

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ
ОСНОВЫ
ВЫСОКОЧАСТОТНОЙ
КЕРАМИКИ

Н. П. БОГОРОДИЦКИЙ и И. Д. ФРИДБЕРГ

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ
ОСНОВЫ
ВЫСОКОЧАСТОТНОЙ
КЕРАМИКИ



ГОСУДАРСТВЕННОЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
МОСКВА 1958 ЛЕНИНГРАД

356/II

 59

В книге излагаются вопросы физики диэлектриков и полупроводников применительно к развитию новой отрасли высокочастотных материалов — радиокерамики, а также применительно к использованию радиокерамики в технике. Рассматриваются физико-химические процессы, обуславливающие образование керамического материала при его изготовлении, и явления, наблюдаемые в различных видах высокочастотной керамики при воздействии электрического поля.

Значительное внимание в книге уделено изложению принципов, положенных в основу отдельных операций сложного технологического процесса производства радиокерамики.

Книга содержит много фактических данных, представленных в виде графиков и таблиц, о свойствах новейших керамических материалов и деталей.

Книга предназначена для инженерно-технических работников и исследователей, связанных с радиодеталестроением, а также для студентов высших технических учебных заведений, специализирующихся в данной области.

41

 43

Богородицкий Николай Петрович и Фридберг Иларию Дмитриевич
 „ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ВЫСОКОЧАСТОТНОЙ КЕРАМИКИ“

Редактор *В. В. Пасынков*

Техн. редактор *Е. М. Соболева*

Сдано в производство 7/X 1958 г.
 М51071. Печ. л. 12.
 Формат 60 × 92¹/₁₆. Тираж 5 000.

Подписано к печати 3/XII 1958 г.
 Бум. л. 6. Уч.-изд. л. 12.
 Заказ 3543. Цена 7 р. 50 к.

Типография № 2 им. Евг. Соколовой УПП Ленсовнархоза.
 Ленинград, Измайловский пр., 29.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящая монография является развитием книги авторов «Высокочастотные неорганические диэлектрики», выпущенной в 1948 г. За истекшие десять лет неорганические высокочастотные материалы получили широкое развитие. В Советском Союзе за это время создана промышленность радиокерамики, которая объединяет в себе самые разнообразные виды керамических материалов, электроизоляционных, полупроводниковых, магнитных. Одновременно проводились экспериментальные и теоретические работы в этой области и появилась возможность обобщения данных производственного опыта и научных исследований.

Авторами монографии была поставлена задача изложить ряд вопросов физики диэлектриков и полупроводников применительно к развитию новой области высокочастотных материалов — радиокерамики. В книге особое внимание уделяется принципам, положенным в основу технологии производства изделий из радиокерамики, и приводятся фактические данные о свойствах выпускаемых в производстве радиокерамических материалов и деталей.

Конечно, книга не освещает всех вопросов, которые могут интересовать работников, занятых производством радиокерамики или ее применением. При рассмотрении теоретических вопросов были исключены многие математические обоснования, которые затруднили бы чтение книги широкому кругу читателей. По многим вопросам излагаемого материала авторы высказывают свою точку зрения.

Можно надеяться, что книга будет полезна, поскольку в ней по возможности собраны новые данные о физике и принципах технологии высокочастотной керамики.

Авторы выражают глубокую благодарность коллективу сотрудников, с которыми они совместно работали много лет, за их советы и предложения. Авторы выражают также свою искреннюю признательность Ф. Т. Пономареву, Е. А. Гайлишу и В. И. Жуковскому.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Введение. Высокочастотная керамика в физике и технике	5
Часть I. Физические процессы в неорганических диэлектриках . .	10
√ § 1. Электрические заряды в неорганических диэлектриках	—
§ 2. Процессы поляризации	27
✕ § 3. Электропроводность радиокерамики	60
✕ § 4. Разрушение радиокерамики в электрическом поле	72
✕ § 5. Разряд по поверхности керамических изоляторов	91
§ 6. Механическая прочность радиотехнической керамики	99
Часть II. Особенности состава и технологии высокочастотной керамики	106
✕ § 1. Выбор состава и технологии радиотехнической керамики в связи с заданными свойствами	—
§ 2. Материалы системы $BaO - Al_2O_3 - SiO_2$	125
§ 3. Материалы системы $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$	133
§ 4. Материалы систем $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$ и $ZrO_2 - Al_2O_3 - SiO_2$	139
§ 5. Материалы на основе соединений титана, циркония и олова	141
§ 6. Классификация радиокерамики	158
√ § 7. Принципы конструирования керамических деталей	162
§ 8. Технологический процесс изготовления деталей из радиокерамики	183
Литература	189

ВВЕДЕНИЕ

Высокочастотная керамика в физике и технике

Керамическая технология приобрела в настоящее время исключительное значение для изготовления изделий из самых различных материалов — диэлектриков, полупроводников, магнитных материалов, металлов. Эта технология предполагает неограниченное разнообразие составов и свойств материалов и вместе с тем — большое сходство методов оформления деталей. Общим для всех керамических материалов является основная технологическая операция — процесс спекания вещества при температуре ниже его плавления, причем, в отличие от технологии стекла, плавление не допускается. За последние несколько десятков лет получили широкое развитие такие отрасли керамической технологии, как керамика чистых окислов, металлокерамика (порошковая металлургия), керамика на основе карбидов, нитридов, боридов и силицидов.

Электротехническая керамика составляет одну из обширных отраслей керамической технологии. Она объединяет самые разнообразные виды электротехнических материалов: электроизоляционные, полупроводниковые и магнитные, с общим типом химической связи — ионным строением кристаллической решетки.

Разделение электротехнической керамики на три категории не основывается на физической природе носителей тока и поляризации. Признаком классификации являются технические характеристики материала и в первую очередь величина электропроводности. Многие виды электроизоляционной керамики с высокими электрическими свойствами обладают электронной проводимостью. По этому физическому признаку такие материалы следовало бы относить к полупроводникам. Между тем резкого различия между электроизоляционной и полупроводниковой керамикой при рассмотрении их свойств проводить нельзя, учитывая, что физические процессы в них нередко совпадают.

Ниже в таблице приведены основные категории и типы электротехнической керамики. В книге рассматриваются составы и свойства электроизоляционной керамики, причем не всех видов

Основные классы электротехнической керамики

Категория	Класс керамических материалов по назначению	Характерные свойства	Название керамического материала
Электро- изоляцион- ная кера- мика	Керамика для установочных изделий и конденсаторов малой емкости	Незначительная диэлектрическая проницаемость ($\epsilon < 10$)	Стеатит, ультрафарфор, цельзиановая керамика, корундо-муллитовая, радиофарфор
	Конденсаторная керамика для: <ol style="list-style-type: none"> <li data-bbox="277 453 678 547">1. Высокочастотных контурных, в том числе термокомпенсирующих и разделительных конденсаторов <li data-bbox="277 572 678 624">2. Высокочастотных термостабильных конденсаторов <li data-bbox="277 650 678 702">3. Низкочастотных конденсаторов 	<ol style="list-style-type: none"> <li data-bbox="712 453 1113 505">1. Высокое значение ϵ, отрицательное значение TK_ϵ <li data-bbox="712 572 1113 603">2. Низкое значение TK_ϵ <li data-bbox="712 650 1113 702">3. Очень высокая диэлектрическая проницаемость 	<ol style="list-style-type: none"> <li data-bbox="1143 453 1533 505">1. Рутиловая (тиконд Т-80) Перовскитовая (Т-150) <li data-bbox="1143 572 1533 624">2. Титано-циркониевая (Т-40; Т-20) Станнатная (С-15) <li data-bbox="1143 650 1533 702">3. Стронций-висмутовый титанат (с. в. т.)
	Пористая керамика для:	Изоляция при высоких температурах	
	<ol style="list-style-type: none"> <li data-bbox="277 800 678 831">1. Изоляторов электронных ламп <li data-bbox="277 873 678 925">2. Оснований проволочных сопротивлений 	<ol style="list-style-type: none"> <li data-bbox="712 800 1113 831">1. Низкое значение $\text{tg } \delta$ <li data-bbox="712 873 1113 904">2. Высокая термическая стойкость 	<ol style="list-style-type: none"> <li data-bbox="1143 800 1533 852">1. Пористая корундовая керамика, пористая стеатитовая керамика <li data-bbox="1143 873 1533 925">2. Шамот, алунд, кордиеритовая керамика

Категория	Класс керамических материалов по назначению	Характерные свойства	Название керамического материала
Электроизоляционная керамика	Сегнето- и пьезокерамика для: 1. Низкочастотных конденсаторов 2. Пьезоэлементов 3. Нелинейных элементов	Наличие электрического гистерезиса 1. Сверхвысокая диэлектрическая проницаемость 2. Высокое значение пьезомодуля 3. Резкая зависимость диэлектрической проницаемости от напряженности поля	1. СМ-1, Т-7500 2. Т-1700 3. Вариконды } Твердые растворы титанатов, цирконатов, станнатов
Полупроводниковая	Полупроводниковая керамика для: 1. Радиоспротивлений большой мощности, волноводных нагрузок, высокотемпературных нагревателей 2. Нелинейных элементов 3. Термоспротивлений	Высокая электронная проводимость 1. Малая зависимость сопротивления от температуры и напряжения 2. Резкая зависимость сопротивления от напряжения 3. Резкая зависимость сопротивления от температуры	1. Керамика на основе карбида кремния, а также содержащая графит (силит, керакс) 2. Керамика на основе карбида кремния (вилит, НПС) 3. Керамика на основе медно- и кобальто-марганцевых обратных шпинелей
Магнитная	Магнитная керамика: 1. Магнитномягкая 2. Магнитнотвердая	Высокая магнитная проницаемость при высоком электрическом сопротивлении 1. Низкое значение коэрцитивной силы 2. Высокое значение коэрцитивной силы	1. Никель-цинковые, марганцево-цинковые, магниевые и другие ферриты 2. Бариевые ферриты

этой обширной группы материалов, а лишь высокочастотной керамики (радиокерамики).

Высокочастотная техника, так же как и другие области техники, основывается на физических явлениях, которые связаны, с одной стороны, с материалами, а с другой — с конструкциями готовых деталей. Большинство характеристик деталей определяется тем, насколько глубоко изучены физические процессы, протекающие в самих материалах. Сюда относятся электрические свойства — добротность конденсатора или катушки, удельная емкость, температурный коэффициент емкости или индуктивности, сопротивление изоляции, допустимое рабочее напряжение. Механические характеристики детали также в сильнейшей степени зависят от свойств материала.

Одновременно с изучением материалов большое внимание приходится обращать на конструкцию деталей, в частности на их конфигурацию.

Радиокерамика является одним из наиболее качественных конструктивных материалов, используемых в современной радиоаппаратуре. В ряде случаев технический уровень радиоаппаратуры оценивается по степени использования керамической изоляции.

Радиокерамика при соответствующем выборе ее состава может обладать самыми разнообразными характеристиками — низкой или очень высокой диэлектрической проницаемостью, положительным, близким к нулю, или отрицательным значением TK_{ϵ} , высокой механической прочностью и т. д.

Радиокерамика отличается высокой стойкостью при длительном воздействии температуры, влажности и многих химически активных веществ. Она, как правило, не стареет и не обнаруживает остаточных деформаций, в противоположность пластмассам и другим электроизоляционным материалам.

Радиокерамика допускает жесткий контакт с металлом путем пайки мягкими и твердыми припоями. Технология радиокерамики позволяет изготовление деталей в массовом количестве.

Состав радиотехнических керамических материалов существенно отличается от состава электротехнического или хозяйственного фарфора. Если основными компонентами обычного фарфора служат глина, каолин, полевой шпат, кварц, то при изготовлении радиокерамики главными компонентами являются металлические окислы — алюминия, титана, циркония, олова и др.

Методы оформления изделий, в частности методы механической обработки заготовок, принятые при производстве изделий из изоляторного фарфора, совершенно недостаточны для изготовления точных по размеру и сложных по конфигурации радиодеталей. Здесь обязательно использование прецизионных металлообрабатывающих станков, необходимо строго учитывать колебания величины усадочных коэффициентов, широко использовать метод сухого прессования, а также другие, новые методы оформления изделий.

Еще недавно создание высокочастотных керамических материалов основывалось главным образом на опытных исследованиях. Накопившиеся теоретические соображения позволяют установить некоторые закономерности, на основе которых теперь разрабатываются такие материалы. Однако, помимо необходимости непрерывно повышать электрические показатели керамики, все с большей настойчивостью выступают требования учитывать технологические особенности материала, а также экономику производства.

ЧАСТЬ I

ФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В НЕОРГАНИЧЕСКИХ ДИЭЛЕКТРИКАХ

§ 1. Электрические заряды в неорганических диэлектриках

Все вещества с точки зрения природы электрических свойств принято разделять на металлы, полупроводники и диэлектрики. Принадлежность к той или другой группе материалов определяется величиной электронной проводимости, а также характером

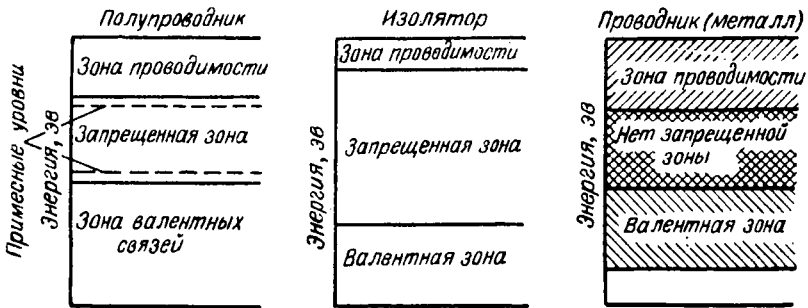


Рис. 1. Схемы энергетических зон для электронов в металлах, полупроводниках и изоляторах [Л. 53].

ее зависимости от температуры. Одним из важнейших критериев, позволяющих судить о поведении материала в электрическом поле, служат схемы энергетических зон для электронов вещества. На рис. 1 показаны такие схемы.

