

Рис. 1. Зависимость диэлектрических потерь калиевых алюмосиликатных стекол от содержания окиси алюминия.

а) $f = 10^3$ гц; 1 — $t = 20^\circ\text{C}$; 2 — $t = 100^\circ\text{C}$.

б) $f = 10^6$ гц; 1 — $t = 100^\circ\text{C}$; 2 — $t = 20^\circ\text{C}$.

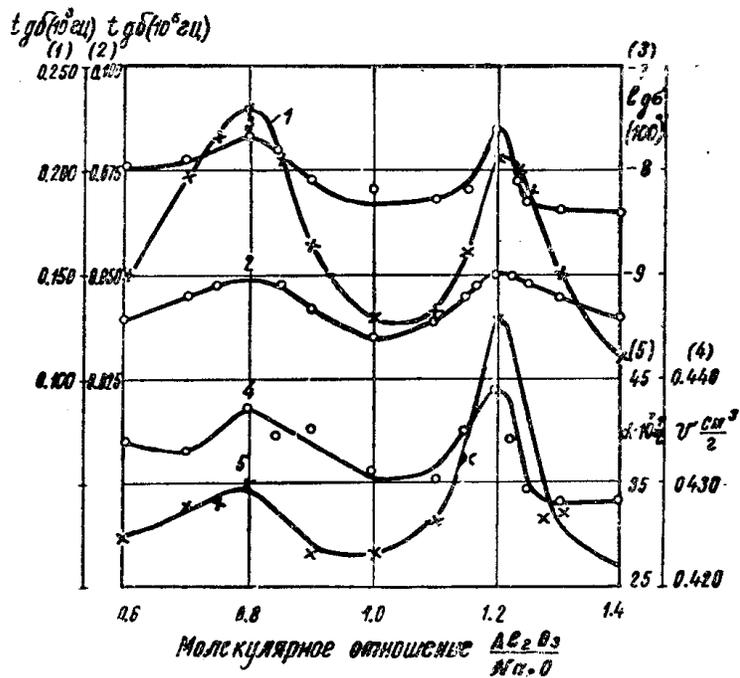


Рис. 2. Зависимость электрических и физических свойств натриевых алюмосиликатных стекол от содержания окиси алюминия:

1 — $\text{tg}\delta$ при $f = 10^3$ гц и $t = 20^\circ\text{C}$; 2 — $\text{tg}\delta$ при $f = 10^6$ гц и $t = 20^\circ\text{C}$; 3 — удельная электропроводность при 100°C ; 4 — удельный объем; 5 — термическое линейное расширение.

разрыхления вблизи составов, отвечающих точкам $x = 1 \pm 0,2$, а также влияние весьма малых изменений кислородного числа

$$b = \frac{O}{Si + Al} \quad (3)$$

порядка сотой доли единицы, на структуру и свойства некоторых стекол.

Диэлектрические потери в натриевых алюмосиликатных стеклах выше, чем в соответствующих калиевых; при комнатной температуре $\text{tg } \delta$ для натриевых стекол равен 10—20% при частоте 1 кгц и 3—4% при частоте 1 мгц. Простейший расчет показывает, что эти потери при комнатной температуре в несколько раз выше потерь проводимости, для которых

$$\text{tg } \delta_n = \frac{1,8 \cdot 10^{12}}{\rho \varepsilon f} \quad (4)$$

Известны три вида диэлектрических потерь в стеклах: потери проводимости, релаксационные и резонансные. Поскольку не приходится говорить об ионном резонансе при частотах 10^2 — 10^6 гц приходим к заключению, что вблизи комнатной температуры в исследуемых стеклах преобладающим является релаксационный механизм рассеяния электрической энергии.

Обзор существующих теорий релаксационных высокотемпературных диэлектрических потерь в стеклах

Мы рассмотрим теорию Сканави [2, 3] и Вейля [4]. Работы Джеверса [5] и Стевелса [6] в их теоретической части относятся к низкотемпературной релаксации, с иным физическим механизмом, и поэтому не затрагиваются.

а) Теория релаксации в порах.

Сканави предположил, что основным механизмом релаксации являются перескоки щелочных ионов внутри микрополостей, причем эти „активные“ ионы связаны только поляризационными силами и, следовательно, являются сорванными со своих мест закрепления или дислоцированными ионами.

Модель релаксатора, по Сканави, представлена на рис. 3; автор постулирует невозможность движения иона вдоль стенки и по малым хордам и рассчитывает высоту барьера, исходя из движения иона по диаметру сферической полости.

Рассматриваемая теория представляла собой интересную попытку, привлекающую внимание исследователей к теоретическим проблемам, связанным с предвычислением электрических свойств стекол; в этом заключается ее несомненная положительная роль. Однако как модель, так и расчетные результаты вызывают серьезные возражения.

Автор ввел необоснованное запрещение движения иона по окружности и по малым хордам; при снятии запрета оказывается, что модель вообще не дает возможности вычислить энергии перехода (дает $U = 0$), то есть является слишком примитивной.

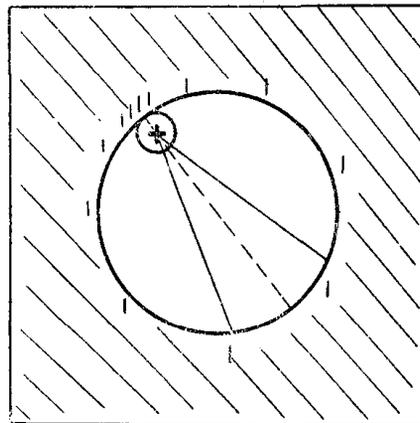


Рис. 3. Схема катионного релаксатора по Сканави.

Не доказано также существование в отожденном стекле значительного количества обширных полостей, с объемом порядка 100—1000 объемов иона (радиус $R \cong 10r_1$).

Возможно, что теория Сканами в известной мере применима к закаленным стеклам, с разрыхленной структурой; следует заметить, что и в этом случае расчет высоты энергетического барьера и соответственно величины постоянной времени должен быть сделан заново, исходя из дискретной структуры стекла, что представляет весьма сложную задачу.

б) Теория релаксации псевдодиполей.

Вейль рассматривает процесс „возникновения и исчезновения диполей“ при термической дислокации щелочных ионов в стекле. Он полагает, что в основном состоянии, отвечающем абсолютному минимуму потенциальной энергии, щелочной ион, вместе с группой уравнивающих зарядов, не образует диполя и, следовательно, распределение зарядов вокруг щелочного иона является достаточно симметричным.

По Вейлю, релаксация таких псевдодиполей при наложении поля в виде некоторого среднестатистического смещения полусвязанных ионов, прошедших первую ступень термической диссоциации, является основным релаксационным механизмом, обуславливающим диэлектрические потери в стеклах при обычных (не слишком низких) температурах.

Достаточно очевидно, что в области средних концентраций щелочей, порядка 5—15% по весу, энергия активации псевдодиполя весьма близка к энергии диссоциации, отвечающей процессу проводимости; таким образом, диэлектрические потери, связанные с релаксацией псевдодиполей Вейля, приобретают заметную величину только в области больших потерь проводимости, будучи вначале приблизительно пропорциональны им, а затем снижаясь до нуля при дальнейшем росте температуры; в силу этого механизм релаксации псевдодиполей не имеет практического значения и не может объяснить существования значительных диэлектрических потерь в области малых потерь проводимости. Заметим попутно, что при росте концентрации щелочных ионов относительная эффективность механизма псевдодипольной релаксации должна снижаться, так как при уменьшении средних расстояний ниже некоторого предела стирается разница между состояниями преддиссоциации и полной диссоциации, обуславливающая существование псевдодиполей.

Ниже изложена теория релаксационной поляризации, основанная на представлении о существовании, по крайней мере, в некоторых разновидностях стекол, типичных постоянных, подвижных диполей.

Структурная модель высококремнеземистого щелочного алюмосиликатного стекла

По современным представлениям, структура стекол в значительной мере сходна со структурой кристаллических тел, несмотря на отсутствие „дальнего порядка“ в расположении атомов; например, кварцевое стекло напоминает кристаллические модификации SiO_2 — кристобаллит и тридимит [7,8,9].

Предположим, что являющееся для нас основным стекло



по своей структуре сходно с кварцевым стеклом, а также в известной мере с кристобаллитом.

Идеализируя структуру, можно свести ее к кристобаллитной сетке SiO_2 с частичным замещением ионов Si^{4+} по схеме



Для структуры кристобаллита характерна ажурная анионная сетка, включающая ряд псевдополостей с тетраэдрической симметрией. Каждая псевдополость ограничена четырьмя кислородными треугольниками и непосредственно сообщается с четырьмя соседними псевдополостями через проходы, образуемые четырьмя кислородными шестичленными кольцами.

На рис. 4 представлена структура кристобаллита; ионы, находящиеся внутри кислородных тетраэдров, не показаны. Ясно видны шестичленное кольцо и сквозной канал.

