

УДК 666.3.017

## ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ТАЛЬКА АМУРСКОЙ ОБЛАСТИ МЕТОДАМИ ВОЛНОВОЙ ТЕОРИИ ДИЭЛЕКТРИКОВ

© 2013 Н.В. Ерёмкина<sup>1</sup>, Н.С. Костюков<sup>2</sup>, Е.А. Растягаев<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт геологии и природопользования ДВО РАН, г. Благовещенск

<sup>2</sup> Научно-исследовательский институт наукоемких технологий  
Амурского государственного университета, г. Благовещенск

Поступила в редакцию 05.11.2013

По данным структурного, химического анализов и ИК-спектроскопии проведены исследования образцов керамики Зейского месторождения Амурской области. На основе волновой теории диэлектриков, приводятся расчёты резонансных характеристик в области ультрафиолетовых частот, даётся оценка диэлектрическим свойствам керамики в области релаксационных частот.

Ключевые слова: стеатитовая керамика, диэлектрики, диэлектрические потери, релаксационная поляризация.

Сырьем для производства стеатитовой керамики в Амурской области может являться месторождение талька в Зейском районе на левобережье реки Гарь. По прогнозам ресурсы этого месторождения оцениваются примерно в 100 млн. тонн.

В табл. 1 приведены шихтовый и химический составы по окислам керамики СТ-41 [1].

### РАСЧЕТ РЕЗОНАНСНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ВОБЛАСТИ УФ-ЧАСТОТ

При частотах много меньших резонансной ( $\omega \ll \omega_0$ ), электронная поляризуемость является действительной величиной. В таблице 2 приведены значения электронных поляризуемостей некоторых ионов, диэлектрическая проницаемость определенные по формулам

$$\alpha'_i = \frac{e^2}{m_e \cdot \omega_{0i}^2} \approx 4\pi\epsilon_0 r^3,$$

$$\omega_{0i}^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^3 m_e},$$

$$\epsilon' = 1 + \sum_{i=1}^n \frac{n_i \cdot \alpha'_{cm}}{\epsilon_0} = 1 + \frac{2}{3} \sum_{i=1}^n \frac{n_i \cdot \alpha'_{cm}}{\epsilon_0},$$

где  $e$  – заряд электрона,  $m_e$  – масса электрона,  $\omega_{0i}$  – частота поглощения (резонансная частота),  $r$  – ионный радиус,  $n_i$  – концентрация заряженных частиц.

*Ерёмкина Наталья Валерьевна, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник.*

*E-mail: erjomina@mail.ru*

*Костюков Николай Сергеевич, доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник.*

*Растягаев Евгений Андреевич, младший научный сотрудник, аспирант. E-mail: rustyguu@mail.ru*

Диэлектрическая проницаемость в области частот  $\omega \ll \omega_0$  принимает значение  $\epsilon_e = 1,82$

Упругая ионная поляризация в области  $\omega \ll \omega_0$ .

Нами были проведены исследования образцов керамики СТ-41 методом ИК-спектроскопии. На рис. 1 представлен график зависимости поглощения керамики от частоты.

В спектре СТ-41 присутствуют полосы кварца 1099, 1078, 1100  $\text{см}^{-1}$ , которые можно отнести к валентным колебаниям Si-O-Si.

Полосы 505, 945, 959  $\text{см}^{-1}$  характерны для кварца и относятся к валентным колебаниям (Si-O).

Полосы поглощения 854, 913, 978  $\text{см}^{-1}$  можно отнести к валентным колебаниям (Si-O)-Mg. Они присутствуют в спектре клиноэнстатита и энстатита.

Полосы 644, 720, 741  $\text{см}^{-1}$  характерны для клиноэнстатита, их можно отнести к колебаниям (Si-O-Mg).

Для возбуждения валентных колебаний требуется энергия большая, чем в случае деформационных колебаний. Большая устойчивость связи Si-O налагает свой отпечаток на всю химию кремния, входящего в состав керамики. Для расчетов использованы частоты валентных колебаний.