Следует иметь в виду, что понятия «полупроводник» и «диэлектрик» среди неорганических веществ определяют не столько физическую природу материала, сколько его техническое назначение. Известно, например, что технические диэлектрики, включающие в себя компоненты — электронные полупроводники, могут отличаться весьма малой электропроводностью и с успехом

используются как изоляторы. Наряду с этим известны диэлектрики с широкой запрещенной зоной и, следовательно, с ничтожно малой электронной проводимостью, но с большой ионной электропроводностью, ввиду которой они рассматриваются в технике как ионные полупроводники.

Рассматривая схемы, представленные на рис. 1, можно сделать вывод, что принципиальное качественное различие имеет место только между металлами, с одной стороны, и диэлектриками и полупроводниками — с другой. В случае металлов количество электронов проводимости примерно то же, что и количество атомов, т. е. очень велико, причем оно не изменяется с температурой. Здесь энергетический зазор отсутствует, наблюдается перекрытие зоны проводимости и валентной зоны или последняя вообще не полностью заполнена. Энергетические схемы диэлектрика и полупроводника отличаются лишь шириной запрещенной зоны.

Отсутствие принципиального различия между диэлектриками и полупроводниками обуславливает в ряде случаев наличие электронной проводимости у диэлектриков, которые обычно имеют только ионную электропроводность. Примером такого рода может служить каменная соль, схема энергетических зон которой представлена на рис. 2. При определенных условиях в кристалле каменной соли обнаруживается заметная электронная проводимость. Такими условиями являются: примеси в решетке, например за счет аддитивного окрашивания, рентгеновское или ультрафиолетовое облучение.

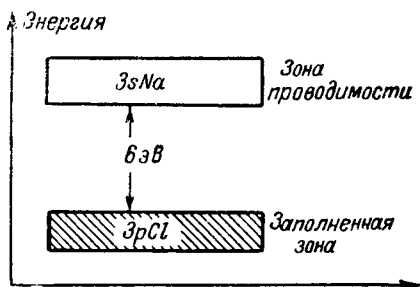


Рис. 2. Схема верхних энергетических зон в кристалле NaCl [Л. 86].

Основным положением зонной теории электропроводности является упорядоченное расположение частиц, обеспечивающее строгую периодичность электростатического поля. Эта теория хорошо объясняет закономерности электрических свойств кристаллических веществ — алмаза, кремния, германия, ряда окислов металлов. Однако электронная проводимость наблюдается и в некоторых простых жидких и аморфных веществах, например в жидких растворах щелочных металлов — в аммиаке, аморфных — в селене и сурьме. Электронная проводимость определяется, таким образом, не только дальним порядком, т. е. степенью упорядоченности расположения атомов на больших расстояниях, но и ближним порядком, который обуславливается расположением ближайших соседей данного атома. Этим можно объяснить, что сложные органические вещества — высокомолекулярные соединения — не являются электронными полупроводниками.

В свое время, когда еще не была ясна физическая природа вещества, электротехнические материалы разделялись на металлы и диэлектрики. Различие усматривалось в том, что в металлах электростатическое поле исчезает мгновенно после снятия напряжения, а в диэлектриках оно может существовать длительно. Теперь, после того как накоплен большой экспериментальный материал, такое разделение не оправдывается. Классификация электротехнических материалов должна производиться на основании механизма проводящего состояния. По природе носителей тока полупроводники сходны с металлами, а по энергетическому характеру проводящего состояния они сходны с электролитами.

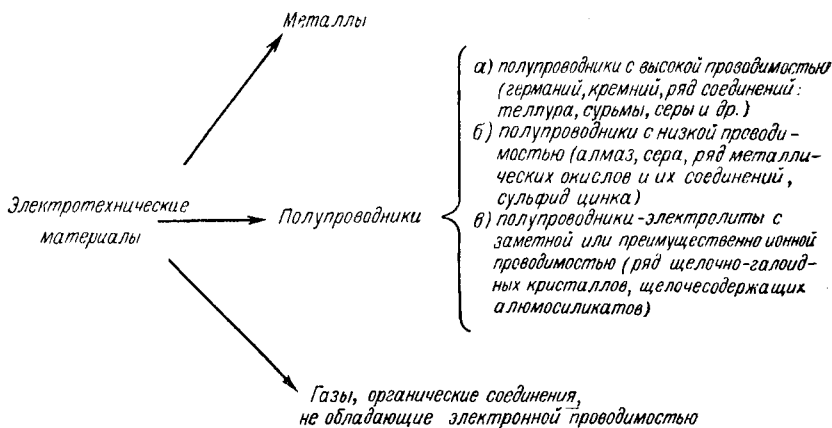


Рис. 3. Классификация электротехнических материалов в зависимости от природы проводимости

В металлах проводящее состояние является нормальным, невозбужденным; в полупроводниках и электролитах проводящее состояние — возбужденное.

На рис. 3 показана классификация электротехнических материалов в соответствии с рассмотренными положениями.

В связи с указанными электрическими свойствами неорганических диэлектриков, в частности керамики, должны изучаться как с точки зрения электронных, так и ионных процессов. При этом, конечно, кристаллохимические особенности вещества в значительной мере определяют свойства технического материала.

Диапазоны значений собственной частоты частиц — молекул, атомов, электронов, ядер — для самых различных веществ приведены на рис. 4. При наложении электрического поля в ионном диэлектрике возникает деформация электронных орбит и смещения ионов, причем эти процессы устанавливаются за очень короткое время — до 10^{-14} — 10^{-12} секунды соответственно. Вместе с тем наблюдается, как уже отмечалось выше, электронная и ионная

электропроводность. Наконец, как показано в работах последних лет, в ряде случаев в неорганических диэлектриках обнаруживаются электронные и ионные процессы поляризации (электронно-ионно-релаксационная поляризация), устанавливающиеся за время 10^{-2} — 10^{-8} секунды.

Электронная и ионная электропроводность и замедленная электронно-ионно-релаксационная поляризация в неорганических диэлектриках в сильнейшей степени зависят от наличия в материале примесей. Примесями являются как посторонние вещества, так и компоненты рассматриваемого вещества, образующиеся в результате нарушения стехиометрического состава основ-

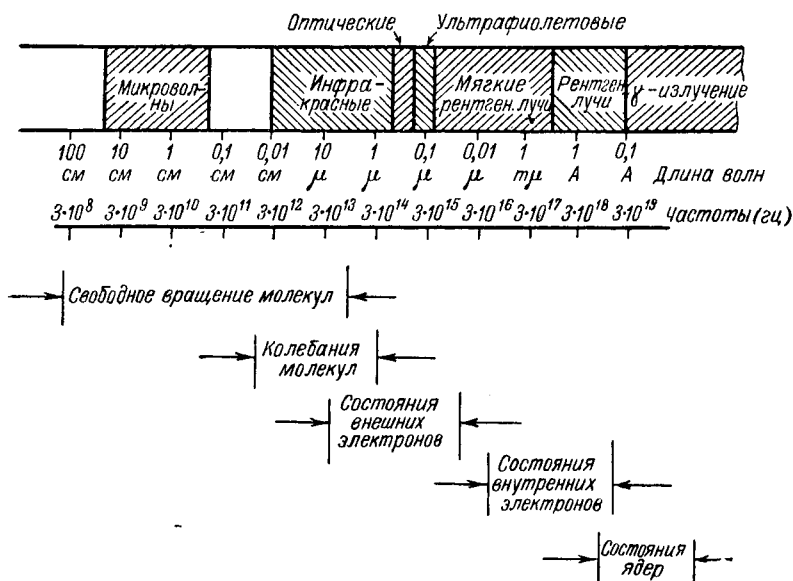


Рис. 4. Энергетические состояния частиц в различных веществах [Л. 85].

ного вещества. Нарушение состава в том и другом случае принято называть дефектами строения вещества. Нарушение правильности строения кристаллов и возможность изменения этих нарушений надо считать таким же неотъемлемым свойством реальных кристаллов, как и правильность их построения из атомов.

Представлению о порядке в мире атомов отвечает кристаллическая решетка со строго периодичным электростатическим полем. Известно, что наиболее высоким порядком как дальнего, так и ближнего расположения частиц отличаются индивидуальные химические соединения, когда они находятся в твердом кристаллическом состоянии. В случае твердых растворов кристаллических веществ, стеклообразного и жидкого состояний можно говорить лишь о той или иной степени ближнего и дальнего порядка расположения частиц.

В технике находят широкое применение материалы с упорядоченным и неупорядоченным строением, и трудно отдать предпочтение тем или иным в отношении практической значимости.

Дефекты строения вещества, от которых зависят особые физические свойства материалов, служат для получения в технике самых различных материалов и приборов. Сюда относится люминесцентная техника, использующая кристаллофосфоры для осветительных целей, экранов телевизионных трубок, оптических преобразователей, светящихся красок и др. Полупроводники с многочисленными приборами на их основе создаются путем введения примесей, обуславливающих те или иные дефекты решетки.

Синтез новых неорганических радиоматериалов, в том числе синтез ферритов, сегнетоэлектриков, пьезоэлектриков в настоящее время осуществляется главным образом путем регулирования дефектов. Все упомянутые материалы представляют собой твердые растворы, иногда с ничтожно малым, а иногда со значительным содержанием второго компонента.

Согласно Волькенштейну [Л. 31], к дефектам твердого тела относятся любые нарушения периодичности электростатического поля кристаллической решетки — нарушение стехиометрического состава, наличие посторонних примесей, механические напряжения, трещины, поры и т. д.

Рис. 5. Тепловые дефекты в кристаллической решетке: *а* — дефекты по Френкелю; *б* — дефекты по Шоттки

- Зейтц [Л. 44] рассматривает шесть основных типов дефектов:
- А. Пустые узлы в решетке и ионы в междуузлиях.
 - Б. Посторонние ионы в узлах решетки или в междуузлиях.
 - В. Электроны и дырки.
 - Г. Экситоны.
 - Д. Дислокации.
 - Е. Фононы.

По своей природе перечисленные дефекты могут быть или «тепловыми» или «биографическими» [Л. 31].

На рис. 5 приведены схемы дефектов типа А по Френкелю и Шоттки. Авторы теории этих дефектов решили термодинамическую задачу о так называемых «ошибках расположения атомов», нашли выражение их зависимости от температуры, определили энергию, необходимую для образования дефектов. Теория Френкеля и Шоттки объяснила механизм таких важных для современной техники процессов, как диффузия в твердом теле и электролитическая проводимость.

Число пустых узлов в решетке по Френкелю определяется формулой

$$n = \sqrt{NN'} e^{-\frac{w}{2kT}}$$

где N — общее число атомов;

N' — общее число возможных междуузлий;

w — работа, необходимая для перехода атома из положения в узле в междуузлие.

Вопрос о том, какой тип дефектов, Френкеля или Шоттки, фактически наблюдается в том или ином веществе, решается в зависимости от кристаллохимических особенностей вещества, в частности в зависимости от соотношения радиусов взаимодействующих ионов.

Тепловые дефекты имеют место как в чистых стехиометрических кристаллах, так и в нестехиометрических, поскольку всегда наблюдаются хаотические перемещения ионов, пустых узлов и их ассоциаций под воздействием тепловой энергии. Энергия образования тепловых дефектов тем меньше, чем ниже зарядность ионов, так как в этом случае резко уменьшаются кулоновские силы взаимодействия, противостоящие тепловой диффузии. Точная оценка величины энергии образования и передвижения дефекта весьма затруднительна даже в случае самых простых щелочно-галлоидных кристаллов. Теоретические расчеты показывают, что энергия образования дефекта для щелочно-галлоидных солей меньше энергии решетки вследствие поляризации окружающих ионов, причем она тем меньше, чем больше диэлектрическая проницаемость кристалла. В свою очередь энергия перемещения дефекта резко зависит от энергии отталкивания электронных оболочек ионов.

Дефекты типа А не связаны с нарушением стехиометрического состава вещества. Наоборот, дефекты типа Б обязательно предполагают нарушение стехиометрического состава, причем собственные, но избыточные катионы или анионы в решетке также рассматриваются в качестве посторонних, поскольку и они нарушают стехиометрический состав.

Когда посторонние ионы находятся в узлах решетки, мы констатируем простой раствор замещения, а когда они находятся в узлах и в междуузлиях, — раствор замещения с добавлением («внедрение»); наконец, когда узлы частично заняты посторонними ионами, а частично остаются вакантными, — будет иметь место раствор замещения с вычитанием.

Твердые растворы внедрения и вычитания реализуются только при разной валентности (гетеровалентности) взаимодействующих ионов, тогда как растворы замещения, в силу эффекта компенсации зарядов ионами разного сорта, могут быть как с одинаковой, так и с разной зарядностью ионов.

В табл. 1 приведена классификация твердых растворов ионных кристаллов. Из таблицы видно, что условия образования

Соотношение зарядностей ионов при образовании твердых растворов нормального замещения, замещения с добавлением и вычитанием [Л. 9]

Тип твердого раствора	Соотношение зарядностей ионов	Особенности твердого раствора	Типовые системы	
			основа	примесь
Нормальное замещение	Z_i^{\pm} примеси = Z_i^{\pm} основы	Изовалентное замещение	TiO ₂ — ZrO ₂	
	$\sum Z_i^{\pm}$ примеси = $\sum Z_i^{\pm}$ основы	Гетеровалентное замещение	CaTiSiO ₅ — YAlSiO ₅	
Замещение с добавлением	Z_i^{\pm} примеси < Z_i^{\pm} основы	Добавление в катионной части решетки	MgCl ₂ (AX)	LiCl (A ₂ Y)
	Z_i^{\pm} примеси > Z_i^{\pm} основы	Добавление в анионной части решетки	CaF ₂ (BY)	YF ₃ (BX ₂)
Замещение с вычитанием	Z_i^{\pm} примеси > Z_i^{\pm} основы	Вычитание в катионной части решетки	а) NaCl б) SrTiO ₃ (A ₂ Y)	а) CaCl ₂ б) Bi _{1/2} TiO ₃ (AX)
	Z_i^{\pm} примеси < Z_i^{\pm} основы	Вычитание в анионной части решетки	а) CeO ₂ б) ZrO ₂ Na ₂ Cl ₂	а) La ₂ O ₃ б) CaO Na ₂ S

Примечание. Системы, заключенные в скобки (в крайнем столбце справа), являются гипотетическими; Z — относительная зарядность.