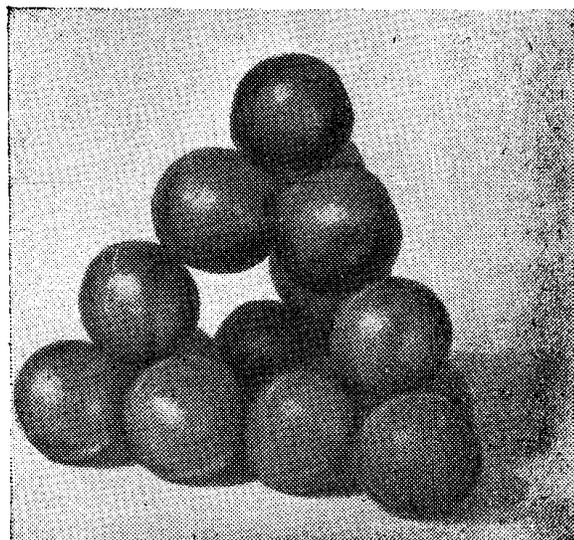


Рис. 4 Структура кристобаллита. Показаны только кислородные ионы в пределах одной элементарной ячейки.

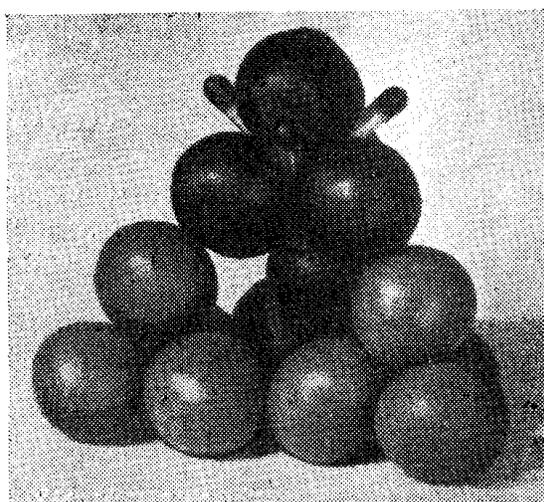


Рис. 5 Идеализированная структурная модель щелочного высококремнеземистого алюмосиликатного стекла. Темный кислородный тетраэдр включает внутри ион Al^{3+} , светлый—ионы Si^{4+} . Внутри псевдополости виден ион R^+ примыкающий к темному A^- — тетраэдру. Головки спичек показывают остальные три возможные положения щелочного иона.

При замещении типа (6) ионы алюминия становятся на место ионов кремния, причем получаются заряженные тетраэдры $[Al(O\frac{1}{2})_4]^-$ (мы будем их именовать в дальнейшем сокращенно—„ A^- — тетраэдры“). Щелочные ионы R^+ располагаются в псевдополостях на минимальном расстоянии от A^- — тетраэдров, образуя с ними некие постоянные диполи A^-R^+ .

Щелочной ион, переходя из одной полости в другую, может занять любое из четырех энергетически равноценных положений близ центра граней тетраэдра A^- и, таким образом, диполь является не фиксированным, а подвижным (рис. 5).

Грубая геометрическая оценка дает для плеча диполя следующее выражение:

$$a \cong r_0 \left(0,48 + \sqrt{-\frac{r_1^2}{r_0^2} + 2\frac{r_1}{r_0} - \frac{1}{3}} \right), \quad (7)$$

где r_0 — радиус кислородного иона, r_1 — радиус щелочного иона. Подставляя величины ионных радиусов по Захариасену, получаем данные табл. 1.

Таким образом, величины дипольных моментов в исследуемых стеклах существенно выше, чем в обычных дипольных жидкостях (1—2D) и превосходят даже моменты нитрилов и всех двузамещенных производных бензола (3—5D).

Приближенные расчетные характеристики постоянных диполей в щелочных алюмосиликатных стеклах

Щелочной ион	Радиус	Плечо момента	Момент
Li ⁺	0,78	1,20	5,8
Na ⁺	0,98	1,70	8,2
K ⁺	1,33	2,13	10,2
Rb ⁺	1,49	2,27	10,9
Cs ⁺	1,65	2,41	11,6

В отношении высоты потенциального барьера, отвечающего переходу из одной псевдополости в другую, в настоящем сообщении ограничимся чисто качественными соображениями.

Обозначим через ΔU высоту потенциального барьера, преодолеваемого в процессе рассматриваемой дипольной релаксации; пренебрегая изменением лондоновских дисперсионных сил, имеем:

$$\Delta U = \Delta U_k + \Delta U_{om} - |\Delta U_n|, \quad (8)$$

где индекс „к“ обозначает обычное кулоновское взаимодействие, „om“ — силы отталкивания электронных оболочек ионов, „п“ — взаимодействие между ионом и индуцированными диполями, его окружающими.

При перемещении иона R⁺ „на барьер“, кулоновская энергия, несомненно, возрастает, так как положительный ион удаляется от центра A⁻ — тетраэдра. Величина ΔU_k является наибольшей в случае малого иона Li⁺; она падает при переходе к крупным ионам K⁺, Rb⁺, Cs⁺.

Рассмотрение модели показывает достаточно ясно, что энергия расталкивания электронных оболочек существенно возрастает при перенесении крупных щелочных ионов „на барьер“, внутрь шестичленного кислородного кольца; таким образом, в противоположность кулоновской энергии для малых ионов характерна незначительная величина изменения энергии ΔU_{om} , а для крупных — большая.

Третья составляющая — изменение энергии взаимодействия иона с индуцированными диполями, ΔU_n должна быть отрицательной величиной в силу увеличения электрического момента диполя при перемещении иона R⁺ внутрь кислородного кольца; это обстоятельство отражено в формуле (8).

Основные черты модели с подвижными диполями сохраняются и в случае тридимитоподобной структуры, включая также и число возможных положений диполя (четыре).

Для проверки правильности теории постоянных подвижных диполей были исследованы диэлектрические потери в стеклах в области высоких значений $\text{tg } \delta$.

Исследование диэлектрических потерь в натриевых алюмосиликатных стеклах при высоких значениях $\text{tg } \delta$

Измерения $\text{tg } \delta$ и емкости в диапазоне звуковых частот были произведены на мосте МЛЕ с применением высокочувствительного электронного индикатора. Параллельно образцу подключался переменный конденсатор

с малыми потерями—воздушный, с максимальной емкостью 1000 пф, или стирофлексный декадный—от 0,001 до 1 мф.

Вводимая дополнительная емкость подбиралась таким образом, чтобы $\text{tg } \delta$ системы не превосходил 15%, так как в противном случае точность снижалась в связи с необходимостью введения дополнительных поправок к величине $\text{tg } \delta$ системы.

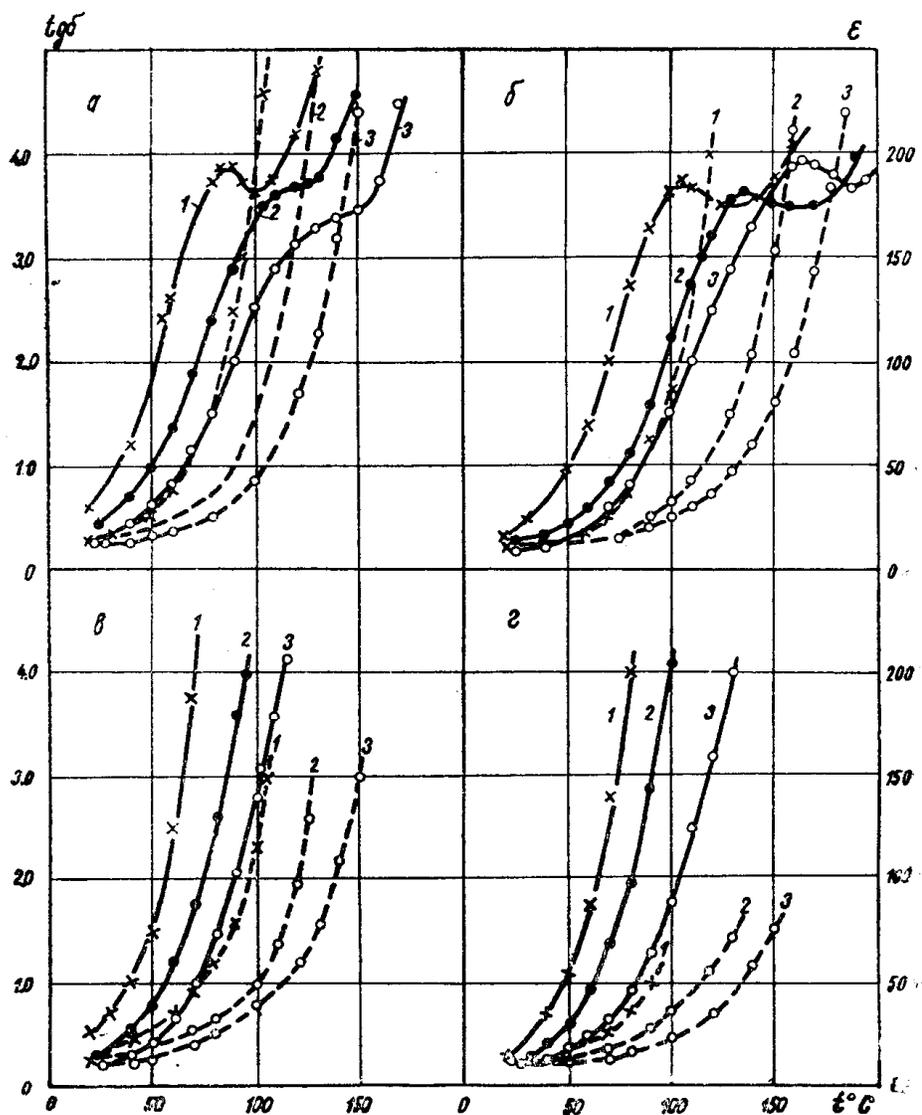


Рис. 6. Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ и ϵ (пунктирные кривые) натриевых алюмосиликатных стекол с значениями параметра $x = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Na}_2\text{O}}$:
 а — $x = 0,8$; б — $x = 1,0$ в — $x = 1,2$; г — $x = 1,4$. 1 — $f = 10^2$ гц;
 2 — $f = 4 \cdot 10^3$ гц; 3 — $f = 10^3$ гц.

