ИЗВЕСТИЯ ТОМСКОГО ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО Том 91 ИНСТИТУТА имени С. М. КИРОВА 1956 г.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ ДИЭЛЕКТРИКАХ ПРИ ВЫСОКОЙ ЧАСТОТЕ

М. П. ТОНКОНОГОВ

Общие закономерности диэлектрической релаксации в жидких и твердых телах

В ориентационных явлениях особенно ярко проявляется глубокая связь. существующая между твердым (кристаллическим) и жидким состоянием. Работы Фаулера и Бернала [1], Гольцмана [2], Вукса [3] и других показывают, что жидкое состояние может характеризоваться ближним порядком в ориентациях молекул, а в некоторых случаях определенной степенью дальнего ориентационного порядка. С другой стороны, большая величина внутреннего поля не может служить препятствием для ориентации молекул кристалла во внешнем электрическом поле [4]. Таким образом, в отношении ориентационных явлений свойства твердого и жидкого состояния могут перекрываться. Это наводит на мысль, что в кристаллах с полярными молекулами, как и в жидкостях, могут иметь место релаксационные диэлектрические потери. В то время как закономерности диэлектрической релаксации в жидких и аморфных телах хорошо изучены [5], природа диэлектрических потерь в ионных кристаллах выяснена лишь в последнее время в работах Водопьянова [6], [7], [8] и его сотрудников.

Анализ экспериментальных данных показывает, что диэлектрические потери в ионных кристаллах с полярными молекулами характеризуются тем, что в зависимости угла потерь от частоты (или температуры) имеется один или несколько максимумов, смещающихся с увеличением температуры в сторону высоких частот.

Особенности процесса диэлектрической релаксации, — положение частотных и температурных максимумов $tg\delta$, число максимумов, их абсолютная величина определяются структурой кристалла, от которой зависит конкретный вид механизма образования слабо связанных диполей.

Так, например, в зависимости угла потерь в слюде флогопите от температуры имеется один релаксационный максимум, в то время как для гипса характерны два [7], а для медного купороса три релаксационных максимума угла потерь [9].

Структурные формулы позволяют понять различия в условиях закрепления молекул кристаллизационной воды в решетке.

Положение частотных и температурных максимумов tg δ определяется величиной энергии активации слабо связанных диполей. Если последние вследствие особенностей структуры различно закреплены в кристаллической решетке, то имеются несколько значений энергии активации и, соответственно, в зависимости угла потерь от температуры и частоты имеются несколько максимумов. Так, например, изменение структуры талька в зависимости от температуры прокаливания прямо определяет величину энергии активации слабо связанных диполей, а также число различных значений энергии активации [9].

Величина максимумов tg δ определяется прежде всего числом слабо связанных диполей, участвующих в процессе диэлектрической релаксации. Так, например, в медном купоросе [9] и в гипсе [8] величина tg δ после прокалки кристалла может увеличиваться, что, повидимому, связано с возрастанием числа слабо связанных диполей.

Представляет интерес выяснить, насколько сохраняются изложенные закономерности диэлектрических потерь в случае сложных поликристаллических агрегатов. Для исследования была выбрана керамическая масса, изготовленная на основе онотского талька (более 90%) по технологии, предложенной Новодворским [10]. В ее состав входят также елинский каолин и борацит, содержащий борную кислоту, окись магния и окись кальция. От температуры обжига образца должен зависеть характер диэлектрических потерь. Согласно Белянкину и Лапину [11], спекание подобных масс, содержащих порядка 90% талька, дает клиноэнстатитовую керамику. В результате спекания образуется главным образом клиноэнстатит, а также кристобалит, муллит и стекло.

В процессе обжига происходит обезвоживание образца, т. е. изменяется концентрация полярных молекул в составе кристаллической фазы.

Представляет интерес исследовать образцы при различной степени спекания, что даст целый набор различных поликристаллических агрегатов. Кристаллическая фаза готовой керамики уже не содержит полярных групп, поэтому потери в керамике обусловлены, прежде всего, наличием стекловидных прослоек.

Однако диэлектрические качества кристаллической фазы имеют в высшей степени важное значение, поскольку объем, приходящийся на долю стекловидных прослоек, в тальковой керамике весьма мал [12].