твердых растворов добавления и вычитания с точки зрения соотношения зарядности ионов примеси и основы — обратные.

Несоответствие размеров ионов основы и примеси вызывает упругие напряжения в кристаллической решетке и ограничивает смешимость компонентов. Однако если содержание примеси мало, то даже при низкой температуре можно фиксировать наличие твердого раствора компонентов с резко различными ионными радиусами. В табл. 2 приведен ряд примеров подобного изоморфизма.

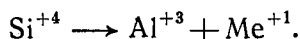
Таблица 2

Твердые растворы с ионами резко различных размеров
(концентрация $< 0,1 \%$) [Л. 9]

№ пп.	Основа	Примесь	Соотношение ионных радиусов $\frac{\Delta R}{R \text{ основы}} \cdot \%$	Метод исследования
1	NaCl (0,98)	Tl ⁺¹ (1,49)	52	Люминесценция (по Джуляю)
2	NaCl (0,98)	Pb ⁺² (1,26)	28,5	Радиография (по Хану)
3	Al ₂ O ₃ (0,57)	Eu ⁺³ (0,97)	70	Люминесценция (по Никольсу)
4	SnO ₂ (0,67)	Eu ⁺³ (0,97)	45	Люминесценция (по Трофимову)

Примечание. В скобках указаны значения ионного радиуса катиона.

Если кристалл является твердым раствором замещения с добавлением или вычитанием, то он характеризуется не только повышенной ионной подвижностью, но и наличием асимметричных групп. Так, например, в щелочно-галоидных кристаллах такие группы создаются за счет примесных двухвалентных положительных ионов и катионных вакансий, а в алюмосиликатах — за счет изоморфного замещения:



Во всех системах, приведенных в табл. 1, зарядность ионов до образования твердого раствора и после него остается без изменения. В таком случае электронная электропроводность вещества практически не увеличивается, а ионная составляющая электропроводности и диэлектрические потери могут возрасти, особенно в случае растворов вычитания за счет релаксационных явлений.

Иначе обстоит дело, когда мы рассматриваем твердые растворы с поливалентными катионами, которые изменяют свою зарядность при взаимодействии с партнерами, или когда в химическое соединение вводятся избыточные атомы. При избытке атомов неметалла против стехиометрического соотношения заряд катионов из условия электронейтральности решетки может частично повыситься, а при избытке атомов металла частично снизиться. В том или другом случае налицо окислительно-восстановительные процессы.

В табл. 3 приведены соответствующие схемы. Эта таблица иллюстрирует, что электроны и дырки рассматриваются во взаимодействии, причем дырка служит вакансией для электрона.

Таблица 3

Полупроводники с электронной и дырочной электропроводностью

Избыток атомов металла — электронные полупроводники	Избыток атомов неметалла — дырочные полупроводники
а) $ZnO \{ Zn^0 \rightarrow Zn^{+2} + 2\bar{e}$	а) $FeS \{ (Fe^{+2}, Fe^{+3}) S$
б) $NaCl \{ Na^0 \rightarrow Na^{+1} + \bar{e}$	б) $NaCl \{ Na^{+1} (Cl^{-1}, Cl^0)$
в) $TiO_2 \{ Ti^{+3} \rightarrow Ti^{+4} + \bar{e}$	в) $NiO \{ (Ni^{+2}, Ni^{+3}) O$

Образование твердых растворов, сопровождающееся изменением зарядности взаимодействующих ионов, резко увеличивает электронную электропроводность системы. Соотношение валентностей примеси и основы при электронной и дырочной электропроводности для различных веществ, отличающихся атомными и ионными решетками, приведено в табл. 4.

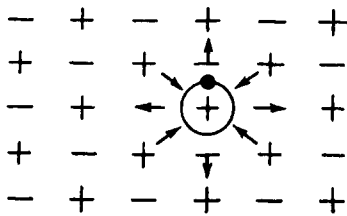


Рис. 6. Переход электрона в полярное состояние [Л. 44]

Сквозная электронная проводимость диэлектрика или полупроводника возникает, когда электрон и дырка, оставшаяся после него, потеряли друг с другом связь.

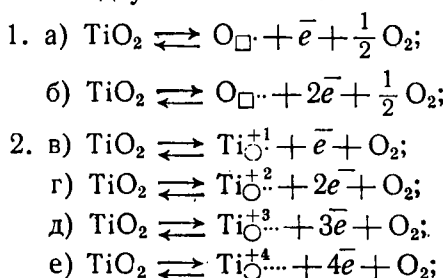
При малых значениях энергии возбуждения электрон и дырка остаются в сообществе, образуя систему, до некоторой степени подобную атому водорода. Эта система получила название экситона.

Свободный электрон, перемещающийся в ионной решетке, в действительности не является вполне свободным; он поляризует окружающие ионы, и подвижность его оказывается меньше подвижности электрона вне потенциальной ямы. Рис. 6 дает наглядную схему образования полярона.

Особую актуальность для объяснения многих свойств электрокерамики приобретает вопрос о *F*-центрах, т. е. центрах окраски

кристаллического вещества. Простейшим примером центра окраски может служить электрон, захваченный вакантным узлом решетки, в котором недостает отрицательного иона. Цвет минерального сырья и электрокерамики служит косвенным указанием о содержащихся в них примесях или о режиме обжига. Помимо основной полосы поглощения электромагнитных колебаний в далекой ультрафиолетовой области, обусловленной особенностями вещества стехиометрического состава, в таких минералах, как дымчатый кварц, сильвин, полевоы шпат, рутил, возникают дополнительные полосы поглощения видимого света за счет *F*-центров или за счет электронов на уровнях прилипания; в результате возникает изменчивость окраски минерального сырья и электрокерамики.

Грюневальд [Л. 35] дает следующие схемы образования «дефектных электронов» в двуокиси титана:



здесь: \square — пустой узел; O — ион в междуузлии; \bar{e} — электрон.

Грюневальд считает, что из приведенных шести реакций только две первых полностью согласуются со взглядами Шоттки — Поля об условиях образования *F*-центров: дефектный электрон занимает вакансию аниона, а ионы титана находятся на своих местах (в отличие от реакций группы 2).

Мотт и Герни приводят два способа интерпретации *F*-центра (рис. 7). На рис. 7, а показано, как катион, смежный с вакансией аниона, в какой-то момент времени понижает свою валентность, в предельном случае образуя атом металла.

На рис. 7, б дана кинетическая картина *F*-центра, которая подчеркивает, что электрон связан со всеми катионами, смежными с данным вакантным узлом решетки. В первом случае интерпретация *F*-центра дана с химической точки зрения, а во втором случае — с квантово-механической. Положения максимумов полос

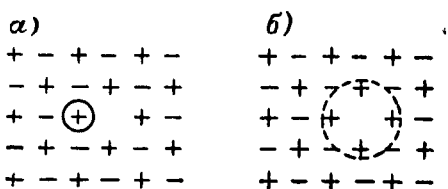


Рис. 7. Два способа описания *F*-центра [Л. 64]: а — атом щелочного металла занимает узел решетки, смежный с вакантным узлом, в котором недостает отрицательного иона; б — электрон связан с шестью ионами металла, смежными с данным вакантным узлом решетки

Соотношение валентностей атомов и зарядностей ионов для твердых

Тип решетки	Характер электропроводности	Соотношение валентностей атомов или зарядностей ионов
Атомные решетки (замещение Ge или Si трехвалентными и пентавалентными элементами)	Электронная	Z^0 примеси $>$ Z^0 основы
	Дырочная	Z^0 примеси $<$ Z^0 основы
Ионные решетки	Электронная	Z_i^\pm примеси $<$ Z_i^\pm основы
	Дырочная	Z_i^\pm примеси $>$ Z_i^\pm основы
	—	$\sum Z_i^\pm$ примеси = $\sum Z_i^\pm$ основы

Примечание. $A_{важ}$ и $K_{важ}$ — анионная и катионная вакансии; e^- — электрон, локализованный близ дефектного узла; в квадратных скобках — ион

растворов с электронной или дырочной электропроводностью [Л. 9]

Локализация дефектов	Типовые системы		Примечание	
	основа	примесь		
В узлах решетки	Si ⁴ Ge ⁴	{ P ⁵ As ⁵	Простейший вид дефекта — примесь одного сорта	
	Si ⁴ Ge ⁴	{ In ³ B ³		
В междуузлиях: $Zn_{1-x}^{+2} [Zn^{+2}]_x \bar{e}_{2x} O^{-2}$	Zn ⁺² O	Zn ⁰		
В катионной и анионной частях: $Ti_{1-2x}^{+4} Ti_{2x}^{+3} (A_{важ})_x O_{2-x}^{-2} =$ $= (Ti_{1-0,25x}^{+4} \bar{e}_x) (A_{важ})_x O_{2-x}^{-2}$	Ti ⁺⁴ O ₂	Ti ⁺³		
В анионной части решетки: $Ag^{+1} Br_{1-x}^{-1} S_{x/2}^{-2} (A_{важ})_{x/2} =$ $= Ag^{+1} Br_{1-x}^{-1} (S_{x/2}^{-1} \bar{e}_{x/2}) (A_{важ})_{x/2}$	AgBr ⁻¹	S ⁻²		
В катионной части решетки: $Cu_{2-2x}^{+1} Cu_x^{+2} (K_{важ})_x O^{-2}$ $Ni_{1-3x}^{+2} Ni_{2x}^{+3} (K_{важ})_x O^{-2}$	Cu ₂ ⁺¹ O Ni ⁺² O	Cu ⁺² Ni ⁺³		
В катионной и анионной частях: $Na_{1-x}^{+1} (K_{важ})_x Cl_{1-x}^{-1} (A_{важ})_x Cl_y^0$ $y \leq x$	NaCl ⁻¹	Cl ⁰		
$Ni_{1-2x}^{+2} Li_x^{+1} Ni_x^{+3} O^{-2}$	Ni ⁺² O	(Ni ⁺³ Li ⁺¹)		Сложные случаи — комбинации дефектов

электрон, локализованный близ дефектного узла; в квадратных скобках — ион

поглощения, а также принятые обозначения этих полос для КС1 приведены в табл. 5 [Л. 61].

Таблица 5

Типы центров захвата в щелочно-галогидных кристаллах и положения максимумов полос поглощения [Л. 61]

Электронные центры захвата			Дырочные центры захвата		
Обозначение центра захвата	Положение максимума поглощения μ	Условное обозначение	Обозначение центра захвата	Положение максимума поглощения μ	Условное обозначение
F	0,555		V_1	0,355	
F'	0,800		V_2	0,230	
R_1	0,675		V_3	0,212	
R_2	0,730		V_4	0,254	
M	0,825		H	0,340	

— анионная вакансия; — катионная вакансия; ● — электрон; ○ — дырка.

Дефектами типа Д по классификации Зейтца — дислокациями — называются такие нарушения периодичности электростатического поля кристалла, которые характеризуются наличием в нем границ раздела. Сюда относятся различные искажения кристалла, линейные и винтовые, возникающие в процессе его роста. Локальные искажения в узлах, занятых посторонними ионами, когда размеры последних заметно отличаются от размеров ионов основного вещества, мозаичная структура кристалла, границы раздела между зернами поликристалла, наконец, микроскопические трещины по Сmealю или Гриффису — примыкают к этой группе дефектов.

На рис. 8 приведены схемы дислокаций и других локальных поверхностных состояний.

Академик Тамм впервые высказал мысль, что потенциальный барьер для электрона на границе, где обрывается периодическое поле, должен быть ниже, чем для электрона внутри кристалла. Чтобы оценить эту разницу, достаточно сопоставить значения константы Маделунга в формуле для энергии электрона ($\frac{e^2}{r_0} M$).

В первом случае эта константа для решетки с октаэдрической координацией равна 1,681, во втором случае она, как известно, больше 1,747 [Л. 64].

Необходимо особо отметить роль дислокаций в связи с их взаимодействием с другими дефектами. В зонах дислокаций в первую очередь возникают дефекты Френкеля и Шоттки; там же закрепляются и посторонние атомы. В нашей и зарубежной

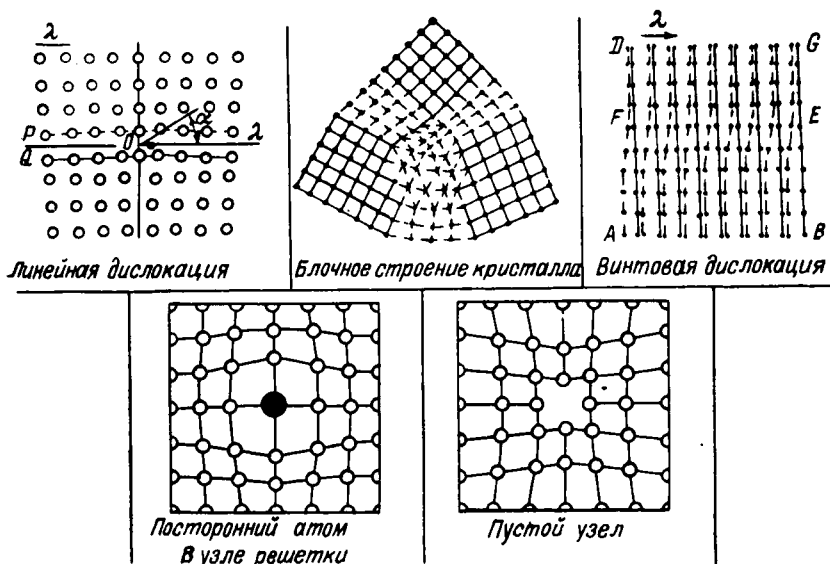
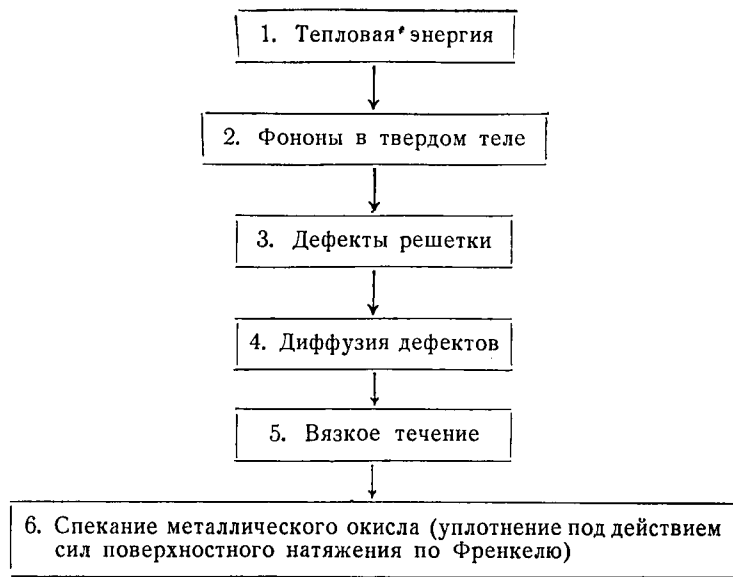


Рис. 8. Дислокации и другие нарушения порядка расположения частиц в решетке [Л. 44, 78]

технической литературе дефектам-дислокациям уделяется много внимания, главным образом в связи с задачами металловедения (для обоснования пластичности металлов, их механической прочности, условий кристаллизации).