На рис. 6 представлены температурные зависимости $\text{tg } \delta$ и ϵ четырех стекол. Характеристики промежуточных стекол аналогичны. У всех стекол со значением параметра $x \leq 1,1$ обнаружены явные максимумы в температурной зависимости $\text{tg } \delta$ при звуковых частотах.

Для одного из стекол была снята также частотная зависимость $\text{tg } \delta$ при повышенных температурах, также обнаруживающая характерные максимумы (рис. 7).

Для выделения релаксационной составляющей $\text{tg } \delta$ по формуле

$$\text{tg } \delta_{\text{рел}} = \text{tg } \delta - \frac{1,8 \cdot 10^{12}}{\rho \varepsilon f}, \quad (9)$$

необходимо знать, помимо ε , также и величину удельного сопротивления. Температурная зависимость удельного сопротивления интересующих нас четырех стекол дана на рис. 8.

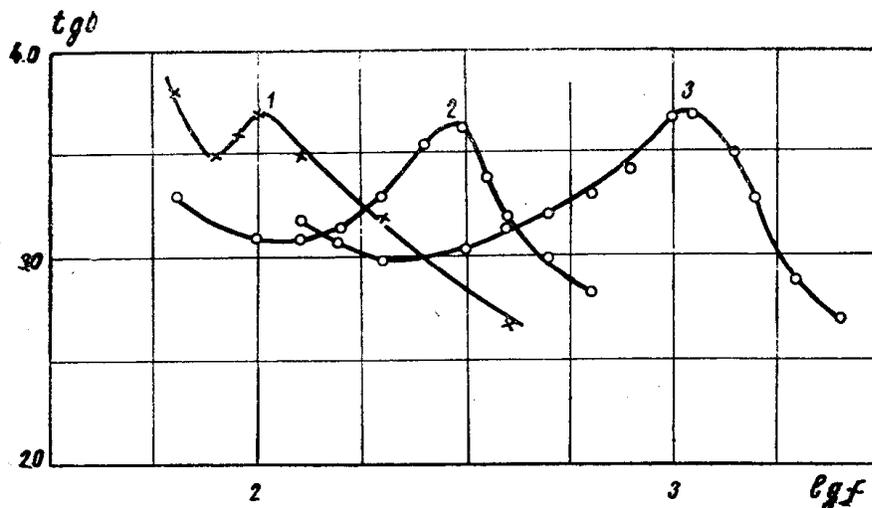


Рис. 7. Частотная зависимость $\text{tg } \delta$ для натриевого стекла с параметром $x = 1,0$ при различных температурах:
1— $t = 110^\circ\text{C}$; 2— $t = 133^\circ\text{C}$; 3— $t = 162^\circ\text{C}$.

Измерения производились на электрометрической установке, с применением компенсационного варианта схемы Бронсона [10].

На рис. 9 приведены результаты расчета по формуле (9). Температурные максимумы $\text{tg } \delta_{\text{рел}}$ для стекол с отношением $x = \frac{\text{Al}}{\text{Na}} < 1,1$ обрисовываются совершенно четко.

Можно предположить, что в случаях v, z , максимумы не обнаружены в силу невозможности измерений при достаточно высоких температурах ($\text{tg } \delta$ слишком велик, что заставляет применять весьма большие параллельные емкости; при этом погрешность в определении емкости и $\text{tg } \delta$ образца резко увеличивается в связи с переходом на последний емкостной диапазон моста). В табл. 2 приведены коэффициенты $B_{\text{рел}}$ и

Таблица 2

Величины условных „энергий активации“ для процессов релаксации и электропроводности

Атомное отношение $x = \frac{\text{Al}}{\text{Na}}$	$B_{\text{рел}}$ град.	B_s град.	$U_{\text{рел}}$ eV	U_s eV
0,6	6300 ± 500	8700 ± 200	0,52	0,72
0,8	7000 „	9400 „	0,58	0,78
1,0	7500 „	8500 „	0,65	0,70
В среднем	7000	9000	0,58	0,73

соответствующие значения энергий $U_{рел}$, вычисленные из частотного смещения температурных максимумов $\text{tg } \delta_{рел}$, а также для сравнения аналогичные величины, характеризующие сквозную проводимость (B_s и U_s).

Статическая диэлектрическая проницаемость ϵ_0 не могла быть непосредственно определена из-за чрезмерного роста потерь в образце при высоких температурах (см. выше). В грубом приближении можно вычислить ϵ_0 , зная высоту дипольного максимума, по формуле

$$\epsilon_0 = \epsilon_\infty (1 + 2 \text{tg}^2 \delta_m + 2 \text{tg} \delta_m \sqrt{1 + \text{tg}^2 \delta_m}). \quad (10)$$

Для исследованных стекол $\epsilon_\infty \cong 8$.
Частота собственных колебаний иона (круговая)

$$\nu' = \frac{f_m}{2} \sqrt{\frac{\epsilon_\infty}{\epsilon_0}} \cdot e^{\frac{U_{рел}}{kT_m}}, \quad (11)$$

где f_m — частота приложенного электрического поля,

T_m — абсолютная температура, отвечающая максимуму $\text{tg } \delta_{рел}$ при частоте f_m .

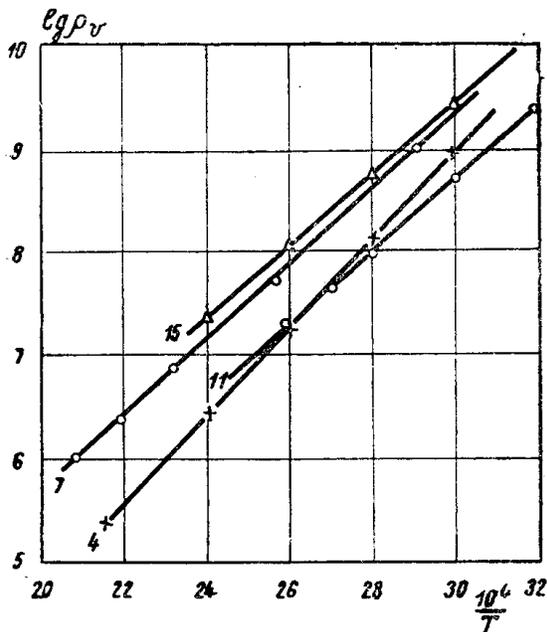


Рис. 8. Температурная зависимость удельного сопротивления натриевых стекол с параметрами $x = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Na}_2\text{O}}$:

№ 4—0,8; № 7—1,0; № 11—1,2; № 15—1,4.

Расчет по формулам (10) и (11), с использованием усредненных величин $B_{рел}$ и $\text{tg } \delta_m$ дает:

$$\epsilon_0 \cong 200; \quad \nu' \cong 10^{10} \text{ гц},$$

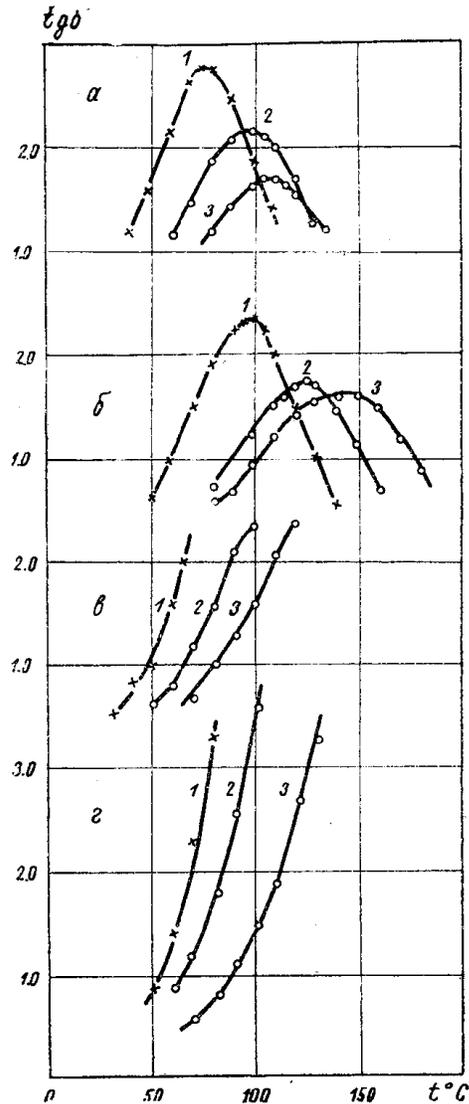


Рис. 9. Температурные максимумы релаксационных диэлектрических потерь в натриевых стеклах со значениями параметра

$$x = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Na}_2\text{O}}: \text{ а—0,8; б—1,0; в—1,2; г—1,4;}$$

1— $f = 10^2$ гц; 2— $f = 4 \cdot 10^3$ гц; 3— $f = 10^3$ гц.

