合成的云母每磅只需12先令。但这种方法也有其缺点:首先是温度无法加以精确控制;其次是由于用石墨作电极,难免有石墨颗粒扩散到熔体中,故这种方法不能使晶体定向生长和缓慢降温,因此,生成的晶体不大,且介电性能亦降低。美国在工业上已采用了这种方法大量生产合成云母^[46]。兹将其方法要点简述如下:

一、炉子结构 这种炉子[图7-2(108页)]在开始熔料时,热源是靠接在两根大石墨电极之间的直径为15毫米左右(视炉子大小而定)的小石墨棒通电后发出的热量供给。配好的云母料直接装入炉内将电极埋起来,通入电流后,由于小石墨棒产生的高温($>1600^{\circ}\text{C}$)将其周围的配料熔化形成一个半圆空间[图7-1(107页)]。这种熔化过程继续到一定时间(视电极、电流大小等而定)后,石墨棒由于氧化作用而烧断,以后的供热方式乃改由熔体通电发热,但由于熔体的电阻比石墨大得多,所以在石墨电极烧断的瞬间,炉内电流会突然降低很多(由200~400安培降低到20~40安培)。要使熔化过程能继续进行,就必须及时以最快的速度升高电压,在初次进行这种试验时,往往由于这一过程掌握不好而使试验归于失败。要克服这一点,需要做到:(1)在石墨棒中通入适当的电流使其既能发生一定的高温($\sim 1600^{\circ}\text{C}$),又能支持相当的时间而不烧断,以保证获得大量的熔体;(2)在石墨电极烧断的瞬间迅速升高电压。为此,这种方法使用的变压器必须是大电流高电压的大功率调压变压器。

二、供电系统 为了克服上述在熔制过程中出现的供电困难,野田稻吉^[22]等建议采用如图7-3(109页)的接线方式。

三、熔制实例 野田稻吉等^[22]用上述结构的炉子按(a)式接线的供电方式,进行了10次试验,获得如表1-3所示的结果。

表1-3 电阻内热法熔制合成云母试验结果

实验号 No.	发热电极尺寸 (毫米)	初期电压 (伏)	初期电流 (安)	初期总电阻 (欧)	初期电功率 (千瓦)	到发热体烧断的时间 (分)	到发热体烧断时为止的总功率 (千瓦小时)	熔化成 功与否
1	$\phi 12 \times 180$	26.1	500	0.052	—	—	—	否
2	$\phi 11 \times 180$	27.5	600	0.045	16.5	10	2.7	否
3	$\phi 12 \times 180$	26.6	700	0.038	18.6	10	3.4	成功
4	$\phi 11 \times 180$	25.0	650	0.038	16.2	10	2.4	否
5	$\phi 12 \times 180$	26.0	850	0.030	22.1	27	8.2	成功
6	$\phi 12 \times 180$	28.0	800	0.035	22.4	60	18.3	成功
7	$\phi 12 \times 180$	21.5	930	0.033	29.3	5	2.7	否
8	$\phi 12 \times 180$	27.0	780	0.034	21.1	6	2.0	否
9	$\phi 12 \times 210$	26.4	850	0.031	22.5	6	2.0	否
10	$\phi 12 \times 210$	8.0	220	0.036	17.6	132	7.1	成功

从表 1-3 中可見,凡是从熔化开始到发热体燒断为止,用电总功率較大的(>3.4 千瓦小时)都获得了成功。而用电总功率与熔体量又存在着正比例的关系,因此可以說,熔制成功与否取决于电极燒断时熔体数量的多寡。从表 1-3 中还可以看到,这又与电极燒断的时间有着密切关系。因此,如何选择适当的初期电压和电流是一个重要問題。

四、测温方法 用鉑銻热电偶从頂部和侧面插入到熔体中进行測定。为了保护陶瓷质热电偶保护管,还必須在保护管外面套上石墨管加以保护。

五、析晶 当熔体达一定数量时,应降低电压使其緩慢降温,在熔体温度接近于 1367°C 时,可观察到熔体温度有相当长时间的停顿,这表明熔体在开始析晶;全部析晶完毕后,电阻急剧增加,这时电流乃会自动中断,这說明熔体已全部凝固可以停止供电,以后应采取措施加速冷却过程。

最近,住吉義博、野田稻吉等^[47] 鉴于云母熔体的电阻具有負的温度系数,按以往根据电压升温,炉内的温度很难控制,因此新研究了一种根据电流控制电阻内热法电炉升温的方法。