Последний из рассматриваемых Зейтцем видов дефектов — фононы. Фонон — это элементарный квант упругих акустических колебаний решетки вне поляризационной (электромагнитной) ветви. Фононы в неметаллах служат одним из источников тех дефектов, о которых шла речь выше, — электронов, дырок, свободных узлов. Понятие о фононах необходимо для объяснения теплопроводности твердых тел, в частности когда они не обладают электронной проводимостью.

Фононы определяют вместе с тем многие производственные процессы, например процесс спекания керамики. В данном случае надо иметь в виду такую последовательность явлений:



Фононы возникают в твердом теле не только под воздействием тепловой энергии, но и при мощных механических колебаниях ультразвуковой частоты. Для получения таких колебаний служат генераторы ультразвука с магнитострикционными или пьезоэлектрическими преобразователями. Ультразвук применяется во многих технологических процессах оформления керамических деталей: при литье и прессовании, когда требуется удалить воздух из массы или повысить плотность укладки частиц; при пайке ультразвуковыми паяльниками с целью экономии дефицитного серебра; при очистке всевозможных деталей и прежде всего конденсаторов от загрязнений; при обработке деталей в обожженном состоянии. Не исключено, что в будущем удастся снизить и температуру спекания радиокерамики, подвергая изделия в процессе обжига ультразвуковым колебаниям.

Вид дефектов, наблюдающихся в том или ином кристалле, а также их количество в единице объема теснейшим образом связаны с кристаллохимическими особенностями вещества — пространственным распределением ионов в решетке, шириной запрещенной зоны, энергией активации примесей.

Классификация кристаллических фаз

Тип кристаллической фазы	Характер упаковки ионов, особенности химической связи	Наименование минерала
I. Кристаллы — диэлектрики с малым коэффициентом преломления	Рыхлая структура (несоответствие условию плотнейшей упаковки, большие анионные числа при малой зарядности катионов)	Кордиерит Берилл Альбит
	Плотная упаковка, высокая энергия перехода катиона в состояние другой зарядности	Волластонит Клиноэнстатит Муллит
II. Кристаллы — диэлектрики с промежуточным и высоким коэффициентом преломления		Периклаз Шпинель Корунд
III. Кристаллы — сегнетоэлектрики	Доменная структура	Рутил — Тип вюрцита
		Тип перовскита То же Тип пироклора

электротехнической керамики [Л. 8]

Химическая формула	Характер электропроводности	Показатель преломления	tg δ при радиочастотах	Удельное объемное сопротивление Ом·см
			t=20° C	
$2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{BeO} \cdot 6\text{SiO}_2$ $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	Заметная ионная электропроводность (собственная или примесная)	1,537	До 0,01	10 ¹⁵ —10 ¹⁶
		1,56		
		1,531		
CaSiO_3 MgSiO_3 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	Заметная или высокая электронная электропроводность	1,631	≤ 0,0005	~ 10 ¹⁸
		1,655		
		1,648		
MgO MgAl_2O_4 Al_2O_3	Заметная или высокая электронная электропроводность	1,736	≤ 0,0003	~ 10 ¹⁸
		1,718		
		1,768		
TiO_2 Nb_2O_5 ZnO	Заметная или высокая электронная электропроводность	2,616	Резко зависит от примесей	10 ⁸ —10 ¹⁴
		2,80		
		2,004		
BaTiO_3 KTaO_3 $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$	Электронная электропроводность	2,40	≥ 0,01	10 ¹³ —10 ¹⁴
		—		
		—		

Таблица 6

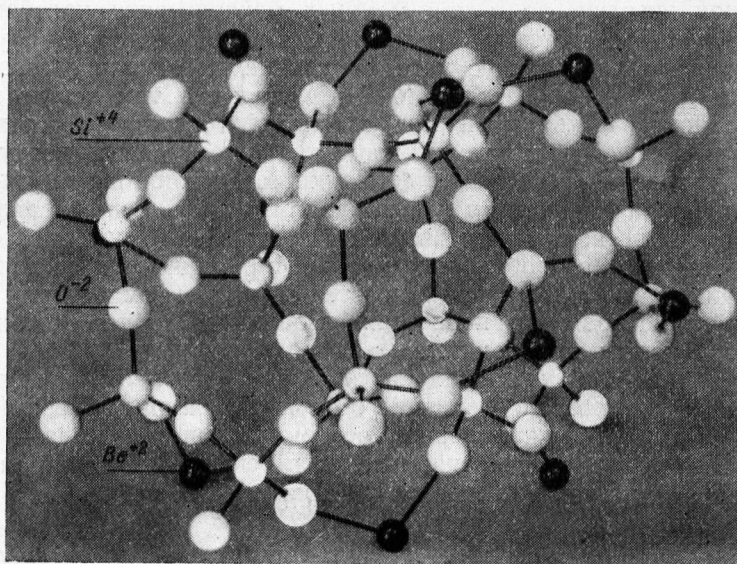


Рис. 9. Точечная модель элемента ячейки берилла

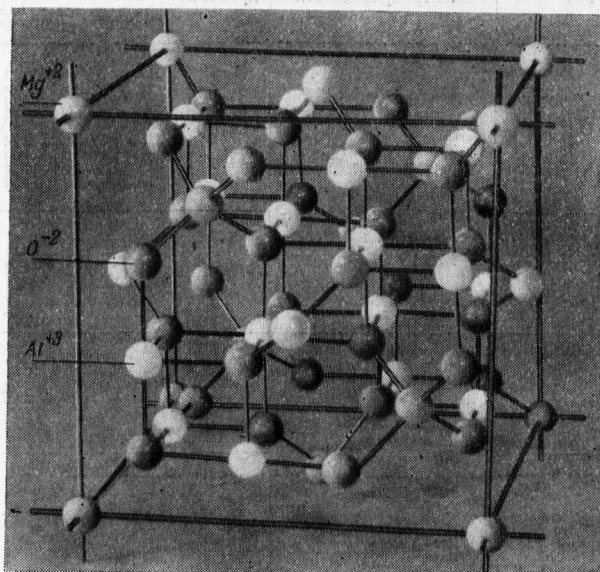


Рис. 10. Точечная модель элементарной ячейки шпинели

К кристаллическим фазам с крупными полостями в решетке, содержащим в ряде случаев катионы низшей валентности, относятся кордиерит, берилл (рис. 9), полевые шпаты, например альбит $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$. Эти диэлектрики отличаются заметной ионной электропроводностью, причем носителями являются собственные или примесные ионы.

Другую группу ионных кристаллов представляют собой волластонит, клиноэнстатит, муллит, благородная шпинель, периклаз — с одной стороны, и рутил, перовскит, ильменит, пироклор, — с другой. Эти диэлектрики характеризуются плотной структурой (рис. 10 и 11) и тем более заметной электронной электропроводностью, чем выше зарядность катиона, чем ниже энергия перехода катиона в состояние другой зарядности.

В табл. 6 приведена классификация кристаллических фаз радиотехнической керамики.

§ 2. Процессы поляризации

Зависимость электрических свойств электроизоляционной керамики от структуры и химического состава мы устанавливаем, прежде всего, на основании значений диэлектрической проницаемости ϵ и $\text{tg } \delta$ материала. Удельное объемное сопротивление достаточно определенно характеризует качество керамики лишь при высоких температурах, а электрическая прочность зависит в первую очередь от макроскопических дефектов — степени плотности черепка, отсутствия в нем закрытых пор.

Эквивалентной схемой диэлектрика, в котором происходит поляризация разного вида, служит ряд включенных параллельно к источнику напряжения конденсаторов, как это показано на рис. 12. Схема предусматривает всевозможные виды поляризации в веществе. Каждый конденсатор отвечает определенному

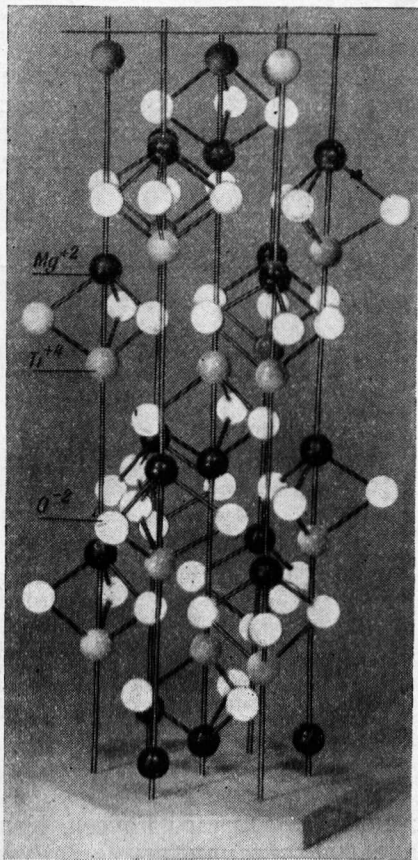


Рис. 11. Точечная модель элементарной ячейки ильменита

механизму зарядного тока и отличается величиной своей емкости. Очевидно, что заряды на обкладках, обусловленные электрическим полем и электронно-деформационной поляризацией (емкости C_0 и $C_{эл-деф}$), обязательны при любом диэлектрике. Остальные виды поляризации в диэлектрике (емкости $C_{и-деф} — C_{вн}$) могут быть, а могут и не быть — в зависимости от особенностей диэлектрика.

Конденсатор C_0 соответствует собственному полю электродов, заряд которых можно определить, если в пространстве между пластинами нет диэлектрика (вакуум), причем плотность этого заряда определяет напряженность поля и в диэлектрике, как это

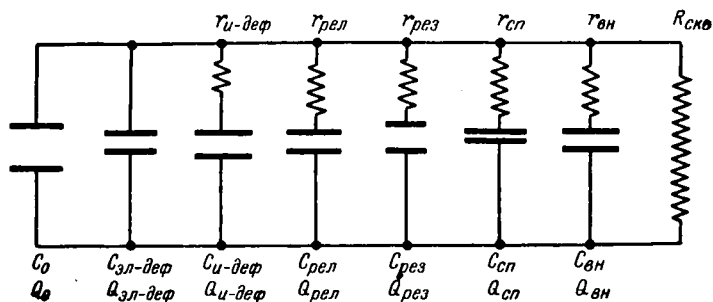


Рис. 12. Эквивалентная схема поляризованного диэлектрика сложного состава [Л. 7]

$C_0, C_{эл-деф}, C_{и-деф}, C_{рел}, C_{рез}, C_{сп}, C_{вн}$ — соответственно емкость электродов в вакууме, емкость при электронно-деформационной, ионно-деформационной, релаксационной поляризациях, при резонансе, спонтанной, внутрислойной поляризациях; Q, r — заряд и сопротивление, эквивалентное потерям при соответствующих поляризациях; $R_{скв}$ — сопротивление сквозному току

следует из теоремы Гаусса. Конденсаторы $C_{и-деф} — C_{вн}$, отвечающие поляризации вещества, находящегося между пластинами, включены последовательно с омическими сопротивлениями, так как поляризация всегда связана с тепловыделением. Все конденсаторы шунтированы омическим сопротивлением $R_{скв}$, которое определяет сквозной ток от одного электрода к другому (ток утечки).

Включение в цепь конденсаторов и сопротивлений происходит в разные времена и с разной длительностью. Деформационные виды поляризации следуют за электрическим полем конденсатора C_0 . Релаксационная и внутрислойная поляризации требуют для своего развития определенного времени. Естественно, что замедленные виды поляризации особенно заметны при постоянном напряжении и могут не обнаруживаться при высоких частотах.

Диэлектрическая проницаемость

Мерой поляризации вещества служит диэлектрическая проницаемость, которая может быть найдена из следующих зависимостей:

$$\begin{aligned}\sigma &= \frac{Q}{S} = \sigma_0 + \sigma_n = \frac{\epsilon_0 U}{4\pi d} + I = \frac{\epsilon_0}{4\pi} E + I; \\ D &= 4\pi\sigma = \epsilon E = \epsilon_0 E + 4\pi I = \epsilon_0 E + 4\pi\chi E; \\ I &= \sigma_n = \chi E = \sum n_\theta m_\theta + \sum n_u m_u + \dots = \\ &= \sum n_\theta q_\theta \delta_\theta + \sum n_u q_u \delta_u + \dots\end{aligned}$$

С другой стороны, поляризация может быть выражена через поляризуемость и поле, действующее на частицу:

$$I = \sum n_\theta \alpha_\theta E' + \sum n_u \alpha_u E' + \dots;$$

при этом

$$m = q\delta = \alpha E'; \quad \chi = \sum n_\theta \alpha_\theta \frac{E'}{E} + \sum n_u \alpha_u \frac{E'}{E} + \dots = \chi_\theta + \chi_u + \dots;$$

тогда

$$\begin{aligned}\epsilon &= 1 + 4\pi\chi = 1 + 4\pi \left[\sum n_\theta \alpha_\theta \frac{E'}{E} + \sum n_u \alpha_u \frac{E'}{E} + \dots \right] = \\ &= 1 + \frac{4\pi}{E} \left[\sum n_\theta q_\theta \delta_\theta + \sum n_u q_u \delta_u + \dots \right];\end{aligned}$$

здесь σ , σ_0 , σ_n — соответственно поверхностные плотности зарядов на электродах, отвечающие полному смещению (D), электрическому полю (вакууму) и поляризации диэлектрика;

I — интенсивность поляризации;

n_θ , n_u — соответственное число частиц при электронно- и ионно-деформационной поляризации;

m_θ , m_u — соответственные дипольные моменты при электронной и ионной поляризации;

δ_θ , δ_u — плечо диполя при электронной и ионной поляризации;

q_θ , q_u — заряды при электронной и ионной поляризации;

E , E' — соответственно среднее и действующее поле;

ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума;

ϵ — диэлектрическая проницаемость материала;

χ , χ_θ , χ_u — соответственно эффективная диэлектрическая восприимчивость, диэлектрическая восприимчивость при электронной и ионной поляризации.