Высокое значение диэлектрической проницаемости указывает на резко выраженную ассоциацию диполей, связанную с большой величиной электрического момента диполя и с его большой длиной.

Релаксационные диэлектрические потери в известково-натровом (оконном) стекле

Открытие „высокотемпературных“ релаксационных максимумов в щелочных алюмосиликатных стеклах побудило более тщательно обследовать другие виды щелочных стекол, в первую очередь давно известное оконное стекло.

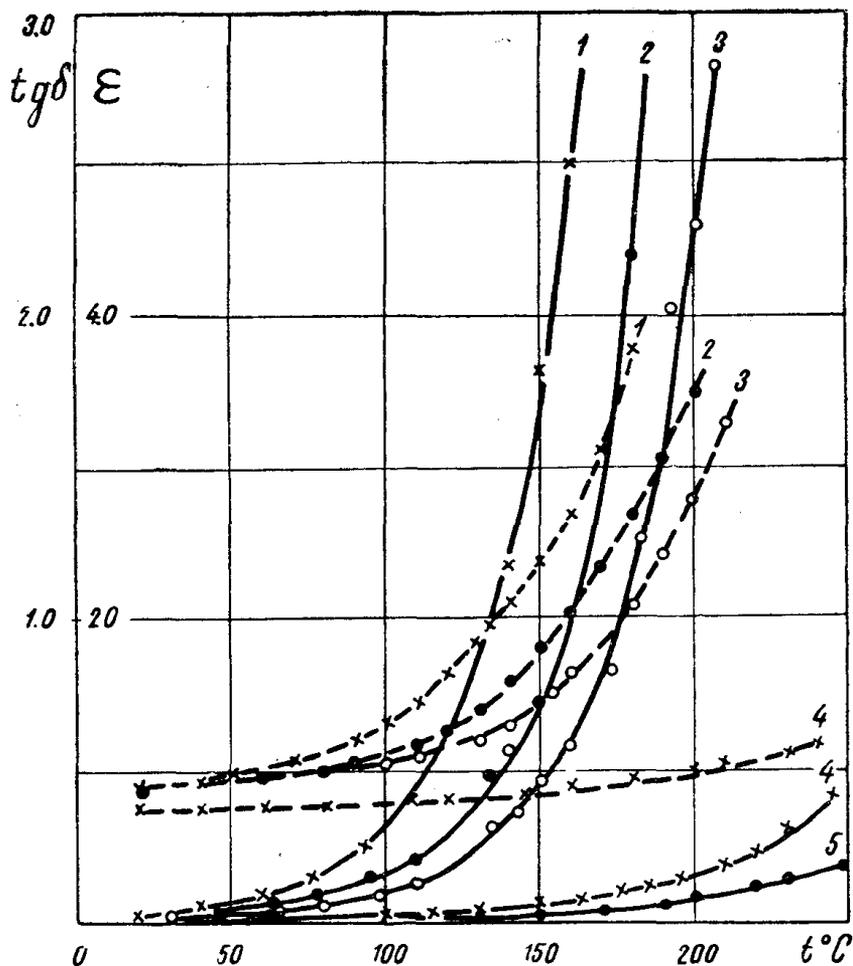


Рис. 10. Температурная зависимость $\text{tg}\delta$ и ϵ (пунктирные кривые) оконного стекла 1, 2, 3, 4, 5—соответственно частоты 10^2 , $4 \cdot 10^2$, 10^3 , 10^4 и 10^6 гц.

Мы не ставили пока цели построения структурной модели известково-натрового стекла; однако заранее можно было сказать, что подвижность диполей в этом стекле (если они существуют) должна быть сильно ограничена присутствием большого количества сильно связанных ионов Ca^{2+} , заполняющих часть псевдополостей в анионной сетке.

Сравнительно небольшая величина релаксационных диэлектрических потерь заставила принять особые меры для устранения ошибок, связанных с возможной неточностью определения температуры образца: измерение величины сопротивления постоянному току и $\text{tg}\delta$ на переменном токе

различных частот производилось практически одновременно, на одном и том же образце, в одной и той же печи, с использованием соответствующего переключателя.

Результаты измерений даны на рис. 10 и 11.

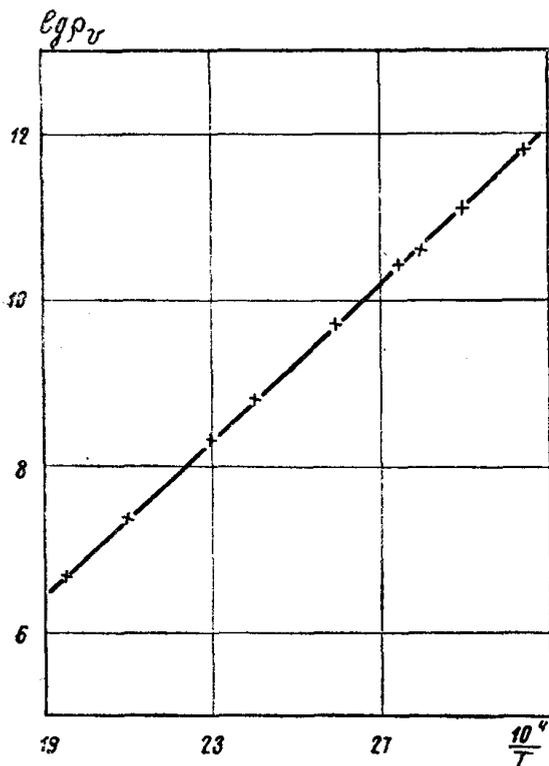


Рис. 11. Температурная зависимость удельного объемного сопротивления оконного стекла.

На кривой температурной зависимости $\text{tg } \delta$ перегибы почти незаметны, даже при самой низкой частоте—100 гц

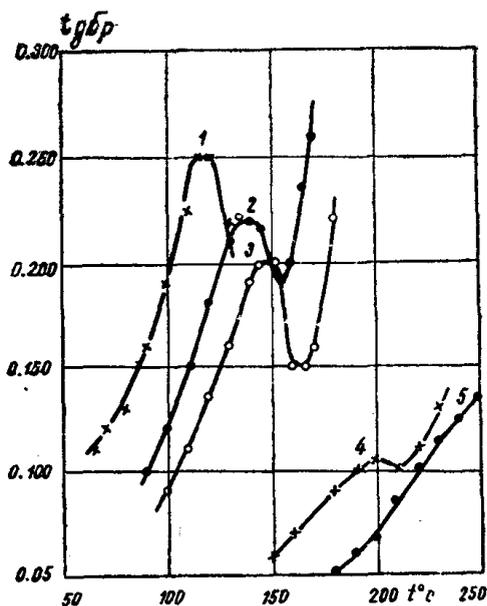


Рис. 12. Температурная зависимость релаксационных диэлектрических потерь в оконном стекле: 1, 2, 3, 4, 5—соответственно, частоты 10^2 , 400, 10^3 , 10^5 и 10^6 гц.

Выделение релаксационной составляющей, согласно (9), позволило обнаружить при низких частотах релаксационные максимумы, закономерно смещающиеся при изменении частоты (рис. 12).

Расчет непосредственно по положениям температурных максимумов $\text{tg } \delta_{\text{рел}}$ дал завышенные значения энергии активации. После построения кривых в координатах $\log \text{tg } \delta - \frac{10^4}{T}$ (рис. 13) была произведена коррекция смещения (величина сдвига бралась из смещения асимптоты). Скорректированное значение константы $V_{\text{рел}} \cong 8300$ меньше, чем $V_s = 10500$, как и должно быть.

Статическая диэлектрическая проницаемость, рассчитанная по формуле (10), всего лишь в $1\frac{1}{2}$ раза превосходит величину ϵ_∞ ; если даже принять, что высота максимума $\text{tg } \delta_{\text{рел}}$ занижена на 50%, статическая диэлектрическая проницаемость не будет больше $1,8\epsilon_\infty = 12$.