Рассчитывая диэлектрическую проницаемость СТ-41 в ИК-области спектра следует знать приведенную массу  $M_n$ , длины собственных колебаний  $\lambda$ , частоты собственных колебаний  $\omega$ , коэффициент упругой связи  $k$ , поляризуемости  $\alpha$  по соответствующим формулам:

$$M_n = \frac{M_1 \cdot M_2}{(M_1 + M_2) \cdot N_A}, \text{ где } M_1, M_2 - \text{ атомные}$$

массы ионов;  $N_A$  – число Авогадро;

$$\lambda = \frac{1}{\nu}; \quad \omega = \frac{4\pi c}{\lambda},$$

**Таблица 1.** Шихтовый и химический состав керамики СТ-41

СТ-41	Шихтовый состав, %		
	гальк	каолин	КПШ
	74.9	18.6	4.9
	Химический состав		
SiO <sub>2</sub>	58.8	50	66.6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.46	34.5	18.61
TiO <sub>2</sub>	0.1	0.4	0.662
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.64	1.0	0.28
MgO	28.2	0.2	0.01
MnO	0.14	-	0.042
CaO	0.35	0.25	0.16
Na <sub>2</sub> O	0.2	0.11	0.38
K <sub>2</sub> O	<0.02	1.25	11.55
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	<0.02	-	0.021

**Таблица 2.** Значения электронной поляризуемости ионов, диэлектрическая проницаемость

	$r_i^3 \cdot 10^{-30}$	$\omega_0^2 \cdot 10^{30}$	$\alpha'_{cr}$	$n_i$	$\epsilon'$
Si <sup>4+</sup>	0.0593	4288.13	$6.53 \cdot 10^{-42}$	$1.42 \cdot 10^{28}$	1.01
Al <sup>3+</sup>	0.185	1367.57	$2.05 \cdot 10^{-41}$	$1.24 \cdot 10^{27}$	1.013
Ti <sup>4+</sup>	0.262	965.65	$2.90 \cdot 10^{-41}$	$3.42 \cdot 10^{25}$	1.013
Fe <sup>3+</sup>	0.301	840.53	$3.33 \cdot 10^{-41}$	$4.16 \cdot 10^{26}$	1.015
Mg <sup>2+</sup>	0.405	624.69	$4.48 \cdot 10^{-41}$	$7.97 \cdot 10^{27}$	1.055
Mn <sup>2+</sup>	0.753	335.99	$8.33 \cdot 10^{-41}$	$2.27 \cdot 10^{25}$	1.055
Ca <sup>2+</sup>	1.125	224.89	$1.24 \cdot 10^{-40}$	$8.51 \cdot 10^{25}$	1.056
Na <sup>1+</sup>	0.941	268.86	$1.04 \cdot 10^{-40}$	$4.59 \cdot 10^{25}$	1.057
K <sup>1+</sup>	2.353	107.52	$2.60 \cdot 10^{-40}$	$1.30 \cdot 10^{26}$	1.061
P <sup>5+</sup>	0.043	5883.72	$4.76 \cdot 10^{-42}$	$1.70 \cdot 10^{24}$	1.061
O <sup>2-</sup>	2.515	100.596	$2.78 \cdot 10^{-40}$	$1.415 \cdot 10^{28}$	1.82

где  $c$  – скорость света;  $k = \omega^2 \cdot M_n$ ;

$$\alpha = \frac{2 \cdot q^2}{k},$$

где  $q$  – заряд связи ионов, участвующих в поляризации ( $q = 1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл).

Ионы кислорода равномерно распределены по типам валентных колебаний и на каждый тип приходится определенная часть ионов кислорода, ко-

торые учитываются при вычислении значений.

В табл. 3 приведены расчетные значения поляризуемости при  $\omega \ll \omega_0$  в ИК-области частот.

Вклад в диэлектрическую проницаемость валентных колебаний рассчитан по формулам:

$$\epsilon(MgO) = \frac{n_0}{6} \cdot \frac{(\alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_6)}{\epsilon_0};$$

$$\epsilon(SiO_2) = \frac{n_0}{4} \cdot \frac{(\alpha_7 + \dots + \alpha_{12})}{\epsilon_0};$$