Результаты измерений

Для исследования служили образцы диаметром 30 *мм* и 2 *мм* толщиной, изготовлявшиеся прессованием керамической массы. Обжиг проводился в соответствии с технологией изготовления керамики [10].

Процесс обжига прерывался при 230°С, 500°С, 960°С, образец вынимался из печи, заключался в специальный конденсатор, вмонтированный в кварцевый стакан, на дне которого помещался CaCl₂, чтобы предотвратить возможное поглощение влаги образцом, после чего измерялся tg δ ; затем процесс обжига продолжался, начиная с той температурной точки, в которой он был прерван. Полученная таким образом керамика также исследовалась. Измерения выполнялись по методике, разработанной Карандеевым и Водопьяновым [7].

В частотной зависимости tg δ для образцов, обожженных при 230°С, имеются два максимума—при $f = 3.10^5$ ги и $f = 4.10^6$ ги (рис. 1). В дальнейшем обжиг приводит к смещению низкочастотного максимума в сторону высоких частот (рис. 2 и 3).

Температуре обжига 500°С отвечает положение низкочастотного максимума при 4.10⁵ ги, а температуре 960°С—6.10⁵ ги. В то же время вас сокочастотный максимум не меняет своего положения. Частотная зависимость для образцов, обожженных при 960°С, отличается тем, что в области коротких волн наблюдается рост $tg \delta$ (сравнить рис. 2 и 3).

Диэлектрическая проницаемость в общем мало изменяется с чистотой. По мере обжига наблюдается уменьшение величины tgd. В готовой керамике, обожженной при температуре 1300°С, потери малы, особенно на коротких волнах (рис. 4), — tg d изменяется от 10



Рис. 1. Зависимость tg о от частоты для образцов керамических масс, обожженных при 230°С.









295

при $f = 1, 2.10^5$ ги, что довольно хорошо соответствует измерениям Водопьянова и Вяткина для керамики такого типа [13].

С целью выяснить релаксационный характер диэлектрических потерь изучалась температурная зависимость tg & на частотах 1,2.10⁷ гц и 6.10⁵ гц при температуре обжига образцов 700°С. Изображенные на рис. 5 кривые



Рис. 4. Зависимость tg д и с от частоты для образцов керамики, обожженной при 1300°С.

1 и 2 соответствуют уже рассмотренным частотным характеристикам tg δ. Имеются три температурных максимума угла потерь, смещающихся с понижением частоты в сторону низких температур.



Рис. 5. Температурная зависимость tg для образцов керамических масс, обожженных при 700°С.

Кривая 1—для частоты 1,2.10⁵ ги; кривая 2—для частоты 6.10⁵ ги.

Обсуждение результатов

Отмеченное смещение максимумов в зависимости угла потерь от температуры с изменением частоты указывает на релаксационный характер процесса, обусловленного, повидимому, ориентацией диполей (OH) – во внешнем поле с различными значениями энергии активации. В пользу последнего предположения говорит отсутствие релаксационных максимумов tg δ в готовой керамике (рис. 4).

Положение частотных максимумов угла потерь для керамической массы, обожженой при 230°, такое же, как для онотского талька [9]. Их следует, повидимому, отнести за счет тальковой составляющей керамики. Возникновение третьего максимума в частотной зависимости угла потерь в образцах, прокаленных при температуре свыше 500°С, отражает изменения, происходящие с решеткой талька по мере спекания. Исследования Августиника [14], [15], Белянкина [11] и других авторов указывают на то, что обжиг онотского талька при температуре 700—1000°С вызывает изменение его структуры, приводит к разрыхлению и изменению кристаллической решетки.

Аналогичное возрастание угла потерь в области высоких частот наблюдается и в случае онотского талька, прокаленного при температуре свыше 700°С [9].

Смещение низкочастотного максимума в сторону высоких частот при увеличении температуры обжига образца (рис. 1, 2, 3) характерно только для керамических масс и для чистого онотского талька не наблюдается.