Вернемся к рассмотрению температурно-частотной зависимости $\text{tg } \delta_{\text{рел}}$ для оконного стекла (рис. 12). При низких частотах за максимумом $\text{tg } \delta_{\text{рел}}$ следует явно выраженный минимум, с дальнейшим подъемом кривой; подобный вид температурной зависимости указывает на существование второго релаксационного механизма с энергией активации, весьма близкой к энергии, характерной для процесса проводимости. Можно думать, что таким механизмом является релаксация псевдодиполей Вейля.

Несложный расчет показывает, что при повышении частоты, максимумы $\text{tg } \delta$, отвечающие обоим релаксационным процессам, должны сближаться; этот эффект объясняет исчезновение минимума на кривой $\text{tg } \delta_{\text{рел}}$ при частоте 1 мгц.

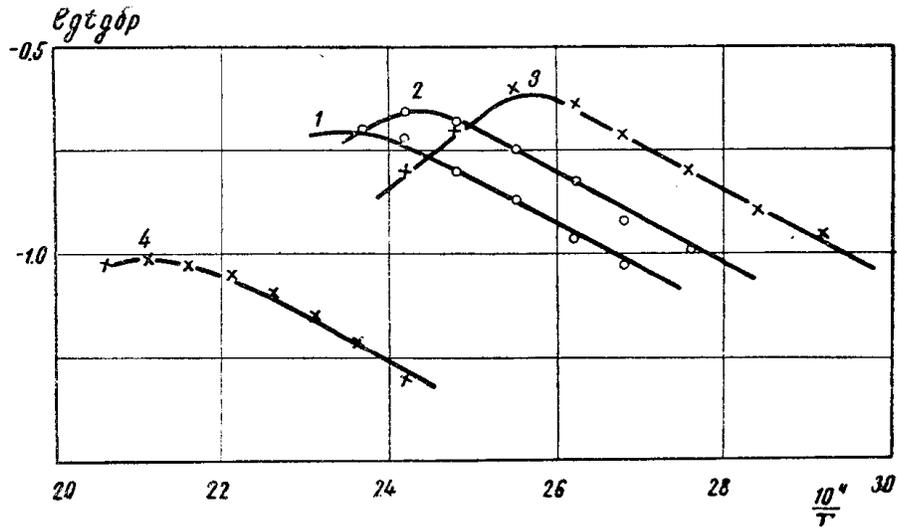


Рис. 13. То же, что на рис. 12, но в координатах $\log \text{tg } \delta_{\text{рел}} - \frac{10^4}{T}$.

Исследование электрических свойств отоженных бесщелочных алюмосиликатных стекол

Известны бесщелочные стекла с хорошими электрическими свойствами; однако все они содержат борный ангидрид—относительно дефицитное сырье (табл. 3, 4, стекло ТК-6); бесщелочные безборные стекла, как правило, имеют слишком высокую температуру варки и малоудовлетворительную температурную зависимость диэлектрических потерь (стекло № 40, стекло П—табл. 4).

Таблица 3

Составы бесщелочных стекол

Марки стекол	Основные компоненты в %					
	SiO ₂	CaO	MgO	BaO	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
ТК-6*	34,2	—	—	50,0	9,3	5,9
№ 40*	57,6	7,4	8,0	—	—	25,0
П*	65,15	12,05	4,2	—	—	18,5
К	62,0	23,3	—	—	—	14,7
КМ-1	62,2	22,0	0,9	—	—	14,8
КМ-2	60,1	22,4	3,2	—	—	14,3
МК	54,3	11,0	14,3	—	—	20,4
Б	46,5	—	—	42,4	—	11,1

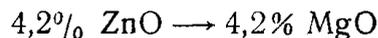
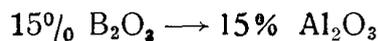
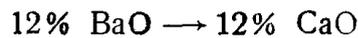
Примечание. Составы и свойства стекол, отмеченных знаком *, приведены по литературным данным.

Таблица 4

Свойства бесщелочных стекол

Марка стекла	Т-ра варки °С	Время варки в час.	ε	tg δ × 10 ⁴ при f = 10 ⁶ гц			ρ ом. см при 350° С	α · 10 ⁷ $\frac{1}{°С}$ 20—120°	d $\frac{г}{см^3}$
				20°С	200°С	300°С			
ТК—6*	1400	5—10	8,5	9,0	15,0	—	—	62,4	—
№ 40*	1560	120	—	45,0	—	—	—	37,5	2,56
П*	1500	7	7,9	17,0	38,0	80,0	2,10 ¹¹	33,0	2,53
К	1450	5—10	8,0	13,0	14,0	22,0	2,10 ¹²	50,0	2,63
КМ-1	„	„	—	14,0	20,0	28,0	10 ¹²	—	—
КМ-2	1500	„	—	14,0	17,0	26,0	2,10 ¹²	—	—
МК	1400	„	—	12,0	18,0	24,0	6,10 ¹¹	48,7	—
Б	1500	„	—	12,0	14,0	18,0	10 ¹³	60,0	—

При разработке новых рецептов бесщелочных стекол обычно пользуются методом постепенного изменения состава с целью получения нужных свойств. Иногда удается получить неплохие стекла и при резком изменении состава, однако такие результаты носят случайный характер. Наглядным примером является интересная работа [11]; автор произвел следующие смелые замены в иенском стекле (по весу!):



Сравнивая молекулярные формулы исходного и „производного“ стекол:

иенское	0,40 ZnO	1,66 B ₂ O ₃	8,5 SiO ₂
	0,60 BaO	0,26 Al ₂ O ₃	
стекло „П“	0,33 MgO	0,57 Al ₂ O ₃ · 3,4 SiO ₂	
	0,67 CaO		

убеждаемся, что они совершенно различны; прием „замены по весу“ носит чисто формальный характер.

Гораздо более эффективным является использование диаграмм гетерогенных равновесий с привлечением ряда дополнительных соображений, позволяющих заранее приблизительно оценить кристаллизационную способность и вязкость легкоплавких составов, отмеченных на диаграммах.

На основании диаграмм равновесия [12] были выбраны составы трех стекол: кальциевого К (эвтектика с температурой плавления 1170°), бариевого Б с эквивалентным замещением кальция на барий в составе К (проверка температуры ликвидуса на диаграмме показывает, что такой состав имеет температуру полного расплавления ниже 1300°), магнезиально-кальциевого МК (температура полного расплавления 1260°).

Ввиду обнаружившейся повышенной способности к кристаллизации стекла К были исследованы также стекла, производные от К, в которые вводилось сравнительно небольшое количество окиси магния (КМ-1 и КМ-2, табл. 3).

На рис. 14 представлена температурная зависимость диэлектрических потерь исследованных бесщелочных стекол.

На высокой частоте у всех стекол температурная зависимость $\text{tg } \delta$ мала, при 300°C потери всего лишь удваиваются. Особенно малой температурной зависимостью отличается стекло Б, в котором удвоение $\text{tg } \delta$ достигается только при нагревании до 400°C .

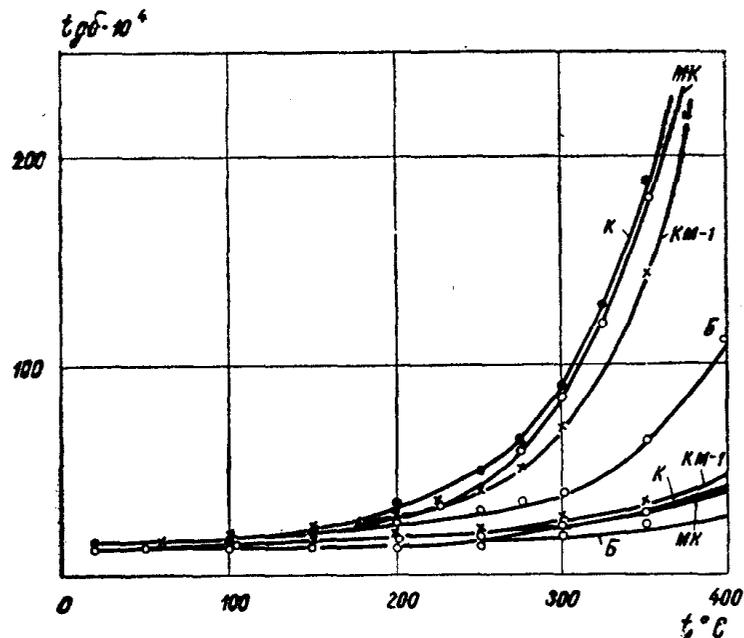


Рис. 14. Температурная зависимость $\text{tg } \delta$ бесщелочных стекол.

Температурная зависимость удельного сопротивления изображена на рис. 15.