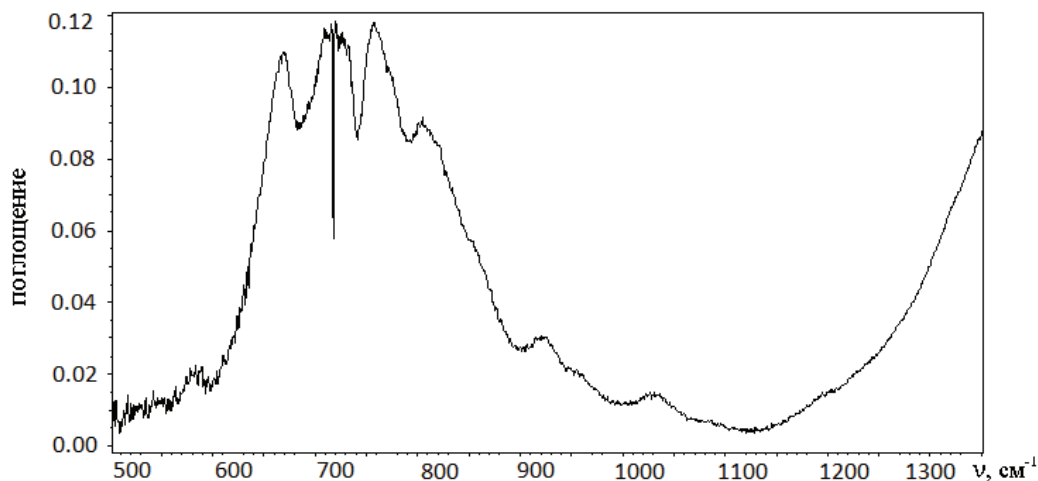


Рис. 1. ИК- спектр поглощения керамики СТ-41

Таблица 3. Расчетные значения поляризуемости оксидов магния и кремния в области ИК-частот

Оксиды	$M_n \times 10^{-26}$	$V$	$\lambda \cdot 10^{-5}$ (м)	$\omega_0 \cdot 10^{13}$ (с <sup>-1</sup> )	$k$ , (Н/м)	$\alpha \cdot 10^{-40}$ (Ф·м <sup>2</sup> )
MgO	1,69	644	1,55	12,15	236	2,166
		720	1,39	13,55	294	2,134
		741	1,35	13,95	415	1,643
		854	1,17	16,10	311	1,234
		913	1,09	17,28	478	1,071
		978	1,02	18,47	546	0,938
SiO	1,602	505	1,98	9,51	153	3,346
		945	1,06	17,77	534	0,959
		959	1,04	18,11	555	0,923
		1078	0,93	20,31	697	0,734
		1099	0,91	20,70	724	0,707
		110	0,90	20,72	725	0,705

$$\alpha(\text{MgO}) = \frac{4,77 \cdot 10^{28}}{6} \cdot \frac{(2,166 + 2,134 + 1,643 + 1,234 + 1,071 + 0,938) \cdot 10^{-40}}{8,85 \cdot 10^{-12}} = 0,825$$

$$\alpha(\text{SiO}_2) = \frac{4,77 \cdot 10^{28}}{4} \cdot \frac{(3,346 + 0,959 + 0,923 + 0,734 + 0,707 + 0,705) \cdot 10^{-40}}{8,85 \cdot 10^{-12}} = 0,993$$

$$\epsilon_\infty = \epsilon_e + 0,825 + 0,993 = 1,82 + 1,818 = 3,638$$

Для керамики СТ-41 диэлектрическая проницаемость в области электронной и ионной поляризации  $\epsilon_\infty = 3,6$ .

### ОБЛАСТЬ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ЧАСТОТ

Исследуя область релаксационных частот, дадим оценку диэлектрическим свойствам керамики в рамках теории гармонических колебаний.

Резонансную частоту поляризационного процесса можно определить с помощью формулы:

$$\omega_0^2 = \frac{2q^2 n_{Na}}{3\Delta \epsilon m \epsilon_0},$$

где  $q^2 = 2,56 \cdot 10^{-38}$ ,  $n_{Na} = 4,4 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$ ,

$m = 38 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$ ,  $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$ ,

$\Delta \epsilon = \epsilon - \epsilon_\infty$  – вклад релаксационной поляризации в диэлектрическую проницаемость, где  $\epsilon = 6,9$  (табл. 4).

$$2b = \frac{q^2 n_0}{\gamma \cdot m},$$

где  $n_0$  – концентрация слабосвязанных ионов натрия,  $\gamma$  – удельная проводимость, равная величине, обратной удельному объемному сопротивлению  $\gamma = \frac{1}{\rho}$ .

Количество слабосвязанных ионов меняется в соответствии со статистикой Больцмана при различных температурах и определяется формулой

$$n_0 = n_{Na} \cdot e^{-\frac{U}{kT}},$$

где  $U = 1\text{эВ} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$  – энергия активации,  $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж / К}$  – постоянная Больцмана.

В табл. 4 представлены электрофизические характеристики стеатитовой керамики, полученной при разных температурах обжига [1]. Используя эти данные, проведены расчеты и построены графики частотной зависимости диэлектрической проницаемости и потерь при различных температурах.

