

СТЕАТИТОВАЯ КЕРАМИКА С РЕГУЛИРУЕМЫМИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

П.Г.Усов, В.Н.Гурина, Ю.И.Алексеев

Разработка диэлектрических материалов с регулируемыми электрофизическими свойствами является одним из актуальных научных и технических вопросов / 1 /. Усилия исследователей, занимающихся получением новых материалов, направлены на получение либо максимальных значений электрофизических параметров (ρ_v, ρ_s), либо минимальных ($\operatorname{tg} \delta$) / 2 /. Вместе с тем ряд технических задач может быть решен на основе диэлектрических материалов, занимающих по своим свойствам промежуточное положение.

Например, роторные электростатические генераторы (ЭСГ), известные как источники высокого постоянного напряжения, имеют два основных элемента: ротор и статор. Для обеспечения нормальной работы машины они должны различаться по удельному объемному сопротивлению на два-три порядка, причем удельное объемное сопротивление материала статора должно находиться в пределах $10^{10} - 10^{13}$ ом.см / 3 /.

В настоящее время для изготовления ротора и статора используется органическая полимерная изоляция (эпоксидные смолы) и неорганическая (стекла). Данные диэлектрические материалы обладают достаточно высокими электрофизическими свойствами при температуре 20°C . При повышении температуры, которое иногда может иметь место в рабочем объеме машины, свойства их могут значительно отличаться от первоначальных. К тому же конструирование ЭСГ повышенной мощности (1 - 10 квт) сопряжено как с совершенствованием используемых, так и с поисками новых материалов, устойчиво сохраняющих первоначальные свойства при эксплуатации в среде, например, коронного разряда.

В связи с этим в работе рассматривается вопрос получения керамических материалов с повышенными значениями электропроводности для использования их при конструировании ЭСГ. Объектом исследования выбрана стеатитовая керамика, получившая широкое распространение в качестве изоляционного материала в высокочастотной технике и в высоковольтной аппаратуре. В производстве стеатитовой керамики используется относительно неде-

фицитное сырье (талек, глина), в них содержится небольшое количество окислов щелочной группы и окислов металлов переменной валентности (Fe_2O_3 , TiO_2) (табл. I), что обеспечивает изделиям высокое значение удельного объемного сопротивления и малые диэлектрические потери.

Таблица I

Химический состав исходных материалов, % вес.

Компонент	SiO_2	MgO	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	BaO	Na_2O	K_2O	SO_3	п.п.п
Талек оновский сорта "Экстра"*	62,02	31,64	0,45	-	0,45	0,42	-	-	-	-	4,78
Талек оновский сырой	59,64	27,51	5,25	-	1,05	0,91	-	-	-	-	6,10
Талек оновский обожженный	63,21	29,16	5,56	-	1,11	0,98	-	-	-	-	-
Глина часовая русская	50,72	0,63	32,38	1,16	1,11	0,86	-	-	3,86	-	9,26
Бентонит оглавицкий	71,28	3,50	16,30	0,28	1,56	2,03	-	2,33	0,50	0,56	5,25
CaO						100					
Na_2CO_3								58,50			41,50
$BaCO_3$							77,66				22,34

* взято для сравнения

В исследованных стеатитовых композициях сырьевой состав подбирался из условия увеличения количества стеклофазы в керамике и изменения ее состава по сравнению с промышленным. При этом окись бария в составе стеклофазы заменена на CaO и введено дополнительное количество Na_2O (табл. 2).

Согласно литературным данным [4,5], электропроводность стеатитовой керамики носит, в основном, ионный характер и зависит от состава стекловидной фазы. Теоретический анализ химического состава исследуемых масс (табл. 3) показывает, что содержание окислов переменной валентности TiO_2 и Fe_2O_3 остается практически неизменным и, следовательно, ионный характер электропроводности

может быть обусловлен увеличением количества окислов Na_2O и K_2O в исходной шихте.

Таблица 2

Состав шихты исследованных материалов, % вес.

Компонент	Шифр состава				
	промыш- ленный	С-ІУ	С-У	С-УІ	С-УІІ
Тальк оновтский сырой	38				
Тальк оновтский обожженный	42	86	86	76,18	80
Глина часов- ярская	5	10,75			10
BaCO_3	15				10
CaO		3,25	3,25	2,96	
Бентонит огландинский			10,75	9,76	
Na_2CO_3				9,1	

Таблица 3

Химический состав стеклофазы исследуемых масс
(расчетный)

Состав	Окислы, % вес							
	SiO_2	TiO_2	CaO	Fe_2O_3	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	BaO
Промышленный	48,50	—	1,14	0,86	7,35	—	0,64	42,50
С-ІУ	60,96	0,35	11,58	2,98	23,00	—	1,15	—
С-У	65,60	0,08	12,15	3,32	18,08	0,63	0,13	—
С-УІ	51,76	0,08	11,64	2,98	16,84	16,56	0,13	—
С-УІІ	53,56	0,28	2,21	2,61	20,03	—	1,02	20,29

Анализ свойств стеклофазы на основе диаграмм состояния систем $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ и $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ показал, что наиболее широким интервалом плавления обладает стеклофаза состава С-УІ (около 300°C) / 6 /.

Изделия и образцы оформлялись по спековой технологии методом прессования из пластифицированных парафином порошков.

Микроскопические исследования обожженных материалов, выполненные совместно с рентгенофазовым анализом, позволили сделать вывод о том, что при спекании образцов из массы С-УІ активные физико-химические процессы имеют место уже при температуре 600°C . Интервал же спекшегося состояния находится в диапазоне $1150-1165^{\circ}\text{C}$.