Наличие, помимо деформационных видов поляризации, других ее механизмов (релаксационной, спонтанной, внутрислойной) в выражениях для поляризации и диэлектрической проницаемости отражено многоточием.

Выражения для диэлектрической проницаемости через действующее поле позволяют объяснить высокие значения ϵ рутиловой, перовскитовой и других видов керамики. Действующее поле складывается из среднего макроскопического поля и поля, обусловленного действием поляризованных частиц диэлектрика

на рассматриваемую частицу. Таким образом, величина действующего поля непосредственно зависит от кристаллохимических особенностей вещества, поляризуемости и поляризующего действия ионов. Так, например, для решетки, схематически изображенной на рис. 13, наведенные электрические моменты создают поле, направленное по внешнему полю, если в окружении данного иона A превалируют ионы B ; наоборот, если превалируют ионы C , то добавочное внутреннее поле обратно по направлению внешнему.

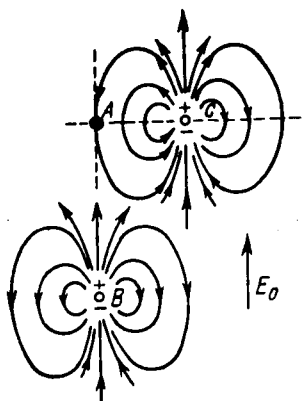


Рис. 13. Условия возникновения добавочного поля E'' [Л. 71]

В том и другом случаях действующее поле будет больше, чем среднее: рассматриваемая частица не может действовать сама на себя, а следовательно, из общего реактивного поля должно быть вычтено поле данной частицы.

Имея в виду самые различные виды радиокерамики, можно выделить следующие наиболее важные механизмы поляризации:

1. Деформационная поляризация, которая обусловливается непосредственным воздействием электрического поля на частицы вещества (независимо от тепловой энергии) и складывается из электронно-деформационной и ионно-деформационной.
2. Релаксационная поляризация, которая, в зависимости от физико-химических особенностей вещества, может быть ионно-релаксационной или, при наличии «дефектных» электронов или дырок, — электронно-релаксационной.
3. Поляризация при резонансе, которая, в зависимости от физико-химических особенностей вещества, может относиться к собственной частоте ионов (при очень высоких частотах) или к характеристической частоте дефектных электронов (при более низких частотах).*
4. Спонтанная (самопроизвольная) поляризация.

Релаксационная поляризация возникает за счет ориентации, ослабления** электрическим полем хаотического теплового движения ионов, а также, при определенных условиях, за счет ориентации возбужденных тепловой энергией избыточных, так называемых «дефектных» электронов. В первом случае имеет место

* В последнем случае (для дефектных электронов) обнаружены феноменологические закономерности, но вопросы механизма поляризации детально не разработаны.

** relaxatio — ослабление.

ионно-релаксационная поляризация, во втором — электронно-релаксационная.

После снятия электрического поля ориентация зарядов постепенно ослабевает. Математически такой процесс выражают формулой, передающей зависимость тока от времени при разряде:

$$i_x = i_0 e^{-\frac{\tau_x}{\tau}},$$

где τ — постоянная времени (время релаксации);

τ_x — время, прошедшее после снятия поля;

i_0 — начальный ток, отвечающий релаксационной поляризации.

Таким образом, время релаксации — промежуток времени, в течение которого система из неравновесного состояния переходит в равновесие.

Время релаксации, энергия активации и собственная частота колебаний релаксирующей частицы связаны следующим соотношением:

$$\tau = \frac{1}{\omega} = \frac{1}{2\nu} e^{\frac{U}{kT}}, \quad \ln \omega = A - \frac{U}{kT},$$

где ν — собственная частота колебаний;

U — энергия активации;

k — постоянная Больцмана;

T — абсолютная температура;

ω — частота, отвечающая времени релаксации;

$A = \ln 2\nu$.

Ионно-релаксационная поляризация характерна для диэлектриков с низким показателем преломления и рыхлой структурой — алюмосиликатных, борных стекол, ряда минералов, таких, как берилл, кордиерит. Эта поляризация заметно выражена в изоляторном фарфоре, пирофиллите.

Ион, перебрасываемый из одного положения равновесия в другое, создает дипольный момент m , равный qd . Поэтому электрический момент единицы объема составляет:

$$I = \Delta n q d = \frac{n_0 q^2 d^2}{12 kT} E';$$

отсюда следует, что эквивалентная поляризуемость равна:

$$\alpha = \frac{I}{n_0 E'} = \frac{q^2 d^2}{12 kT},$$

где n_0 — общее число слабосвязанных ионов в единице объема диэлектрика;

Δn — избыточное число ионов в единице объема, ориентирующихся по полю и занимающих выгодное положение равновесия (число ионов, создающих асимметрию в распределении зарядов).

Следует отметить, что для большинства керамических материалов с ионно-релаксационной поляризацией максимума ϵ в ее температурной зависимости до сих пор экспериментально не обнаружено (рис. 14). Это можно объяснять тем, что для многих видов радиокерамики количество ионов, участвующих в релаксационной поляризации, непрерывно возрастает с температурой. Кроме того, ввиду значительной энергии активации ионов, входящих в решетку радиокерамики, максимум ϵ возможен лишь при высоких температурах, когда электропроводность материала резко возрастает [Л. 20].

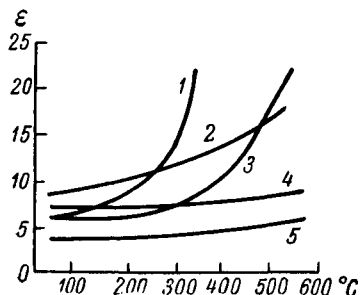


Рис. 14а. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости некоторых видов установочной керамики при $f = 10^5$ гц [Л. 54]

1 — высоковольтный фарфор; 2 — цирконовый фарфор; 3 и 4 — стеатиты; 5 — плавненный кварц

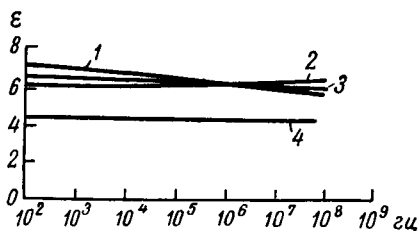


Рис. 14б. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости некоторых видов установочной керамики; $t = 25^\circ \text{C}$ [Л. 54]

1 и 2 — стеатиты; 3 — высоковольтный фарфор; 4 — плавненный кварц

Электронно-релаксационная поляризация характерна главным образом для диэлектриков с высоким показателем преломления, плотной структурой, большим внутренним полем и электронной электропроводностью: двуокиси титана, загрязненной примесями Nb^{5+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} ; двуокиси титана с анионными вакансиями и примесью ионов Ti^{3+} ; ряда соединений на основе окислов металлов переменной валентности — титана, ниобия, висмута. На рис. 15а и 15б приведены температурные зависимости диэлектрической проницаемости подобных материалов. *

Обращает на себя внимание исключительно высокое значение диэлектрической проницаемости, которое может иметь место при электронно-релаксационной поляризации, а также наличие максимума в температурной зависимости ϵ даже при отрицательных температурах. Диэлектрическая проницаемость титано-содержащей керамики с электронно-релаксационной поляризацией, в соответствии с теоретическими положениями, уменьшается с возрастанием частоты вплоть до 10^8 — 10^9 гц.

* Для ряда составов стронций-висмут-титанатов согласно [Л. 73] предполагается ионно-релаксационный механизм поляризации.

Первые попытки [Л. 68] расчета времени релаксации при электронно-релаксационной поляризации были основаны на предположении, что электрон, находящийся в области дефекта, последовательно переходит при тепловой диссоциации поляризованного состояния кристалла, вызванного этим электроном, от одного катионного узла к другому, причем поле создает направленность переходов электрона.

В работах, проведенных в последнее время [Л. 57], было показано, что в частотной зависимости $\text{tg } \delta$ двуокиси титана с примесями положение максимума $\text{tg } \delta$ при достаточно высоких температурах перестает зависеть от температуры. Это обстоятельство позволяет считать, что при определенных температурах могут вступить в силу закономерности поляризации при резонансе дефектных электронов. Из экспериментальных данных [Л. 46] можно заключить, что в отдельных случаях такой резонанс имеет место также в веществах с низким показателем преломления и слабым внутренним полем, при условии, что в решетке имеются «избы-

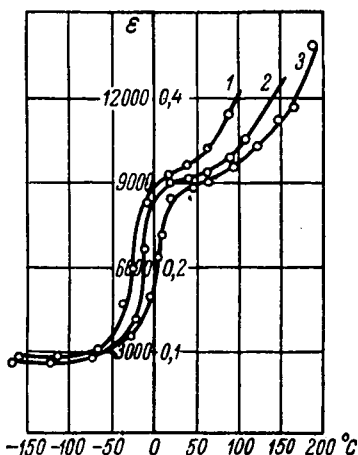


Рис. 15а. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости спектрально чистой двуокиси титана с добавкой 0,25% Nb_2O_5 при различных частотах [Л. 12]

1) 50 Гц; 2) 10^8 Гц; 3) 10^4 Гц

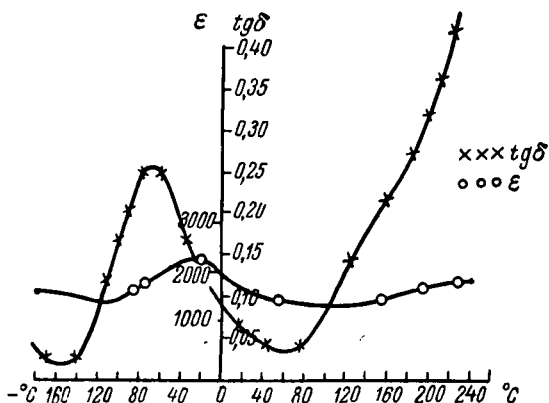


Рис. 15б. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости и $\text{tg } \delta$ стронций-висмут-титаната (структурный класс I, группа «б» по [Л. 73]) при $f=1000$ Гц

точные», слабосвязанные электроны, например в некоторых полевых шпатах; диэлектрическая проницаемость таких веществ

невелика (6—9), но при определенных температурах она с увеличением частоты сперва увеличивается (за счет увеличения амплитуды смещения), а затем резко падает ввиду выключения данного механизма поляризации (рис. 16), как этого требует теория поляризации при резонансе.

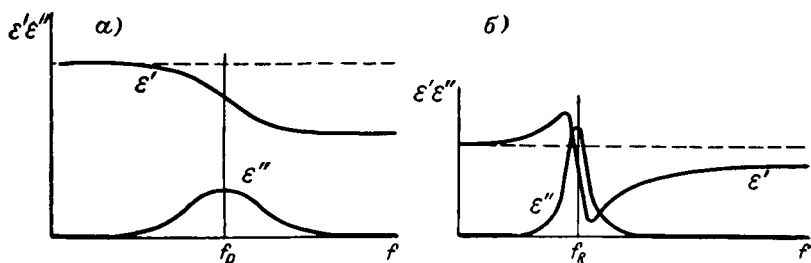


Рис. 16. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости и коэффициента потерь при релаксационной (а) и резонансной (б) поляризациях [Л. 6]

Диэлектрическая проницаемость сегнетокерамики обусловлена не только индуцированными поляризациями, наблюдающимися в линейных диэлектриках, но и спонтанной поляризацией.

Таким образом, для сегнетокерамики

$$\epsilon = 1 + 4\pi \frac{I_{\text{инд}} + I_{\text{сн}}}{E_{\text{ср}}}.$$

Эта особенность сегнетокерамики предопределяет очень высокое значение ее диэлектрической проницаемости, а также наличие максимумов в зависимости ϵ от температуры и напряженности поля (рис. 17 и 18).

Среди керамических сегнетоэлектриков наибольшее техническое значение получил титанат бария, кристаллизующийся в структуре типа перовскита.

На рис. 19 изображена элементарная ячейка титаната бария при температуре выше точки Кюри и два сечения этой ячейки. Как видно из рисунка, размеры иона титана несколько меньше, чем пространство между ионами кислорода в октаэдре; поэтому ион титана имеет некоторую свободу для перемещения внутри октаэдра (упругая сила, возникающая при смещении иона из положения равновесия, мала).