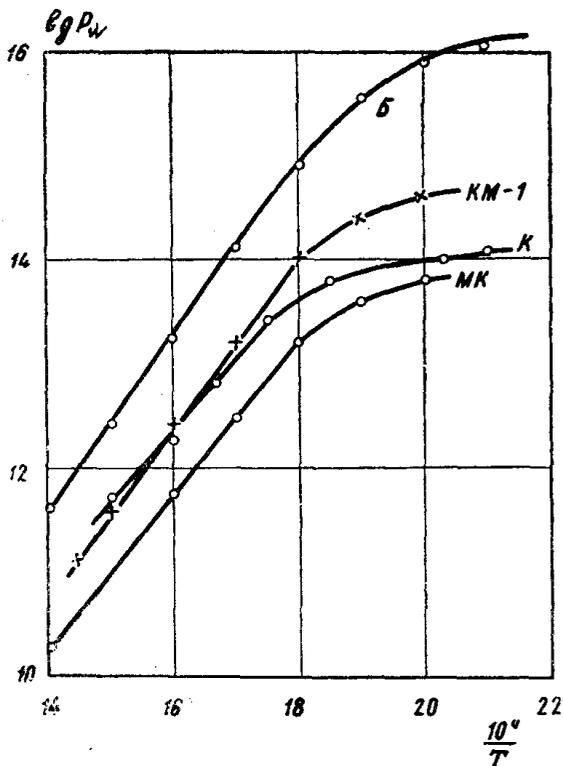


Рис. 15. Температурная зависимость удельного объемного сопротивления бесщелочных стекол.

Стекло с высоким содержанием магния имеет наибольшую проводимость, бариевое стекло—наименьшую; кальциевое занимает промежуточное положение.

При низких температурах наклон характеристик $\lg \rho_v = f\left(\frac{10^4}{T}\right)$ резко уменьшается, что, повидимому, связано с существованием малого количества щелочных загрязнений.

В таблице 4 сравниваются основные технические характеристики бесщелочных стекол.

Можно считать, что по величине диэлектрических потерь и температурной зависимости $\operatorname{tg} \delta$ предложенные нами безборные бесщелочные стекла КМ-1, Б и МК близки к боросодержащему стеклу ТК-6 и существенно превосходят безборные стекла № 40 и „П“.

Варочные свойства наших стекол несколько лучше, чем стекла „П“ (не говоря о стекле № 40 с исключительно трудной технологией); в этом отношении они также являются вполне приемлемыми.

Влияние термической обработки на электрические свойства некоторых бесщелочных алюмосиликатных стекол

При исследовании электрических свойств неотожженных образцов магнезиально-кальциевого стекла КМ-2 обнаружена плохая воспроизводимость свойств от образца к образцу, а в некоторых случаях—появление максимумов в температурной зависимости $\operatorname{tg} \delta$ расхождение между температурными зависимостями $\operatorname{tg} \delta$ при нагреве и охлаждении в диапазоне температур 20—300°C и т. д.

Было исследовано влияние термообработки на электрические свойства бесщелочных стекол.

Исследовалось:

а) влияние закалки неотожженного стекла (непродолжительный нагрев при 700—750°C и быстрое охлаждение на воздухе);

б) влияние отжига при 700—750°C (выдержка 2 часа) на закалочные эффекты;

в) изменение $\operatorname{tg} \delta$ и электропроводности при „низкотемпературном отжиге“ (выдерживание образца при температурах порядка 200—400°C);

г) влияние продолжительного вылеживания стекла при комнатной температуре.

Наиболее детально исследовано стекло КМ-2, дающее резко выраженный эффект закалки.

При нагревании закаленного образца диэлектрическая проницаемость и $\operatorname{tg} \delta$ проходят одновременно через максимумы при температуре $\sim 200^\circ\text{C}$, независимо от частоты (рис. 16).

При температуре 240°C легко заметить быстрое падение диэлектрических потерь и емкости со временем.

Совершенно очевидно, что упомянутые максимумы не являются нормальными релаксационными максимумами. При охлаждении закаленного стекла, выдержанного при 240°C, обнаруживаются релаксационные максимумы в области температур 50—80°C (звуковые частоты).

На рис. 17 изображено влияние закалки и низкотемпературного отжига на электропроводность стекла КМ-2.

Электропроводность закаленного стекла, по крайней мере, на три порядка выше, чем отожженного. Константа „В“ в случае закаленного стекла существенно меньше ($\sim 8000^\circ$ для закаленного и $\sim 14000^\circ$ для отожженного).

Изменение $\operatorname{tg} \delta$ со временем при низкотемпературном отжиге показано на рис. 18.

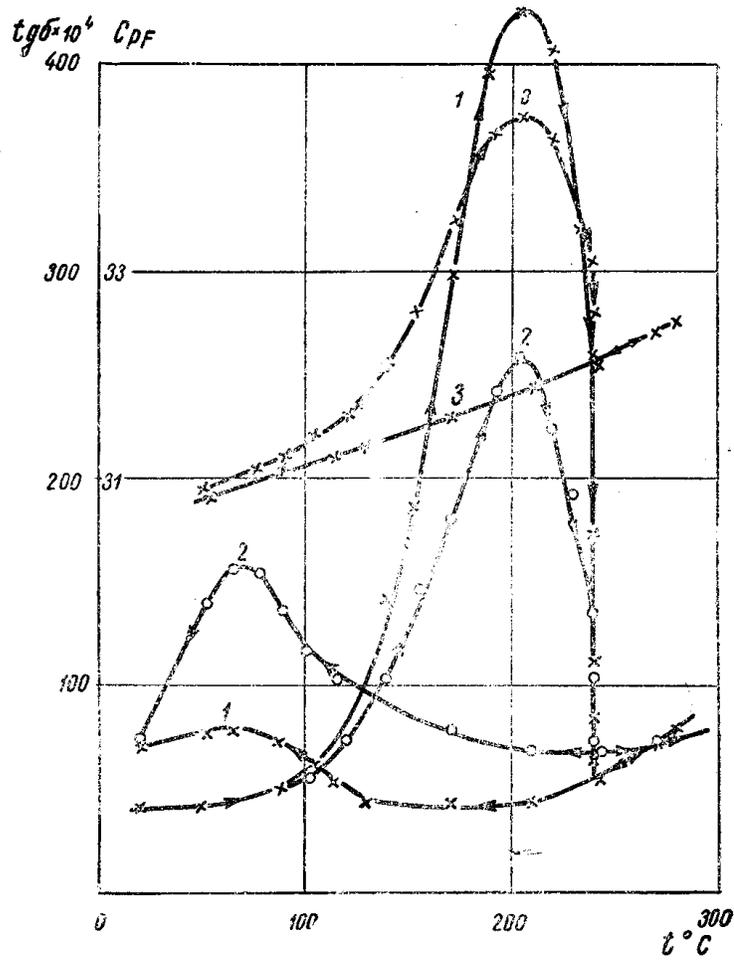


Рис. 16. Температурная зависимость $\text{tg}\delta$ и ϵ стекла КМ-2, закаленного (при 700°C , выдержка 30 мин.): 1— $\text{tg}\delta$ при $f = 10^2$ гц; 2— $\text{tg}\delta$ при $f = 10^3$ гц; 3— ϵ при $f = 10^2$ гц.

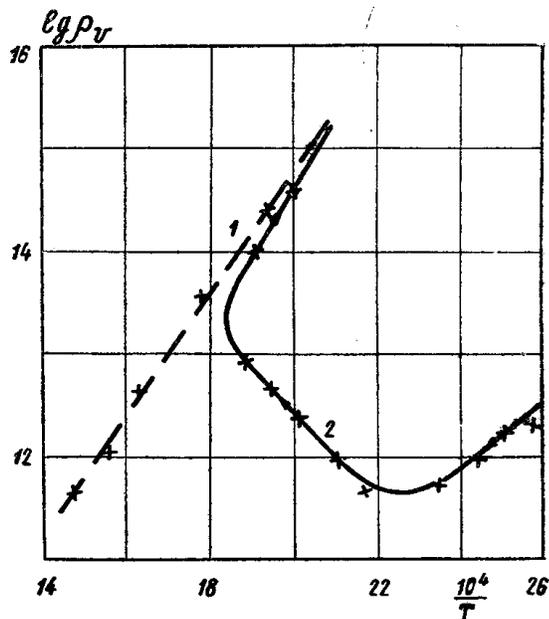


Рис. 17. Влияние закалки и низкотемпературного отжига на удельное объемное сопротивление стекла КМ-2: 1—отожженное стекло; 2—закаленное стекло.

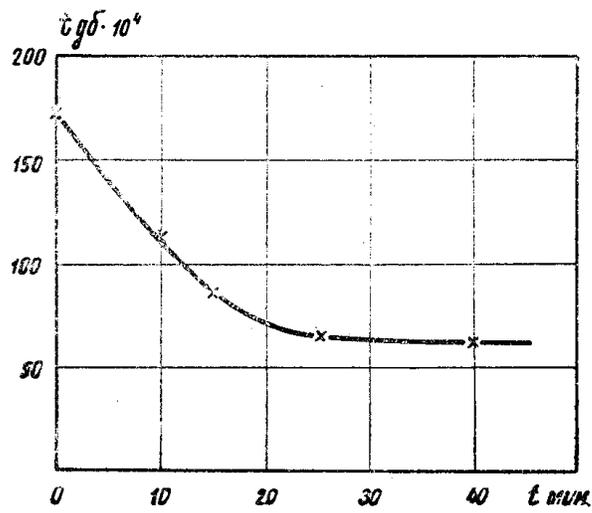


Рис. 18. Изменение $\text{tg}\delta$ со временем при низкотемпературном отжиге—стекло КМ-2.