Вакуумная плотность при максимальном объемном весе образцов из масс других рассматриваемых составов достигалась при температурах обжига $1210-1310^{\circ}\text{C}$.

Кристаллическая форма полученных материалов представлена протоэнстатитом с величиной кристаллов 2-5 мкм. Распределение стекла равномерное, в виде тонких прослоек между кристаллами.

Свойства исследованных материалов определялись на образцах по методикам, соответствующим требованиям ГОСТ 5458-64.

Вакуумноплотная стеатитовая керамика на основе Онотского талька с повышенным содержанием примесей без дополнительного введения окислов (состав С-УІІ) обладает достаточно хорошими электрофизическими свойствами, высокой механической прочностью и может быть использована в качестве материала для изготовления ротора ЭСГ, а так же в ряде других высоковольтных устройств. Прочие составы (табл. 4) характеризуются заметным увеличением электропроводности при небольшом изменении других свойств.

Керамика состава С-ІУ была опробована при конструировании ЭСГ; получены положительные результаты.

Выводы

1. Опытным путем показана возможность регулирования величины удельного объемного сопротивления керамики путем вариации сырьевого состава шихты и введения дополнительного количества окислов щелочной группы.

2. Методами экспериментального анализа установлено, что основной кристаллической фазой окончательно спеченных изделий из рассматриваемых составов является протоэнстатит с величиной кристаллов 2-5 мкм; следовательно, наиболее чувствительной к изменению удельного объемного сопротивления является

Таблица 4
Электрофизические и физико-механические свойства
полученных керамических материалов.

Наименование свойства	Шифр состава			
	C-IV	C-V	C-VI	C-VII
Температура спекания, °C	1300	1210	1160	1290
Объемный вес, г/см ³	2,68	2,74	2,58	2,8
Водопоглощение, %	0,01	0	0,01	0,02
Предел прочности при сжатии, кг/см ²	4,700	4,780	3,600	4,400
Коэффициент термического расширения КТР α , 1/°C в интервале температур 20-800°C	7,0	6,75	8,7	7,3
Удельное объемное электросопротивление ρ_v , ом.см при температуре (°C):	20	$6,15 \cdot 10^{13}$	$5,9 \cdot 10^{13}$	$2,3 \cdot 10^{11}$
	100	$6,15 \cdot 10^{13}$	$5,8 \cdot 10^{13}$	$4,8 \cdot 10^{10}$
	200	$1,94 \cdot 10^{12}$	$1,5 \cdot 10^{12}$	$7,4 \cdot 10^8$
	300	$7,7 \cdot 10^{11}$	$3,9 \cdot 10^{11}$	$6,2 \cdot 10^6$
Тангенс угла диэлектрических потерь ($\tan \delta \cdot 10^4$) на частоте 1 МГц при температуре (°C):	20	17,9	26	86
	100	42,8	71	243
	200	252	123	1310
Относительная диэлектрическая проницаемость (ϵ_r) при температуре 20°C и частоте $f = 1$ МГц	6,3	6,1	6,4	6,3

стекловидная фаза керамики.

3. Произведен выбор составов, теоретическая и экспериментальная оценка технологических параметров и свойств получаемых изделий.

4. Результаты работы могут быть использованы при выборе материалов для конструирования высоковольтных устройств.

Литература

1. И.А.Макаров. Синтез корундовой керамики с заданными электрическими свойствами. Автореферат диссертации, М., 1969.
2. А.Ю.Борисова и др. Электрокерамические стеатитовые материалы. Отделение ВНИИЭМ по научно-технической информации, стандартизации и нормализации в электротехнике. М., 1968.
3. В.И.Левитов. ЭСТ с жестким ротором, ч. I, II. М., 1963, 1965.
4. Х.С.Валеев. Электрические свойства стеатитовых материалов при повышенных температурах. "Электричество", 4, 1955.
5. Б.М.Тареев. Физика диэлектрических материалов. Изд. "Энергия", М., 1973.
6. В.Эйтель. Физическая химия силикатов. Изд-во иностранной литературы, М., 1962.

АМАЛЬГАМНО-ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ Zn, Cd, Pb, Cu И Bi В НИОБАТАХ, ТАНТАЛАТАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И ПЯТИОКИСЯХ НИОБИЯ И ТАНТАЛА

З.С.Михайлова, Л.Ф.Заичко, А.А.Каплин

Ниобий, тантал и их соединения относятся к одним из наиболее сложных аналитических объектов, в особенности при определении в них малых количеств примесей. Чувствительность известных в литературе спектральных и химико-спектральных методов определения тяжелых металлов в ниобии, тантале и их соединениях составляет $1 \cdot 10^{-4}$ - $5 \cdot 10^{-5}\%$. В работе / I / впервые для определения свинца, сурьмы и висмута в Nb_2O_5 с чувствительностью $5 \cdot 10^{-5}$ - $5 \cdot 10^{-4}\%$ применен метод амальгамной полярографии с накоплением (АПН). Целью данной работы явилось расширение числа элементов (Zn, Cd, Cu), определяемых в ниобии, тантале и их соединениях методом АПН и повышение чувствительности определения этих элементов.

В работе использован полярограф ОН-102, ячейка со вставными кварцевыми стаканчиками, индикаторный электрод - ртутный пленочный, электрод сравнения - нас. к.э. В качестве растворителей, на основе литературных /1,2/ и наших данных, использованы смеси кислот: ($HF + H_2SO_4$) или ($HF + HNO_3$). Увеличить чувствительность определения элементов без отделения основного компонента / I / не представляется возможным из-за исключительной