При температуре выше точки Кюри тепловая энергия кристаллической решетки достаточно велика для того, чтобы сделать все шесть возможных равновесных положений равновероятными, и в среднем для всех ячеек может быть принята кубическая модель согласно рис. 19. При температуре ниже точки Кюри тепловая энергия становится уже недостаточной для того, чтобы преодолеть электрические силы взаимодействия между

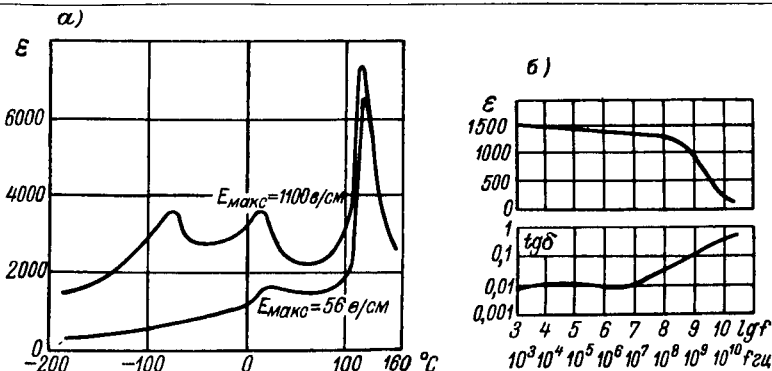


Рис. 17. Диэлектрическая проницаемость титаната бария в зависимости от температуры при различной напряженности поля, $f = 1000 \text{ гц}$ [а по Л. 85] и в зависимости от частоты в слабом поле при $t = 20^{\circ}\text{C}$ [б по Л. 49]

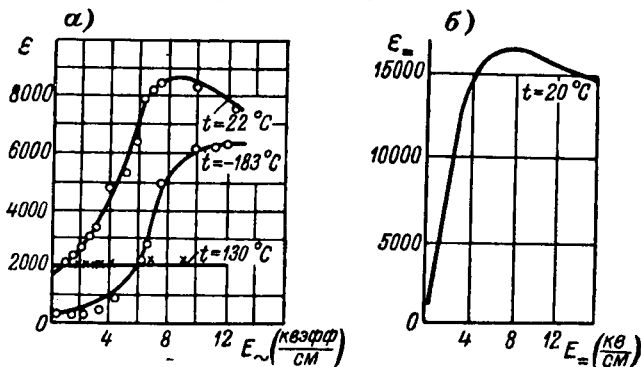


Рис. 18. Зависимость диэлектрической проницаемости поликристаллического титаната бария от напряженности поля при различных температурах [Л. 49]: а — измерения при $f = 50 \text{ гц}$; б — измерения баллистическим методом при постоянном напряжении

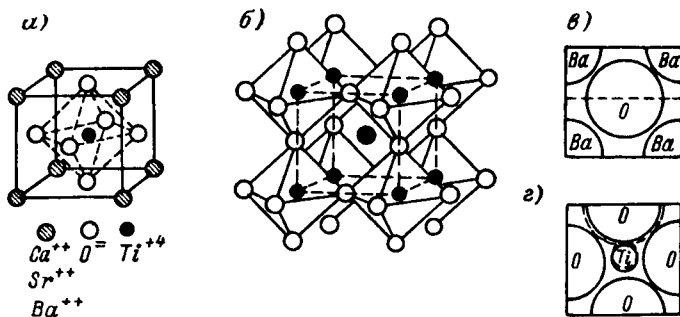


Рис. 19. Модель элементарной ячейки соединений со структурой типа перовскит [Л. 75]: а и б — расположение ионов в ячейке; в — сечение ячейки вдоль одной из граней; г — сечение через центр куба параллельно грани

отдельными ячейками со смещенными ионами титана и кислорода, в материале образуются области самопроизвольной, т. е. не вызванной приложением извне электрического поля, поляризации. Такие области внутри кристалла, в которых самопроизвольная поляризация имеет одно и то же направление, называются доменами.

При смещении элементарная ячейка приобретает дипольный момент

$$m = q_1\delta_1 + q_2\delta_2,$$

где q_1 и q_2 — соответственно заряды ионов титана и кислорода;
 δ_1 — смещение иона титана от центра ячейки;
 δ_2 — смещение иона кислорода.

Так как ион кислорода больше по размерам и более жестко закреплен в решетке, то $\delta_2 \ll \delta_1$, и в первом приближении $m = q_1\delta_1$, причем $\bar{I}_{сн} = \Sigma I_{до.м.}$

Домены поддаются наблюдению с помощью обычного металлографического микроскопа. Домены, ориентированные невыгодно относительно направления внешнего поля, уменьшаются в объеме, а выгодно ориентированные — увеличиваются в объеме. При этом изменяется поляризация кристалла. Рассмотренные зависимости диэлектрической проницаемости сегнетокерамики связаны с взаимодействием отдельных доменов.

Смещение ионов приводит к некоторому искажению формы ячейки. Ось c , вдоль которой происходит смещение, удлиняется, а две другие оси a сокращаются, и кристаллическая структура из кубической формы переходит в тетрагональную.

На рис. 20 показано изменение параметров a и c элементарной ячейки титаната бария в функции температуры.

При дальнейшем понижении температуры имеют место еще два фазовых перехода:

1) при $+10^\circ\text{C}$, связанный с образованием спонтанной поляризации по двум осям (ион титана в среднем одинаковое время находится в состоянии ковалентной связи с двумя ионами кислорода) и с переходом кристалла в орторомбическую модификацию;

2) при -80°C , связанный с возникновением спонтанной поляризации по всем трем осям и с переходом кристалла в тригональную модификацию (рис. 21).

Исходя из характера зависимости диэлектрической проницаемости от температуры, радиокерамика разделяется на два больших класса: с почти линейной зависимостью ϵ от температуры и с резко нелинейной, отличающейся также очень высоким значением диэлектрической проницаемости. Материалы с резко нелинейной температурной зависимостью ϵ могут быть сегнетоэлектрическими, у которых ϵ зависит от напряженности поля, а также несегнетоэлектрическими. Последние характеризуются

наличием релаксационной поляризации, при которой в температурной зависимости ϵ имеется максимум.

Электрокерамика с почти линейной зависимостью от температуры может быть разделена на три группы:

1. Ионные диэлектрики с преимущественно электронно-деформационной поляризацией. Сюда относится рутиловая, перовскитовая, некоторые виды цирконийсодержащей керамики в области не слишком высоких температур.

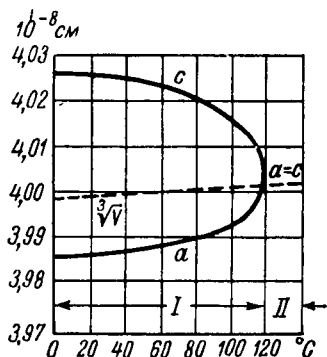


Рис. 20. Изменение параметров элементарной ячейки титаната бария в зависимости от температуры [Л. 49]

Пунктиром показано значение $\sqrt[3]{V}$, где V — объем ячейки
I — тетрагональная модификация; II — кубическая модификация

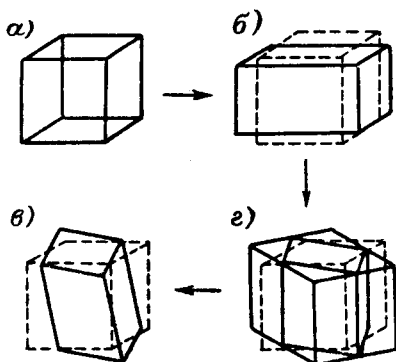


Рис. 21. Искажения элементарной ячейки титаната бария при фазовых переходах [Л. 85]: a — кубическая форма выше точки Кюри; b — тетрагональная ниже точки Кюри; c — второй переход в орторомбическую форму около 5°C ; d — третий переход в тригональную форму около -80°C

2. Материалы с преимущественно ионно-деформационной поляризацией. Сюда относится керамика на основе корунда, клиноэстатита, стекло с незначительным содержанием щелочных окислов и высоким содержанием тяжелых окислов.

3. Материалы с заметно выраженной ионно- и электронно-релаксационной поляризацией. Сюда относится изоляторный фарфор, щелочные стекла, титаносодержащая керамика в области повышенных температур.

Значения $TK\epsilon$ различных групп неорганических диэлектриков приведены в табл. 7, где данные являются средними для целого ряда образцов из каждого материала. Из таблицы следует, что при достаточно низких температурах материалы первой группы обладают $TK\epsilon$, большим по абсолютной величине, чем $TK\epsilon$ при $20\text{--}80^\circ\text{C}$. Температурную зависимость $TK\epsilon$ можно связывать с характером изменения плотности вещества, изменением поляризуемости ионов (с учетом ангармоничности их колебаний), изменением величины добавочного внутреннего поля.

Значения $TK\epsilon$ и $\operatorname{tg} \delta$ ионных диэлектриков в связи с механизмом поляризации

Наименование материала	$TK\epsilon \cdot 10^6$ при 1–3 Мгц ($\frac{1}{^\circ C}$)				$\operatorname{tg} \delta \cdot 10^4$ при $f=1 \cdot 10^6$ гц	
	–100 . . . –60° C	–60 . . . –20° C	–20 . . . +20° C	+20 . . . +80° C		
<i>Группа I</i>						
Перовскитовая керамика Т-150	–2000 ± 150	–1750 ± 100	–1600 ± 100	–1350 ± 100	< 3	
Рутиловая » Т-80	–900 ± 100	–900 ± 100	–800 ± 80	–680 ± 70	~ 4	
Титано-циркониевая керамика Т-40	–100 ± 20	–90 ± 20	–75 ± 20	–50 ± 20	~ 4	
<i>Группа II</i>						
Ультрафарфор	90 ± 20	110 ± 20	110 ± 20	110 ± 20	8	
Стекла оптические и электротехнические	TK-2	100 ± 20	100 ± 20	100 ± 20	100 ± 20	9
	TK-9	—	130 ± 20	130 ± 20	130 ± 20	8
	ТФ-2	90 ± 20	90 ± 20	90 ± 20	90 ± 20	6
	TK-6	100 ± 20	100 ± 20	100 ± 20	100 ± 20	9
	ЛФ-5	110 ± 20	110 ± 20	110 ± 20	110 ± 20	11
ЗС-9	—	65 ± 15	65 ± 15	65 ± 15	—	
Каменная соль	300 ± 50	450 ± 50	450 ± 50	450 ± 50	< 3	
Слюда-мусковит	20 ± 10	40 ± 10	40 ± 10	40 ± 10	< 3	
<i>Группа III</i>						
Изоляторный фарфор	275 ± 30	350 ± 40	475 ± 50	630 ± 70	90	
Стекла оптические и электротехнические	ЗС-4	110 ± 20	140 ± 20	160 ± 20	180 ± 25	—
	БД-1	220 ± 30	270 ± 30	320 ± 30	390 ± 40	90
	КФ-7	100 ± 20	130 ± 20	160 ± 25	190 ± 25	26
	КФ-3	130 ± 20	160 ± 25	190 ± 25	230 ± 30	27

О температурной зависимости плотности электрокерамики в области низких температур можно судить по изменению температурного коэффициента линейного расширения в указанном интервале температур. Как видно из рис. 22, коэффициент линейного расширения титаносодержащей керамики в области низких температур изменяется более резко, чем в области температур 20—80° С.

У материалов второй группы добавочное внутреннее поле взаимодействия разноименных ионов отсутствует. Лишь при температурах —60° С обнаруживается в отдельных случаях уменьшение $TК\epsilon$, например, ультрафарфора, слюды, каменной соли. Это уменьшение предопределяется совместным влиянием на поляризацию электронной и ионной составляющих, которые изменяются с температурой.

Можно предполагать, что влияние возрастания плотности названных материалов на поляризацию при низких температурах превалирует над температурной зависимостью коэффициента упругих связей. Рис. 23 показывает, что коэффициент линейного расширения ультрафарфора начинает резко уменьшаться только при достаточно низких температурах, что качественно согласуется с характером температурной зависимости $TК\epsilon$.

Рис. 23. Зависимость коэффициента линейного расширения ультрафарфора от температуры

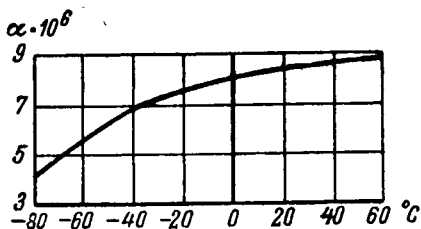
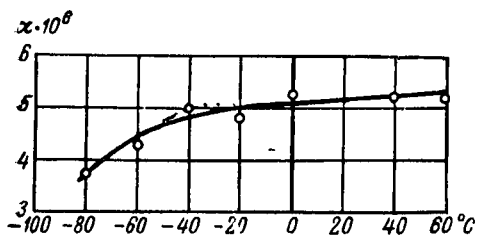


Рис. 22. Температурная зависимость коэффициента линейного расширения керамического материала на основе $ZrTiO_4$

Величину $TК\epsilon$ материалов второй группы, куда входит и каменная соль с ничтожно малыми диэлектрическими потерями, в рассматриваемом интервале температур нельзя связывать с релаксационной поляризацией, зависящей от теплового движения. Наоборот, в случае материалов третьей группы релаксационная поляризация является важнейшим фактором, влияющим на величину температурного коэффициента диэлектрической проницаемости. $TК\epsilon$ материалов этой группы уменьшается при понижении температуры одновременно с уменьшением удельного веса релаксационной поляризации (рис. 24 и 25). Как видно из рис. 25, при наличии электронно-релаксационной поляризации (в случае титаносодержащей керамики) $TК\epsilon$ при высоких температурах изменяет знак.

По существу только на материалы третьей группы можно распространить положение о неизменности соотношения $TK\epsilon$ и $\text{tg } \delta$ [Л. 34]:

$$TK\epsilon = A \text{tg } \delta.$$

Так называемые термокомпенсированные керамические материалы, применяемые для изготовления термостабильных высокочастотных конденсаторов, обладают очень малым абсолютным значением $TK\epsilon$, поскольку обычно они содержат кристаллические образования как первой, так и второй из рассмотренных

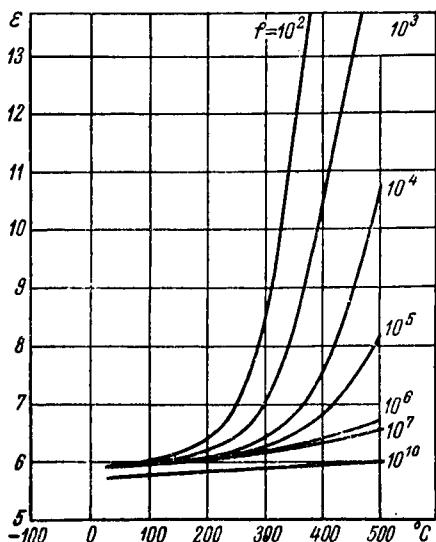


Рис. 24. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости стетитовой керамики при разных частотах [Л. 85]

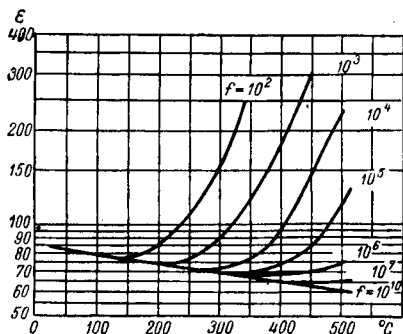


Рис. 25. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости рутиловой керамики при разных частотах [Л. 85]

групп. Однако в ряде случаев они характеризуются температурным минимумом диэлектрической проницаемости (изменением знака $TK\epsilon$).