Частотная зависимость диэлектрической проницаемости определяется выражением:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{2n_{Na}q^2}{3\varepsilon_0 m} \cdot \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4b^2\omega^2}. \quad (1)$$

Коэффициент диэлектрических потерь, определяемый выражением

$$\varepsilon'' = \frac{2n_{Na}q^2}{3\varepsilon_0 m} \cdot \frac{2b\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4b^2\omega^2}. \quad (2)$$

В области низких частот основную роль начинают играть потери проводимости, обратно пропорциональные частоте. Коэффициент диэлектрических потерь проводимости учитывается

соотношением  $\varepsilon''_{np} = \frac{\gamma}{\varepsilon_0\omega}$ . Тогда

$$tg\delta_{np} = \frac{\varepsilon''_{np}}{\varepsilon'} = \frac{\gamma}{\varepsilon_0\varepsilon'\omega}. \quad (3)$$

Тангенс угла диэлектрических потерь в соответствии с формулой

$$tg\delta = \frac{\varepsilon''_p}{\varepsilon'}. \quad (4)$$

Общая формула диэлектрических потерь с учетом потерь проводимости и поляризационных потерь будет иметь вид:

$$tg\delta = \frac{\varepsilon''_{np} + \varepsilon''_p}{\varepsilon}. \quad (5)$$

Так как  $b > \omega_0$ , то колебания носят релаксационный характер, что и отражено на графиках частотных зависимостей  $\varepsilon'$ ,  $\varepsilon''$  и  $tg\delta$  (рис. 2).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проделанной работы показали, что сырье пригодно для производства стеатитовой керамики. Даже без большой технологической обработки полученные результаты соответствуют техническим требованиям на стеатитовую керамику [2].

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Демчук В.А., Щекина Г.Б., Костюков Н.С., Лукичев А.А. Стеатитовая керамика на основе Верхнего Приамурья // Стекло и керамика. 2010. №7. С. 13-16.
2. Справочник по электротехническим материалам: В 3 т. Т.2 [под ред. Ю. В. Корицкого и др.]. 3-е изд., перераб. М.: Энергоатомиздат, 1987. 464 с.

**Таблица 4.** Электрофизические характеристики стеатитовой керамики

Температура обжига $t, (^{\circ}\text{C})$	1250	1280	1310
$T, (^{\circ}\text{K})$	1523	1553	1583
$n_0, (\text{м}^{-3})$	$1,99 \cdot 10^{22}$	$2,5 \cdot 10^{22}$	$3,2 \cdot 10^{22}$
$\gamma, (\text{Ом} \cdot \text{м})^{-1}$	$5,8 \cdot 10^{-11}$	$3,3 \cdot 10^{-12}$	$5 \cdot 10^{-13}$
$b, (\text{с}^{-1})$	$1,15 \cdot 10^{20}$	$2,55 \cdot 10^{21}$	$2,15 \cdot 10^{22}$
$\varepsilon, (\text{на } 1 \text{ МГц})$	4,4	5,3	6,9
$\Delta\varepsilon$	0,8	1,7	3,3
$\omega_0, (\text{с}^{-1})$	$0,1670 \cdot 10^{13}$	$1,1458 \cdot 10^{12}$	$0,8226 \cdot 10^{12}$