美国首先在工业上采用内热法生产了合成云母。美国的 Mycalex 公司在 Caldwell Towship 建成了一座合成云母工厂^[48~50]。該厂有 5 个炉子,年产量約 1000 吨,能满足美国云母需要的 10%,并已于 1955 年 1 月投入生产。該厂的簡略生产流程如下:将 MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , 氟硅酸鉀和长石称量、干混和(总量 20 吨)后装入鋼壳炉子中(图 1-7),利用 60 周波的电流通过石墨电极加热熔化。約經過 7 小时,石墨电极燒断,此时电流約达 2000 安培,此后靠熔体本身通电流发热繼續进行熔化。約經過 80 小时后停止熔化,置冷 7~12 天。最后卸去炉壳和除去未燒結的配料(图 1-8),經破碎便可得到云母的晶块(图 1-9)。由此获得的最大云母单晶片,厚为 1.6 毫米,面积达 25 平方厘米(图 1-10)。該厂的产品主要是用于制

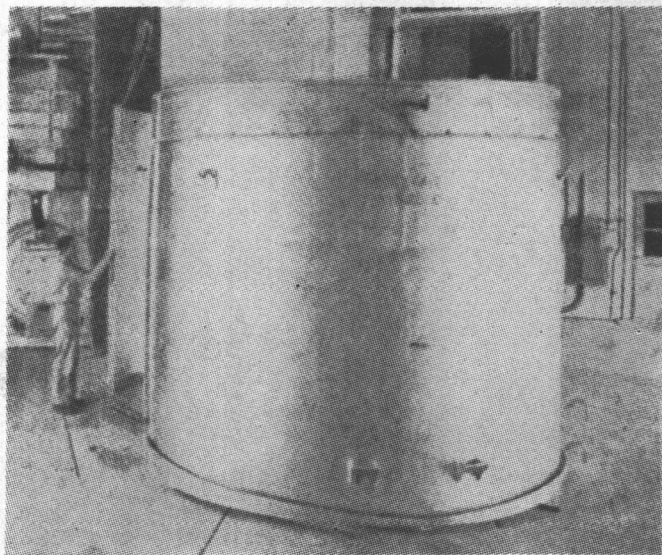


图 1-7 内热法合成云母的熔制炉外觀^[49]

造云母陶瓷(玻璃)。据最近的报导^[51],美国已可以在工业上供应2平方吋的云母大单晶体。

内热法是合成云母目前在工业上唯一可能应用的方法。

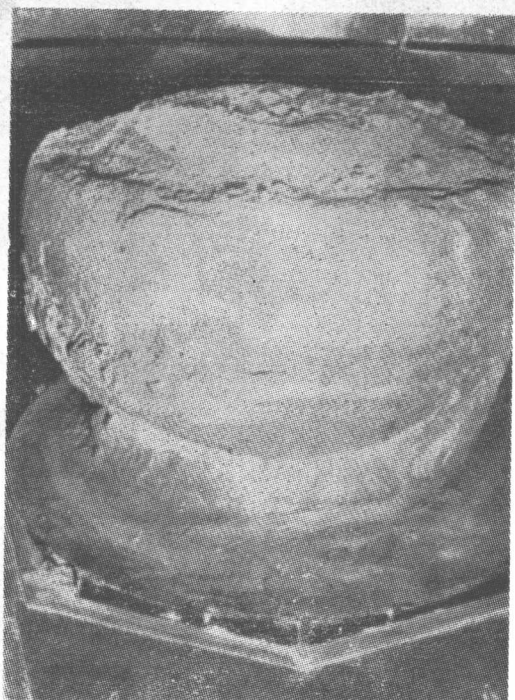


图 1-8 熔制完毕和结晶后的熔体形状^[49]