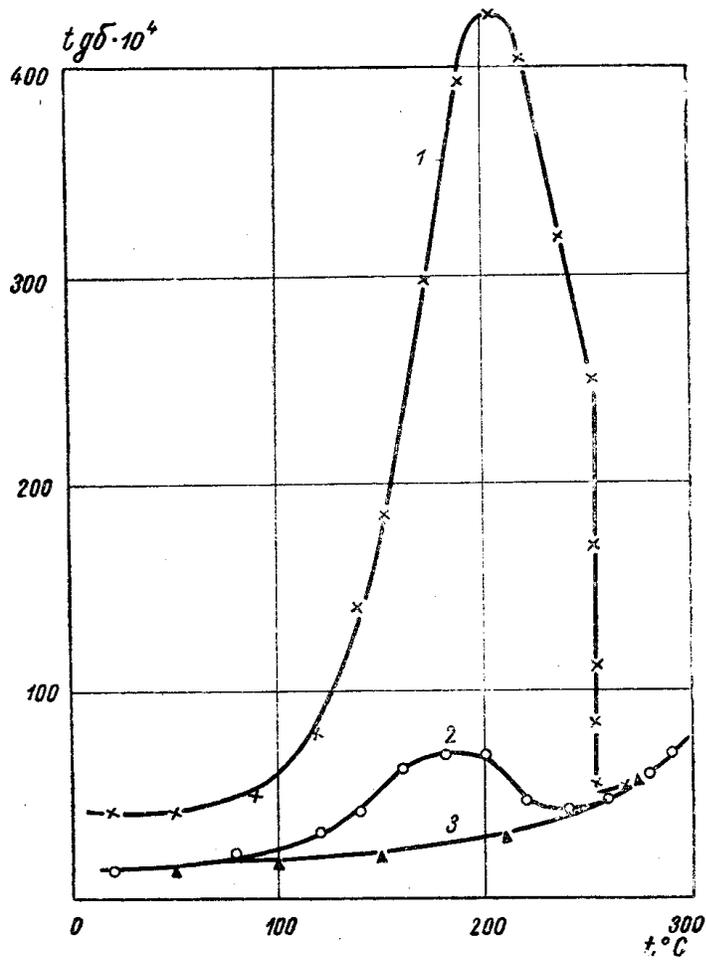


Рис. 19. Влияние высокотемпературного отжига на эффект закалки—стекло КМ-2: 1—700°C выдержка 30 мин; 2—700°C выдержка 2 часа; 3—700°C, выдержка при 20°C в течение 60 дней.

Изменение свойств при закалке и низкотемпературном обжиге обратимы; можно получить приблизительно одни и те же свойства в ряде последовательных закало-отжигов.

Дальнейшими исследованиями установлено появление необратимых изменений свойств стекла при продолжительной выдержке вблизи точки T_g (700—740°C), т. е. при „высокотемпературном отжиге“. Рис. 19 показывает что двухчасовой высокотемпературный отжиг резко уменьшает эффект закалки.

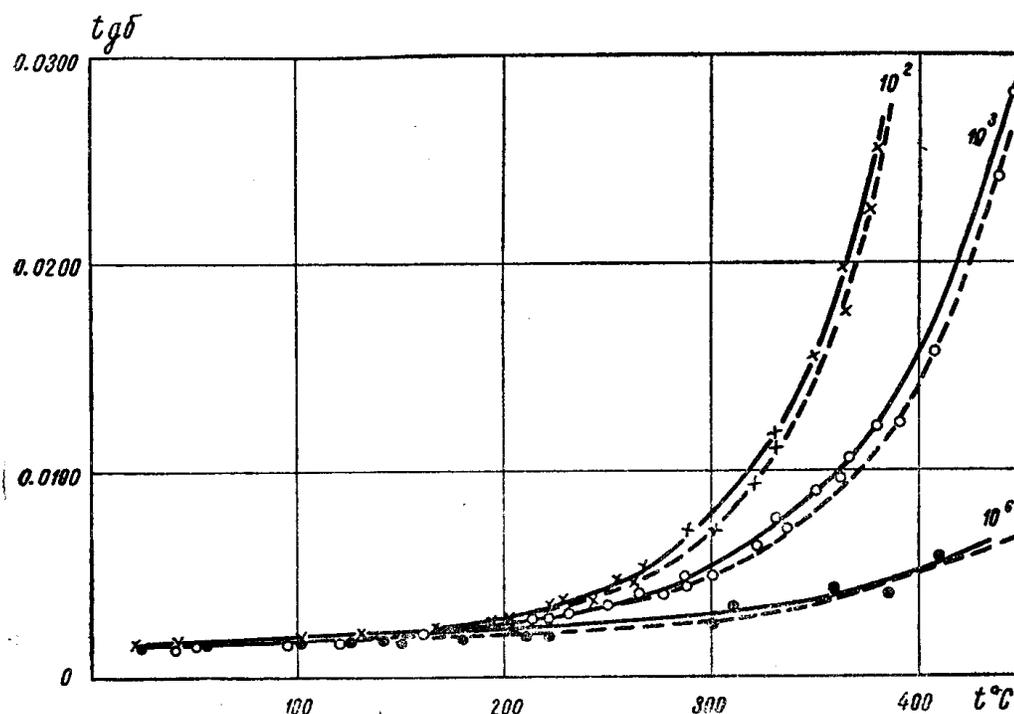


Рис. 20. Температурная зависимость $tg\delta$ отожженного (сплошные кривые) и закаленного при 700°C (пунктирные кривые) стекла КМ-1.

Продолжительное вылеживание стекла (60 дней) при комнатной температуре полностью ликвидирует возможность возникновения закалочных аномалий (рис. 19, кривая 3).

Значительные закалочные эффекты найдены в бариевом стекле Б, а также, в меньшей степени, в кальциевом стекле К.

В стекле МК и в особенности в стекле КМ-1 влияние термообработки весьма незначительно (рис. 20 и 21).

На основании полученных экспериментальных данных можно выдвинуть рабочую гипотезу о природе закалочных аномалий.

Свежеприготовленное неотожженное стекло находится в нестационарном состоянии. Оно характеризуется существованием ряда разрыхленных мест, создающих добавочные энергетические уровни, промежуточные между уровнями закрепления и дислокации (рис. 22).

В нестационарном состоянии благодаря существованию „уровней разрыхления“ свойства стекла зависят от закалки и низкотемпературного отжига.

При 700°C значительная часть ионов закрепляется на „уровнях разрыхления“ (уровни 2, рис. 22а). Если охлаждать стекло медленно, со скоростью порядка 50° в час, успевает произойти перераспределение и избыточные ионы с уровня „2“ перейдут на основной уровень „1“. Такой переход с вполне заметной скоростью возможен даже при температурах 200—250°C (стекло КМ-2).

При температурах ниже 200° рассасывание избыточных ионов происходит медленно; как электропроводность, так и диэлектрические потери имеют повышенные значения: первая—за счет постепенного пополнения зоны дислокации (рис. 22а, 3) ионами с уровня 2, вторые—в связи с релаксацией остаточных ионов на уровнях 2.

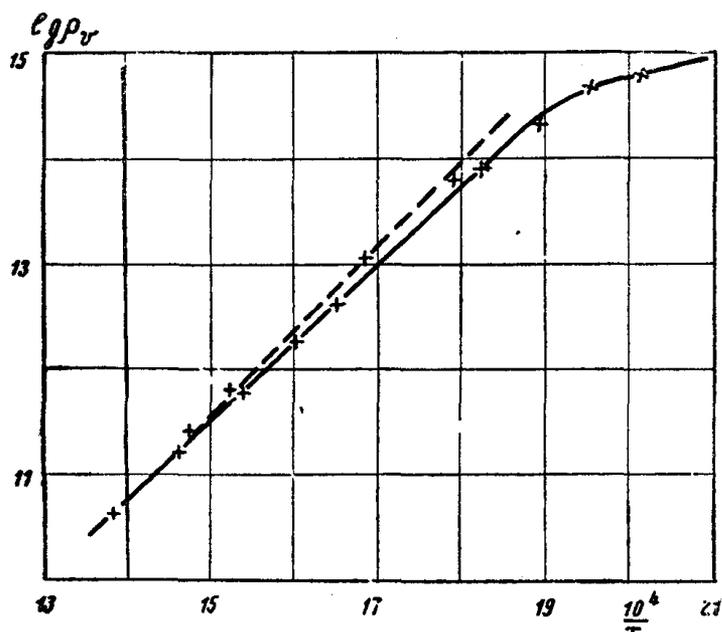


Рис. 21. Температурная зависимость удельного объемного сопротивления отожженного и закаленного (пунктирная кривая) стекла КМ-1.