Примером могут служить системы Mg_2TiO_4 — $CaTiO_3$ или $NiTiO_3$ — TiO_2 . Здесь компонентами с положительным $TK\epsilon$ являются ортитанат магния и титанат никеля, а с отрицательным $TK\epsilon$ — титанат кальция и рутил. На рис. 26 приведена температурная зависимость емкости образцов таких материалов.

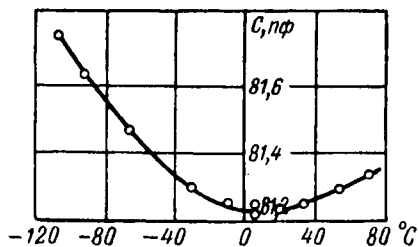


Рис. 26. Температурная зависимость емкости образца керамики на основе титанатов кальция и магния

Наличие минимума в температурной зависимости диэлектрической проницаемости в общем случае может иметь место не только для термокомпенсированной керамики, но и для керами-

ки.

ческих материалов, содержащих одну кристаллическую фазу с электронно-ионным характером поляризации; положительный знак $T\epsilon$ таких материалов должен наблюдаться вплоть до температур, при которых изменение величины коэффициента упругих связей сказывается на поляризации больше, чем изменение плотности.

В отдельных случаях наличие экстремальных точек в температурной зависимости ϵ и $T\epsilon$ может быть обусловлено явлением фазовых переходов (полиморфных превращений) той или иной из кристаллических фаз.

Стекла в зависимости от их химического состава и механизма поляризации входят во вторую и третью группы ионных диэлектриков.

Стекла с очень низкими диэлектрическими потерями, малым содержанием щелочных окислов и высоким содержанием тяжелых окислов отличаются $T\epsilon$, величина которого остается неизменной в широком интервале температур (например боро-силикатное стекло ЗС-9). Однако абсолютное значение $T\epsilon$ всех образцов стекол сравнительно велико, заметно больше, чем $T\epsilon$ термокомпенсированной керамики.

Стеклоэмали, содержащие в частности двуокись титана, могут обладать $T\epsilon$ меньшим, чем стекла, так как в составе их имеется не только стекловидная, но и кристалловидная фаза. Так, стеклоэмалевые конденсаторы характеризуются $T\epsilon \approx \approx 40 \cdot 10^{-6}$ в области температур 20—80° С. При понижении температуры $T\epsilon$ стеклоэмалевых конденсаторов снижается по абсолютной величине, но вплоть до —60° С сохраняет положительное значение.

Таким образом, температурный коэффициент диэлектрической проницаемости электрокерамики, стекол и других диэлектриков в широком интервале температур, как правило, не является постоянной величиной, а изменяется с температурой в соответствии с характером поляризации материала.

Плотность керамических материалов в области низких температур изменяется более резко, чем в области температур 20—80° С, что в большинстве случаев предопределяет нелинейность температурной зависимости диэлектрической проницаемости.

Керамика с преимущественно электронно-деформационной поляризацией отличается $T\epsilon$, абсолютное значение которого увеличивается при уменьшении температуры. Наоборот, диэлектрики с ионно-релаксационными диэлектрическими потерями, например щелочные стекла и изоляторный фарфор, обладают $T\epsilon$, уменьшающимся при понижении температуры. $T\epsilon$ таких диэлектриков, как ультрафарфор, слюда, каменная соль, заметно снижается лишь при достаточно низких температурах. Наконец, $T\epsilon$ высококачественных силикатных стекол в интервале —100... +80° С остается неизменным в пределах точности измерения.

Следует отметить, что температурный коэффициент диэлектрической проницаемости керамических диэлектриков является характеристикой, чрезвычайно чувствительной к особенностям структуры керамики и к самым незначительным отклонениям ее от стехиометрического состава.

Диэлектрические потери

Диэлектрические потери для высокочастотной изоляции являются наиболее важным фактором, которому подчиняются выбор состава материала, технология изготовления деталей и, в ряде случаев, конструкция деталей.

Диэлектрические потери при высоких напряжениях и при высоких частотах вызывают нагрев диэлектрика согласно формуле

$$P_{\alpha} = U^2 \omega C \operatorname{tg} \delta \text{ [вт]}.$$

Вместе с тем диэлектрические потери определяют логарифмический декремент колебательного контура по известному выражению:

$$\vartheta = \pi (d_L + d_C) = \pi \left(\frac{R}{\omega L} + \operatorname{tg} \delta \right),$$

причем

$$\Delta f = f_{\text{рез}} d,$$

где Δf — полоса пропускания контура;

$f_{\text{рез}}$ — резонансная частота;

d — затухание контура.

Как видно из рис. 27, для получения узкой полосы пропускания (острой настройки) необходимо применять контур с малым затуханием.

Диэлектрические потери обуславливаются, с одной стороны, процессами, зависящими от поляризации самого диэлектрика, а с другой стороны, — процессами, связанными с неоднородной структурой материала: наличием полупроводящей фазы, газовых включений, влаги; наконец,

диэлектрические потери в некоторых случаях могут быть вызваны сквозной электропроводностью.

В табл. 8 приведена классификация диэлектрических потерь в электрокерамике.

Наибольшего внимания среди возможных механизмов диэлектрических потерь в керамике заслуживают потери, обусловленные поляризацией. Последнее вызывается тем, что потери за счет сквозной электропроводности в большинстве случаев малы, а потери за счет посторонних включений могут быть при надлежащей технологии исключены.

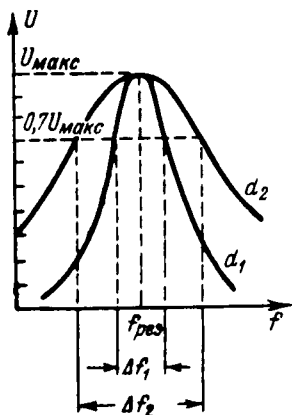


Рис. 27. Полоса пропускания контура в зависимости от затухания d ; $d_1 < d_2$

Классификация диэлектрических потерь в радиокерамике [Л. 8]

Основной механизм потерь	Вид потерь	Условия, при которых наблюдается данный вид потерь
I. Диэлектрические потери при поляризации	а) Ионно-релаксационные б) Электронно-релаксационные в) Ионно-резонансные г) Электронно-резонансные д) Спонтанной поляризации	1. В кристаллах — индивидуальных химических соединениях с рыхлой решеткой (кордиерит, берилл) 2. В кристаллах — твердых растворах типа вычитания (системы окислов $MgO-ZrO_2$; $CaO-ZrO_2$), в твердых растворах типа добавления ($Si^{+4} = Al^{+3} + Me^{+1}$) и в твердых растворах в состоянии распада 3. В стекловидной фазе, в особенности при наличии щелочных окислов и отсутствии щелочно-земельных окислов большого ионного радиуса В кристаллах — электронных полупроводниках с нарушением стехиометрического состава При частотах, приближающихся к собственным частотам колебания ионов в решетке (диапазон с. в. ч.) При частотах, близких к характеристической частоте возбужденных тепловой энергией „дефектных“ электронов (радиочастоты)
II. Диэлектрические потери сквозной электропроводности	а) Потери за счет поверхностной электропроводности б) Потери за счет объемной электропроводности	В кристаллах — сегнетоэлектриках при температурах ниже точки Кюри ($BaTiO_3$; $PbTiO_3$; $PbZrO_3$; $NaNbO_3$) Загрязненная поверхность изделия, высокая влажность воздуха Высокая температура нагрева материала, капиллярная гигроскопичность
III. Диэлектрические потери при неоднородной структуре	а) Ионизационные потери в объеме материала б) Потери при поляризации и сквозной электропроводности за счет примесей	При наличии закрытой пористости и высоких напряженностей поля Наличие адсорбированной и абсорбированной влаги при открытой пористости, полупроводящих включений и др.

Как видно из табл. 8, к потерям при поляризации относятся ионно-релаксационные, электронно-релаксационные, потери спонтанной поляризации и резонансные потери.

Из первых работ, посвященных теории дипольно-релаксационных потерь, неизбежно следует наличие максимумов $\operatorname{tg} \delta$ в температурной и частотной зависимостях. Как видно из рис. 28, а, в области температур слева от максимума тепловая энергия значительно меньше, чем энергия активации W ; справа от максимума время релаксации частиц значительно меньше

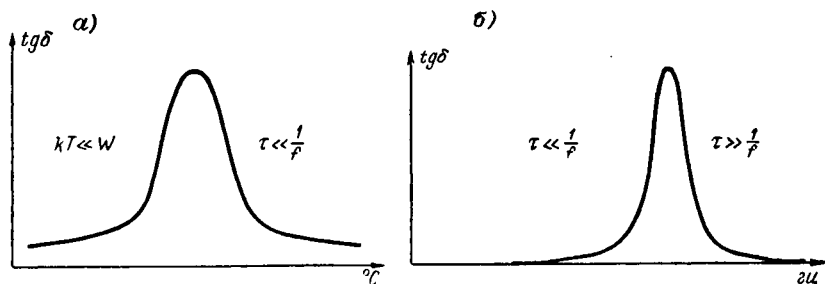


Рис. 28. Температурная (а) и частотная (б) зависимости $\operatorname{tg} \delta$ диэлектрика при релаксационных потерях

kT — тепловая энергия; W — энергия активации частиц; τ — время релаксации; f — частота электрического поля

периода электрического поля. Рис. 28, б показывает, что в частотной зависимости $\operatorname{tg} \delta$ слева и справа от максимума время релаксации частиц значительно отличается от периода электрического поля.

Зная температуры, при которых потери имеют максимумы на двух частотах, и полагая, что время релаксации τ равно обратному значению частоты поля ω , можно вычислить порядок величины энергии активации (\dot{W}) и собственную частоту колебаний релаксирующих частиц (ν):

$$\dot{W} = k \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} (\ln f_1 - \ln f_2).$$

Наличие максимума в частотной зависимости $\operatorname{tg} \delta$ характерно также и для резонансного механизма потерь, однако в последнем случае температура не влияет на положение максимума. Ионные резонансные потери имеют место при частотах свыше 10^{10} гц, когда частота электрического поля приближается к собственной частоте колебания ионов; кроме того, они сопровождаются характерными изменениями диэлектрической проницаемости — сперва увеличением, а затем резким уменьшением ее величины.

При релаксационных диэлектрических потерях максимальное значение $\operatorname{tg} \delta$ рассчитывается по формуле:

$$\operatorname{tg} \delta_{\max} = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{2\epsilon_0} \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty}},$$

где ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость при постоянном напряжении;

ϵ_∞ — диэлектрическая проницаемость, отвечающая оптическим частотам.

При выводе этой формулы полагают, что число релаксирующих частиц не меняется с температурой. Однако для большинства видов электрокерамики количество ионов, участвующих в релаксационной поляризации, непрерывно возрастает с тем-

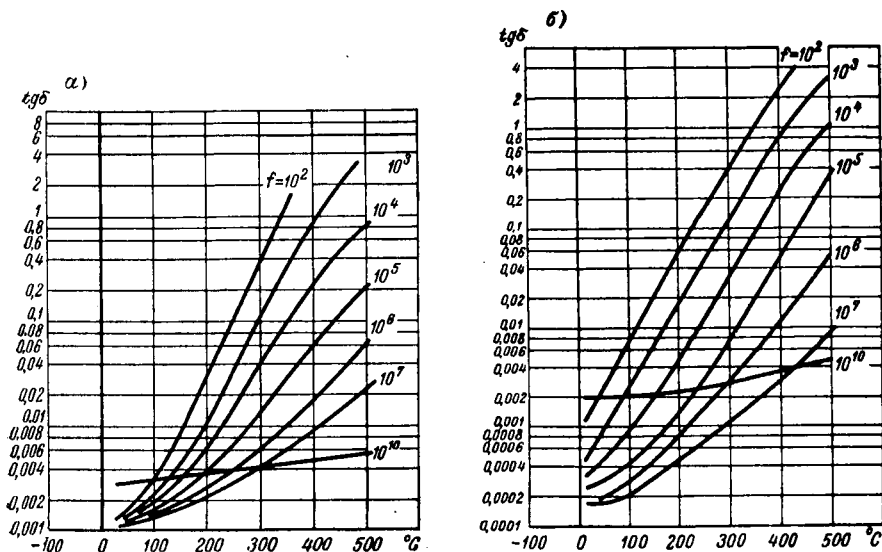


Рис. 29. Температурная зависимость $\operatorname{tg} \delta$ стеатитовой (а) и титаносодержащей (б) керамики при разных частотах [Л. 85]

пературой. В таком случае максимум $\operatorname{tg} \delta$ отсутствует и температурная зависимость $\operatorname{tg} \delta$ подобно температурной зависимости электропроводности в первом приближении имеет экспоненциальный характер [Л. 20]: $\operatorname{tg} \delta = Ae^{\alpha t}$, где A и α — коэффициенты, зависящие от физико-химических особенностей материала и частоты электрического поля.

Как видно из рис. 29, а и б, чем меньше частота поля, тем более резко $\operatorname{tg} \delta$ изменяется с температурой.

На рис. 30 приведена схема энергетических уровней для ионов, участвующих в электропроводности и релаксационных диэлектрических потерях.

Ранее указывалось, что возникновение ионно-релаксационной поляризации и потерь возможно при наличии в решетке диэлектрика «свободного пространства», в котором могли бы осуществляться тепловые перебросы слабо закрепленного собственного или примесного иона из одного неравновесного состояния в другое. Это имеет место в кристаллах, когда в решетке много вакантных узлов (дефекты по Френкелю и Шоттки, например в щелочно-галогидных соединениях или силикатах при повышенных температурах), а также в кристаллах — индивидуальных химических соединениях с крупными полостями в решетке, таких, как кордиерит, берилл.