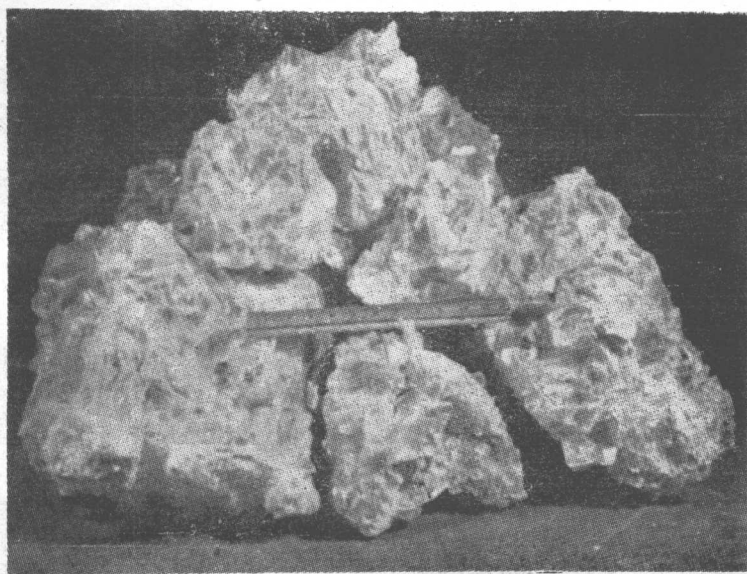


图 1-9 内热法合成的云母晶块^[49]

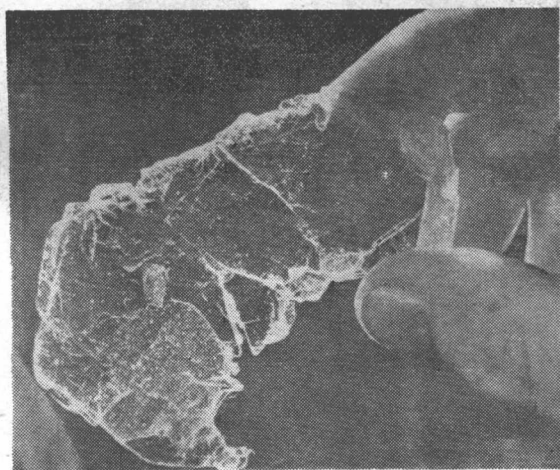


图 1-10 内热法合成的大单晶体^[49]

3. 引 上 法

大門信利(1952)^[52]根据自坩埚内拉引上来的熔体可以在较低温度下以最大速度成长单晶体的想法进行了如下试验：先以小型碳粒电阻炉，用 30~40 克的试样进行了预备性试验，结果发现在 1400°C 熔化的云母组成的熔体中插入冷却管引拉玻璃时，附着在水冷管上的熔体的最里面是玻璃，其次是呈放射状排列的云母晶体。若在水冷管的末端焊上铂片引拉，则发现在铂片上面没有玻璃形成，析出的全部是云母晶体。当铂片较短时，晶体呈放射状；铂片较长时，晶体沿铂片平行成长。由此可见，冷却速度快时形成玻璃，随着冷却速度减小晶体呈放射状生长，最后则形成与铂片平行的云母晶体。引上速度为 3 毫米/分时得到了 5×15 平方毫米的云母晶体片。1956 年大門信利^[53]又对这种方法作了进一步改进试验。改进后的装置如图 1-11 所示。用此法得到了 10×20 平方厘米的单晶云母片。此法的特点在于在炉内加放了一个装有 KF 的小坩埚，使大坩埚内保持有一定的氟气压以减少熔体的组成变化。

除此之外，美国的 J. H. Waggoner^[54]取得了另一种方

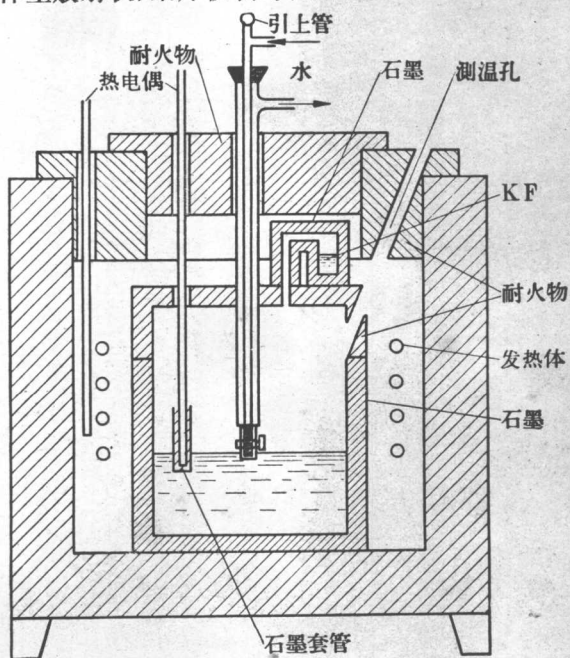


图 1-11 直接从熔体中拉制单晶(引上法)的装置