Отжиг при температуре 700°C в течение нескольких часов ведет к уничтожению „уровней разрыхления“ 3. К тому же результату приводит продолжительное вылеживание стекла при комнатной температуре.

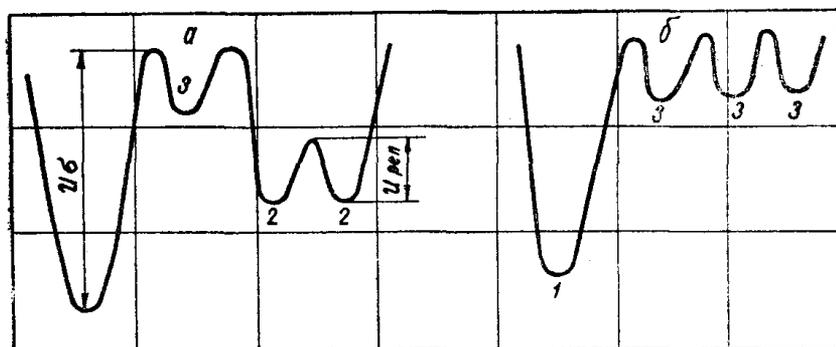


Рис. 22. Схема энергетических уровней в бесщелочном стекле:
а) неотожженное стекло, б) отожженное стекло.

Заметим, что с давних пор известно явление „депрессии нуля“ термометров, связанное с изменением плотности стекол при невысоких температурах; наблюдалась также деформация стеклянных трубок при комнатной температуре. Таким образом, факт изменения электрических свойств некоторых стекол, очевидно, сопряженный с некоторыми структурными изменениями уже при температуре 20°C , не должен казаться совершенно невероятным.

Заключение

В настоящей работе:

1. Дан анализ существующих теорий „высокотемпературных“ диэлектрических потерь в щелочных стеклах; показана их недостаточность.

2. Рассмотрена структурная модель щелочного алюмосиликатного стекла с подвижными диполями.

3. Исследована температурная зависимость диэлектрических потерь в натриевых высококремнеземистых алюмосиликатных стеклах в области высоких значений $\operatorname{tg}\delta$; показано существование в таких стеклах, в соответствии с теорией, резко выраженных релаксационных температурных максимумов $\operatorname{tg}\delta$ и высоких значений диэлектрической проницаемости при температурах порядка 100—150°C.

4. Исследована температурная зависимость $\operatorname{tg}\delta$ щелочного оконного стекла при различных частотах; показано существование в нем релаксационных максимумов $\operatorname{tg}\delta$ (при учете потерь проводимости).

5. На основе диаграмм гетерогенных равновесий разработан ряд рецептов бесщелочных безборных стекол на недефицитном сырье с высокими электрическими свойствами.

6. Исследовано влияние закалки и отжига на электрические свойства бесщелочных стекол. Доказано существование явления релаксационных диэлектрических потерь в некоторых бесщелочных стеклах.

Установлено изменение свойств стекла со временем при комнатной температуре.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Веребейчик, А. Э. Каменчик, В. И. Оделевский, ЖТФ, 22, 12, 1952.
2. Г. И. Сканава, ЖТФ, 9, 612, 1939.
3. Г. И. Сканава, Физика диэлектриков (область слабых полей), ГИТТЛ, М-Л, 1949.
4. W. A. Weyl J. Soc. Glass Techn., 33, 220—38 T, 1949 Ph. Abs., 53 (629). 3144. 1950.
5. M. Gevers, Philips, Res. Rep., 1, 279, 1946.
6. J. M. Stevels, J. Soc. Glass Techn., 34, 80, 1950.
7. J. T. Randall, H. P. Rooksby, B. S. Coopr. J. Soc. Glass Techn., 14, 219, 1930.
8. F. Matossi, Z.S.f. techn. Phys, 18, 585, 1937.
9. В. А. Флоринская, ДАН СССР, 90 (6), 1953.
10. М. М. Михайлов, „Испытание электроизолирующих материалов“, ОНТИ, НКТП СССР, 1936.
11. Н. М. Павлушкин. Стекло и керамика, № 3, 1954.
12. Д. С. Белянкин, В. В. Лапин, Н. А. Торопов. Физико-химические системы силикатной технологии, стр. 169, 174, 325, 1954.

Вопросы и ответы

К. А. Водопьянов—Измерения проводились при частотах 10^2 — 10^3 гц. Учитывался ли объемный заряд?

В. И. Оделевский—Никаких следов объемного заряда при времени от полсекунды и более не наблюдалось; при меньших же временах не определяли.

М. П. Тонконогов указывает, что хотя движение аниона в полости, как следует из доклада, более вероятно по „хорде“ полости, а не по диаметру“, но второе даст большую составляющую дипольного момента, и поэтому влияние этого смещения будет больше.

В. И. Оделевский отвечает, что движение по „хорде“ физически более понятно и возможно, тем более, что движение по линии малого барьера более вероятно.

Б. Н. Мацонашвили—как подсчитывались релаксационные потери и какова погрешность измерения релаксационных потерь?

В. И. Оделевский отвечает, что погрешность тем больше, чем меньше релаксационные потери, но точность была достаточной. Ошибки за счет температуры избегали тем, что измеряли σ и $\text{tg}\delta$ одновременно.

А. А. Воробьев указывает, что данная модель иона в поре дана схематически. Докладчик указывал, что можно дать другую модель, которая дает возможность подсчитать релаксацию, следует пояснить эту возможную модель.

В. И. Оделевский—Предполагается, что связи носят частично ионный характер и можно пользоваться ионными радиусами при расчетах. Неплотности в структуре стекла таковы, что через них легко проходят ионы с малым ионным радиусом.

При этом нужно учитывать значительные силы отталкивания, которые будут затруднять перемещение ионов. Энергия релаксации будет складываться из энергии отталкивания кулоновской и поляризационной.

ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать
5	15 сверху	Зинерман	Зингерман
9	2 снизу	пробивкой напряженности	пробивной напряженностью
13	4 сверху	$\varepsilon_m \cong 4 \frac{h}{2\pi}$	$\varepsilon \cong 4 \frac{h}{2\pi} \omega$
24	подпись под рисунком	рис.	рис. 9.
50	14 сверху	$\frac{1}{M_L^{ак}} = \left\{ \frac{1}{M} \right.$	$\frac{1}{M_L^{ак}} = \left\{ \frac{1}{M_-} \right.$
53	10 сверху	$\frac{df^{1/2}}{d\varepsilon}$	$\frac{df^{1/2}}{d\varepsilon}$
57	5 сверху	$\left(1 - \sqrt{1 - \frac{1}{1,3\varepsilon}} e^{-\frac{q}{E}(\varepsilon - I)^2} \right)$	$\left(1 - \sqrt{1 - \frac{1}{1,3\varepsilon}} \right) e^{-\frac{q}{E}(\varepsilon - I)^2}$
64	Уравнение (87)	$l_2(\varepsilon_2, \varepsilon_1) = l_1 e^{-\frac{1}{l_0}}$	$l_2(\varepsilon_2, \varepsilon_1) = l_1 e^{-\frac{l_1}{l_0}}$
65	18 снизу	$I \div 2\varepsilon_p$	$I + 2\varepsilon_p$
85	7 снизу	$10^{14} \cdot \frac{\pi \cdot 0,52 \cdot 10^{-2}}{4} \cdot 10^{-}$	$10^{14} \cdot \frac{\pi \cdot 0,52 \cdot 10^{-2}}{4} \cdot 10^{-2}$
111	2 сверху	производимости	проводимости
111	8 и 10 сверху	активизации	активации
120	5 сверху	прочности химического	прочности от химического
135	литерат. 6	стр. . .	стр. 113
147	11 снизу	$\varepsilon \cong 1000$	$\varepsilon \approx 1000$
148	подпись к рис. 4.	<i>Иразр. Ипроб.</i>	<i>Иразр. / Ипроб.</i>
204	рис. 1	KbBr	RbBr
253	подпись к рис. 6	$2 - f = 4 \cdot 10^3 \text{ гц}; 3 - f = 10^2 \text{ гц}$	$2 - f = 4 \cdot 10^2 \text{ гц}; 3 - f = 10^3 \text{ гц}$
273	7 сверху	KCl	KCl
290	подпись к рис. 4	$2 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^5$
294	1 снизу	от 10	от 10^{-4} при $f = 2 \cdot 10^7$ до 6 10
282		таблица	таблица 2
324	3 сверху	стр. 269	стр. 251
336	16 снизу	[3,4]	[3]
337	10 сверху	[5]	[4]
337	4 снизу	[6]	[5]
337	1 снизу	[7]	—
338	2 сверху	[8]	[6]
338	4 и 5 сверху	[9,10]	[7,8]
339	8 снизу	[11,12]	[9,10]
340	14 сверху	[13]	[11]
347	23 снизу	[14]	[12]
347	3,4 снизу	[15]	—
348	17 снизу	[16]	[13]
350	4 сверху	$\psi_{\varphi} [M] x = \text{Const}$	$\psi_{\varphi} [M] x = \text{Const}$
451	1 снизу	механический	технический