Повидимому, в процессе спекания керамики, даже при сравнительно низких температурах ($500^{\circ}-1000^{\circ}$ С), тальк и каолин (также имеющий в своем составе диполи (OH)⁻ в какой-то степени взаимодействуют друг с другом; получающаяся в результатс спекания масса может иметь весьма рыхлую структуру, следовательно, для ориентации соответствующих полярных групп требуется меньшая энергия активации, а значит и время

релаксации их $\tau = \frac{1}{2\nu_0} e^{\frac{U}{kT}}$ уменьшается для более высоких температур

обжига. (Здесь vo-частота собственных колебаний диполей, T-абсолютная температура, U-энергия активации, k-постоянная Больцмана).

Таким образом, согласно условию ($\omega \tau$)_m ≈ 1 максимум в частотной зависимости tg δ смещается с повышением температуры обжига в сторону высоких частот.

На примере сложного поликристаллического агрегата, каким являются керамические массы, обожженные при различных температурах, подтверждается положение Кобеко [5], высказанное им при анализе релаксационных процессов в полимерах, что если в диэлектрике имеются слабо связанные диполи, то независимо от агрегатного состояния и сил связей ориентации их в переменном электрическом поле подчинена общим законам.

В то же время структура поликристаллического тела, как и в случае аморфных веществ, самым существенным образом влияет на особенности процесса диэлектрической релаксации.

Именно она определяет величину энергии активации, а также сколько различных значений энергии активации может иметь диполь. Так, в образцах керамических масс, обожженных при 230°С и 500°С, диполи ориентируются с двумя различными значениями энергии активации, а в образцах, прокаленных при 960°С, —с тремя значениями энергии активации.

От изменения структуры при обжиге зависит и абсолютное значение энергии активации диполей. В разбираемом случае энергия активации диполей, ответственных за низкочастотный максимум tg d, уменьшается с увеличением температуры обжига, что видно из смещения указанного максимума в сторону высоких частот.

Таким образом, изменение структуры образца при обжиге оказывает влияние как на число возможных значений энергии активации, так и на ее абсолютную величину.

В готовой керамике, обожженной при конечной температуре 1300° С (рис. 5), на низких частотах проявляются потери проводимости; на частотах больших 6.10^5 ги tg δ не зависит от частоты; потери, повидимому, обусловлены тепловой поляризацией слабо связанных ионов стекловидной фазы. При температуре 1300° С образуется клиноэнстатит [11], кристаллы которого не содержат полярных групп и характеризуются очень малым углом потерь [16].

Добавка к тальку борацита, в состав которого входит окись магния, согласно Лапину и Фриду [11], должна способствовать увеличению количества клиноэнстатита в образце и более совершенной его кристаллизации, что, повидимому, положительно сказывается на диэлектрических качествах керамики.

Выводы

1. В керамических массах, обожженных при температуре 230°C, 500°C, 960°С, диэлектрические потери являются релаксационными и обусловлены ориентацией гидроксильных групп во внешнем поле с различными значениями энергии активации. Число возможных значений энергии активации и ее абсолютная величина определяются изменением структуры образца при обжиге.

2. В керамике, обожженной при температуре 1300°С, диэлектрические потери малы и обусловлены главным образом стекловидной фазой. Релаксационных максимумов в частотной зависимости угда потерь нет.

3. Высокие диэлектрические качества исследованной керамики обусловлены переходом талька при обжиге в клиноэнстатит и совершенством его кристаллизации.

В экспериментальной части работы участвовали студентки Томского университета Заболоцкая и Арцибасова.

Работа выполнена под руководством К. А. Водопьянова, которого я пользуюсь случаем поблагодарить.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фаулер Р. и Бернал И. Д. ЖЭТФ, 3, 375, 1933.

2. Гольцман Ф. М. Автореферат кандидатской диссертации. Ленинградский университет, 1952.

1952.
 Вукс М. Ф. ЖЭТФ. 24, 351, 1953.
 Френкель Я. И. ЖЭТФ, 6, 902, 1936.
 Кобеко П. П. Аморфное состояние. Изд. АН СССР, 1952.