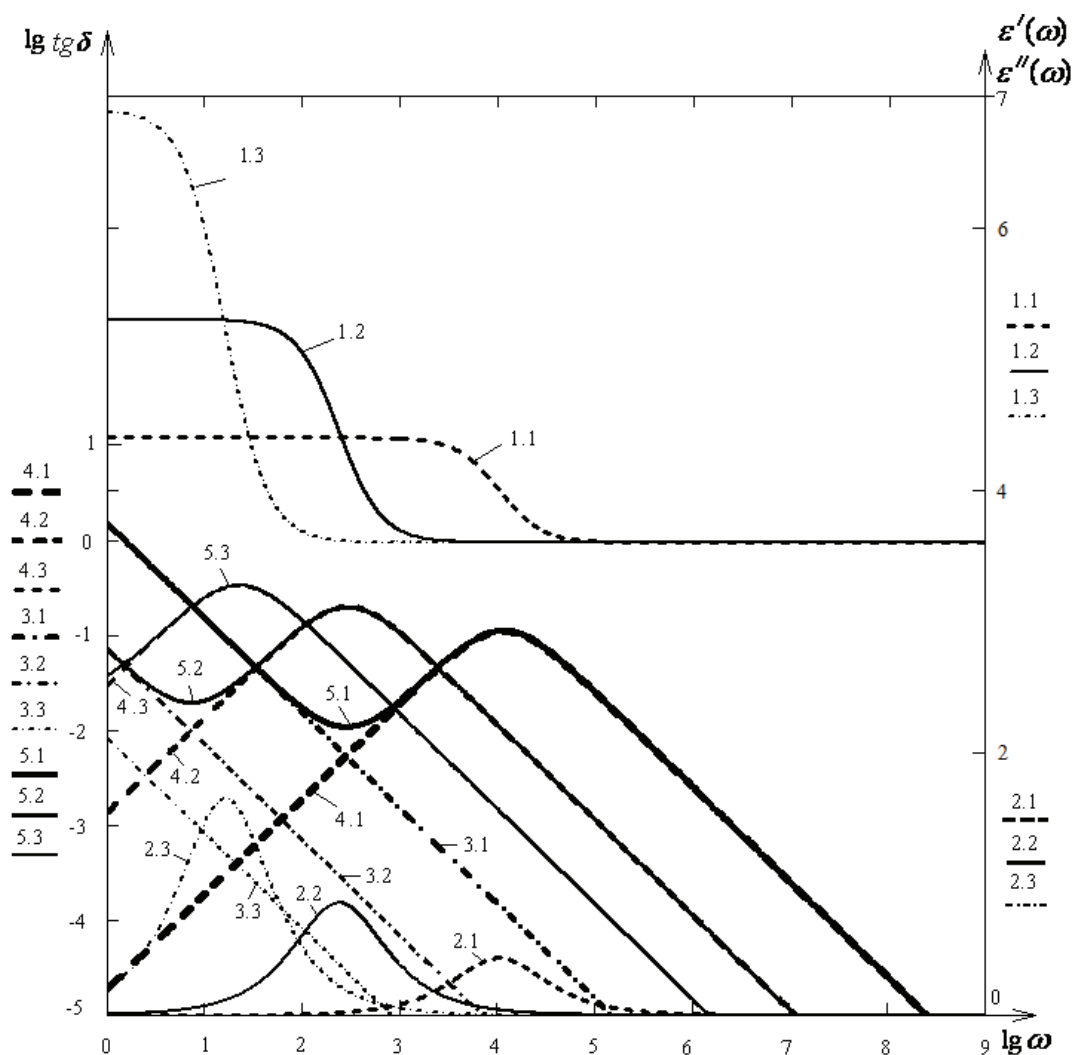


Рис. 2. Зависимость  $\epsilon$  и  $tg\delta$  от частоты для керамики СК-1:

1 –  $\epsilon'$  (по формуле 1); 2 –  $\epsilon''$  (по формуле 2);

3 –  $tg\delta_{np}$  (по формуле 3); 4 –  $tg\delta$  (по формуле 4); 5 –  $tg\delta$  (по формуле 5)

(вторые цифры указывают на температуру обжига: 1 – при  $t=1250^{\circ}\text{C}$ ; 2 – при  $t=1280^{\circ}\text{C}$ ; 3 – при  $t=1310^{\circ}\text{C}$ )

## CERAMIC RESEARCH ON THE BASIS OF AMUR REGION TALC METHODS OF THE WAVE THEORY OF DIELECTRICS

© 2013 N.V. Eriomina<sup>1</sup>, N.S. Kostyukov<sup>2</sup>, E.A. Rastyagaev<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Geology and Natur Management FEB RAS, Blagoveshchensk

<sup>2</sup>Research Institute of High Technologies of the Amur State University, Blagoveshchensk

We investigated ceramic samples from the Zeya field in the Amur Region using structural and chemical analysis, and IR spectroscopy. We calculate resonant characteristics in the field of ultra-violet frequencies and assess dielectric properties of ceramics in the field of relaxation frequencies basing on the wave theory of dielectrics.

Keywords: steatite of ceramics, dielectrics, dielectric losses, relaxation polarizing.

*Natalya Eriomina, Candidate of Physics and Mathematics, Research Fellow. E-mail: erjomina@mail.ru*

*Nikolaj Kostyukov, Doctor of Technics, Professor, Chief Research Fellow*

*Evgeny Rastyagaev, Associate Research Fellow, Graduate Student. E-mail: rustyguy@mail.ru*