 кооско П. П. Аморфное состояние. Изд. АП СССР, 1952.
 Водопьянов К. А. Труды СФТИ, 7, в. 2, 10, 1947.
 Водопьянов К. А. ЖТФ, 19, в. 9, 1067, 49 Труды СФТИ. вып. 28, 107, 1949.
 Водопьянов К. А. ДАН СССР, 84, 919, 1952, ЖТФ, 24, в. I, 25, 1954.
 Тонконогов М. П. Кандидатская диссертация. Томский университет, 1953.
 Новодворский Ю. Б. Тезисы докладов межобластного Сибирского совещания по вопросам электрической изоляции. Томск, 1949. 11. Белянкин Д. С., Иванов Б. В., Лапин В. В. Петрография технического камня

Изд. АН СССР, 1952.

12. Сканави Г. И. Физика диэлектриков. Гостехиздат. Москва— Ленинград, 1949. 13. Водопьянов К. А. и Вяткин А. П. Труды СФТИ, вып. 30, стр. 187, 1950. 14. Абгустиник А. И., Тандура П. З. и Сверчкова Л. И. ЖПХ, 22, 1150, 1949.

15. Августиник А. И. и Вигдергауз В. С. Огнеупоры № 5, 218, 1948.

Богородицкий Н. П., Фридберг И. Д. Электричество № 5, 52, 1951.

Караганда, Горный институт.

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать
5	15 сверху	Зинерман	Зингерман
9	2 снизу	пробивкой напряженности	пробивной напряженностью
13	4 сверху	h	h
24	подпись под	$\varepsilon_m \cong 4 \frac{1}{2\pi}$	$ε \cong 4 \frac{2\pi}{2\pi} ω$ puc. 9.
50	рисунком	(
50	14 сверху	$\frac{1}{M_{\overline{L}}^{a\kappa}} = \begin{cases} \frac{1}{M} \end{cases}$	$-rac{1}{M_{\widetilde{L}}^{lpha\kappa}}=\left\{rac{1}{M_{}} ight.$
53	10 сверху	$\frac{df^{1/2}}{dz}$	$\frac{df_{1_2}}{d\varepsilon}$
57	5 сверху	$\left(1-\frac{1}{1-\frac{1}{1,3\varepsilon}}e^{-\frac{q}{E}-(\varepsilon-I)^{3}}\right)$	$\left(1-\frac{1}{1-\frac{1}{1,3\varepsilon}}\right)e^{\frac{q}{E}(\varepsilon-I)^2}$
64	Уравнение (87)	$l_2\left(\varepsilon_2, \ \varepsilon_1\right) = l_1 e^{-\frac{1}{l_0}}$	$l_2 (\varepsilon_2, \varepsilon_1) = l_1 e^{\frac{l_1}{l_0}}$
65	18 снизу	$I \div 2 \varepsilon_p$	$I + 2 \varepsilon_p$
85	7 снизу	10^{14} . $\frac{\pi \ 0.52 \ .10^{-2}}{4}$. 10^{-4}	10^{14} , $\frac{\pi.0.52.10^{-2}}{4}$ 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	ε <u>= 1000</u>	$\epsilon pprox 1000$
148	подпись к рис. 4.	иразр. Ипроб.	иразр. Ипроб.
2 0 4	рис. 1	KbBr	RbBr
253	подпись к рис. 6	$2 - f = 4.10^3 zu; 3 - f = 10^2 zu$	$2-f = 4.10^{2}$ zu; $3-f = 10^{3}$ zu
273	7 сверху	KCJ	KCI
290	подпись к рис. 4	2105	2.10^{5}
294	- 1 снизу	от 10	от 10-4 при $f = 2.107$ до 6 10
282		таблица	таблица 2
324	з сверху	стр. 209	стр. 251
336	16 снизу	[[3,4] [5]	
337 337			[5]
337	T CHHAY	[7]	[~]
338	2 cBeDXV		[6]
338	4 и 5 сверху	[9,10]	[7,8]
339	8 снизу	[11,12]	[9,10]
340	14 сверху	[13]	[11]
34 7	23 снизу	[14]	[12]
347	3,4 снизу	[15]	
348	17 снизу		
359	+ сверху	$\psi_{\varphi} [M] x = \text{Const}$	$\psi_{\varphi} [M]^{x} = \text{Const}$
451	1 снизу	механический	Техинческий технический

опечатки

•

,