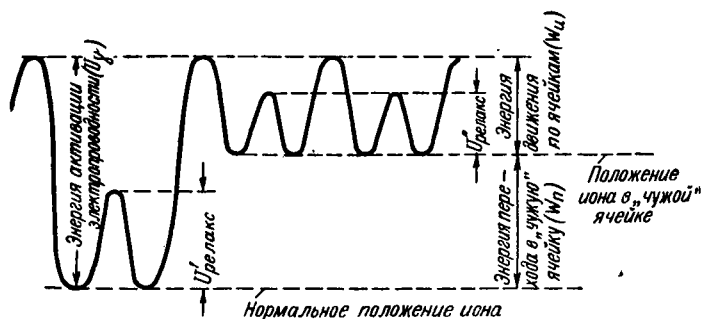


Рис. 30. Схема энергетических уровней для ионов, участвующих в электропроводности и релаксационных диэлектрических потерях [Л. 20]

Кристаллические фазы, применяемые в радиокерамике, уже давно изучаются с помощью моделей щелочно-галогидных кристаллов.

В ряде работ [Л. 32] были сделаны попытки связать диэлектрические потери кристалла и другие его свойства, в частности электропроводность, с энергией решетки. Однако выражение для свободной энергии однозначно не свидетельствует о дефектах кристаллической решетки, которыми определяются ионно-релаксационные диэлектрические потери, поскольку энтропия также увеличивается с увеличением числа дефектов.

Данные рис. 31, где сопоставлены измеренные значения $\text{tg } \delta$ большого числа щелочно-галогидных кристаллов с энергией их решетки, показывают, что прямой зависимости, предполагавшейся в работах указанных авторов, между этими характеристиками устанавливать нельзя.

На рис. 32 приведена зависимость $\text{tg } \delta$ щелочно-галогидных солей с октаэдрической и кубической координацией от соотношения радиусов катиона и аниона. Ясно видно, что при отношениях $\frac{r_{\text{к}}}{r_{\text{а}}}$, близких к критическим, $\text{tg } \delta$ соли резко

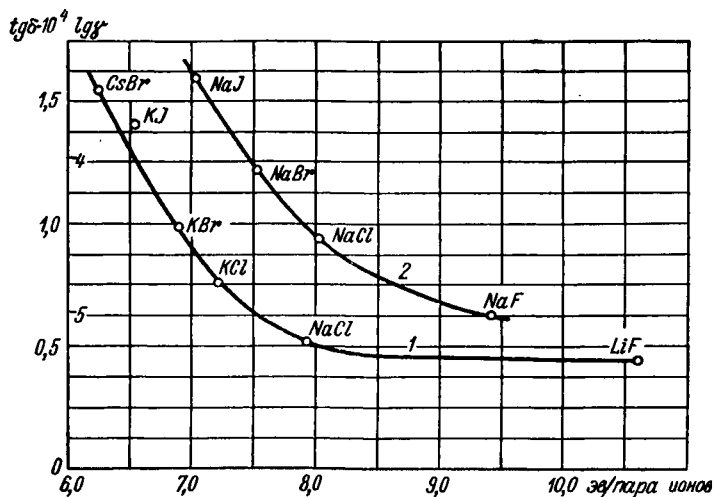


Рис. 31а. Электрические свойства некоторых щелочно-галогидных кристаллов в зависимости от энергии решетки по [Л. 32]

1 — $\text{tg } \delta$ при $f = 1 \cdot 10^6$ гц, $t = 20^\circ \text{C}$; 2 — удельная электропроводность при $t = 600^\circ \text{C}$

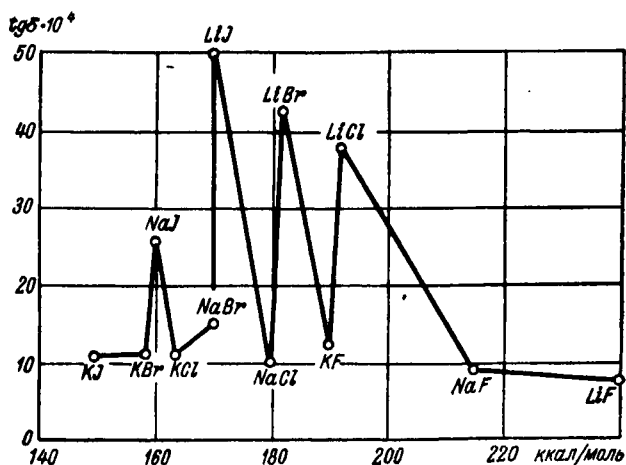


Рис. 31б. Значения $\text{tg } \delta$ и энергии решетки различных щелочно-галогидных кристаллов [Л. 9]; $t = 220^\circ \text{C}$, $f = 1 \cdot 10^6$ гц

возрастает. Напомним, что для координационного числа 6 нижний предел устойчивости 0,41, а для координационного числа 8 этот предел 0,73.

Перейдем далее к рассмотрению связи между $\text{tg } \delta$ и структурой двойных систем, являющихся механической смесью или дающих твердый раствор изовалентного замещения. С точки зрения вышеизложенного $\text{tg } \delta$ твердого раствора с изовалентным замещением не должен, казалось бы, сильно отличаться от $\text{tg } \delta$ исходных компонентов, а $\text{tg } \delta$ механической смеси уже безусловно должен подчиняться закону аддитивности свойств.

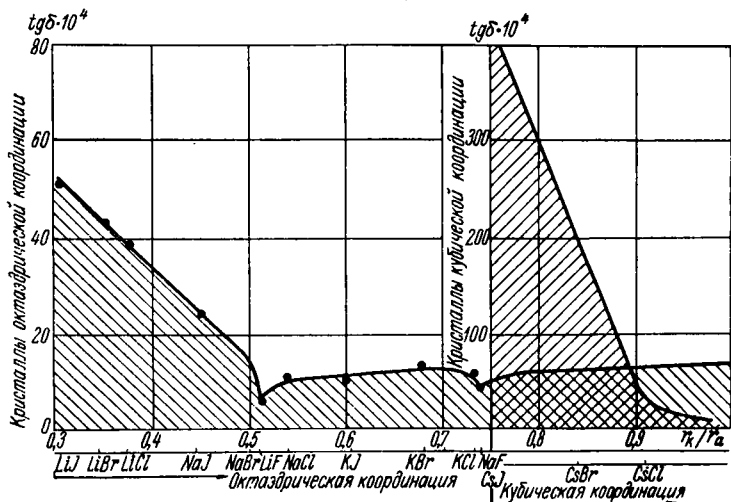


Рис. 32. Зависимость тангенса угла потерь серии щелочно-галогенидных кристаллов от соотношения радиусов катиона и аниона при $t = 220^\circ \text{C}$; $f = 1 \cdot 10^6 \text{ гц}$ [Л. 9]

Между тем в системах NaCl—KCl , NaCl—CsCl и других, являющихся при нормальных температурах и равновесном состоянии системы, согласно рентгеновскому и физико-химическому анализу, механическими смесями, обнаружен заметный максимум в концентрационной зависимости $\text{tg } \delta$ (рис. 33 и 34).

К системам, которые по данным физико-химического анализа обладают неограниченной растворимостью, относится твердый раствор KCl—KBr . Куликом установлено, что $\text{tg } \delta$ в этом случае принимает промежуточные значения между величинами $\text{tg } \delta$ чистых KCl и KBr (рис. 35).

Закономерности твердого раствора в системе KCl—KBr , где радиусы анионов близки, следует в известной степени противопоставить данным системы NaCl—KCl , в которой размеры катионов довольно сильно отличаются. Так как смесь NaCl—KCl вполне изоморфна при высоких и неизоморфна при низких температурах, то, учитывая результаты исследования школы Кур-

накова, можно полагать наличие твердого раствора сразу после приготовления и резкого охлаждения системы.

Эффект распада твердого раствора для системы $KJ-KBr$ изучался Ивановой с помощью люминесцентного метода, а для системы $KBr-NaBr$ установлен Кислиной рентгенографически [Л. 52].

Проведенное Куликом изучение $tg \delta$ системы $NaCl-KCl$ показало, что при охлаждении «с закалкой» диэлектрические по-

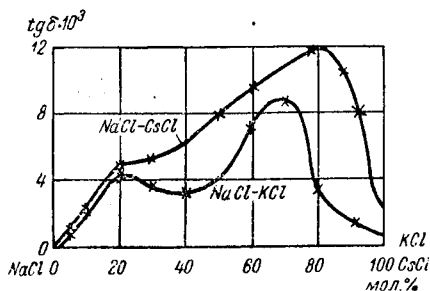


Рис. 33. Концентрационная зависимость $tg \delta$ для систем $NaCl-KCl$ и $NaCl-CsCl$ при $t = 200^\circ C$ и $f = 1 \cdot 10^6$ $гц$ [Л. 9]

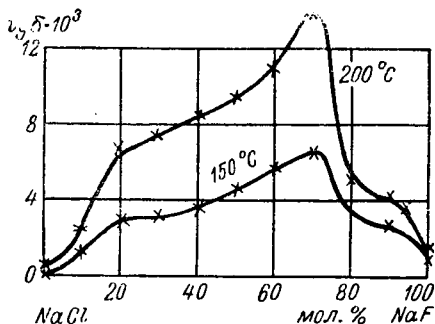


Рис. 34. Концентрационная зависимость $tg \delta$ для системы $NaCl-NaF$ при $t = 150^\circ C$ и $t = 200^\circ C$; $f = 1 \cdot 10^6$ $гц$ [Л. 9]

тери малы и занимают промежуточное значение между величинами, характерными для чистых $NaCl$ и KCl . Со временем $tg \delta$ начинает расти (рис. 36), пока не достигнет максимальной величины, потом постепенно уменьшается. Если расплав $NaCl-KCl$ охлаждать очень медленно, то $tg \delta$ системы очень мал и уже не изменяется со временем. Таким образом, в зависимости от того, когда производятся измерения $tg \delta$ таких веществ, концентрационная зависимость будет иметь различный характер (рис. 37).

Полученные временные зависимости могут быть объяснены следующим образом.

Вначале, пока не начался распад твердого раствора, $tg \delta$ мал, что вполне закономерно для изовалентного замещения. При распаде твердого раствора растет число нарушений в решетке — $tg \delta$ увеличивается. После окончания рас-

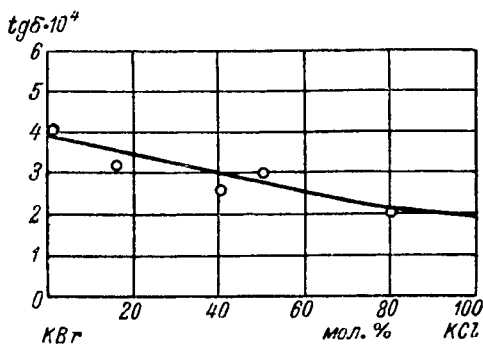


Рис. 35. Концентрационная зависимость $tg \delta$ для системы $KBr-KCl$ при температуре $200^\circ C$ и частоте 10^6 $гц$ [Л. 9]

пада $\text{tg } \delta$ уменьшается. Наконец, в случае медленного охлаждения процессы распада входят в технологический цикл приготовления образца, и измерениям подвергается уже готовая механическая смесь.

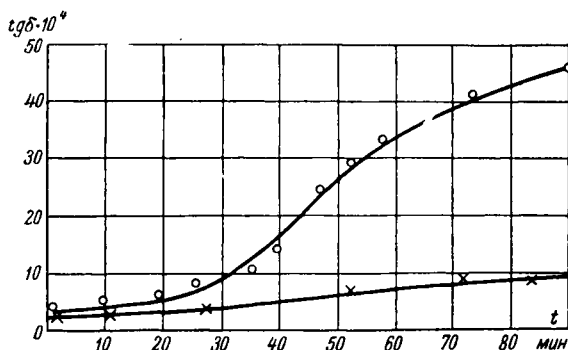


Рис. 36. Зависимость $\text{tg } \delta$ от времени при температуре 200°C и частоте 10^6 гц [Л. 9]

○ — система NaCl—KCl при 65% мол. KCl;
 × — система NaCl—KCl при 85% мол. KCl

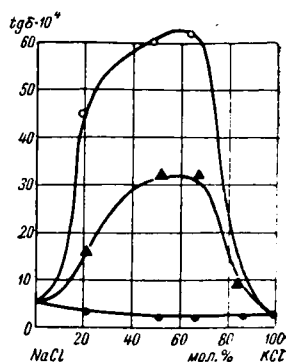


Рис. 37. Концентрационные зависимости $\text{tg } \delta$ при 200°C и частоте 10^6 гц для системы NaCl—KCl [Л. 9]

● — сразу после приготовления;
 ▲ — спустя один час;
 ○ — спустя 15 часов

Таким образом, процессы образования и распада твердых растворов ионных кристаллов вызывают резкое увеличение числа дефектов решетки и вместе с тем являются одним из существенных источников нестабильности свойств технических диэлектриков.

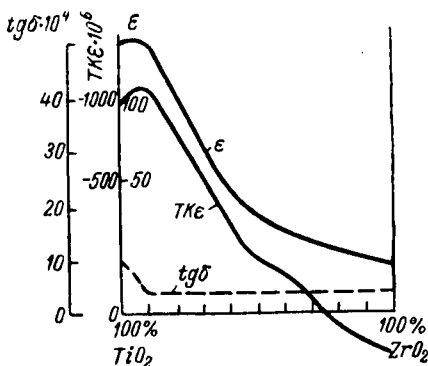


Рис. 38. Концентрационная зависимость ϵ , $\text{TK}\epsilon$ и $\text{tg } \delta$ для материалов системы $\text{TiO}_2\text{—ZrO}_2$; $f = 1 \cdot 10^6 \text{ гц}$ [Л.21]

Диэлектрические потери керамики нельзя предопределить только по свойствам чистых химических соединений, входящих в состав керамического материала. При спекании керамики наряду с основными физико-химическими процессами минералообразования наблюдается образование стекловидной фазы и твердых растворов разного типа — простого замещения, замещения с заполнением пространства и с вычитанием, как было указано ранее. Твердые растворы могут иметь электрические свойства не ниже, чем у чистых компонентов, а также и худшие, особенно в случае растворов вычитания.

Примером твердого раствора типа простого замещения может служить конденсаторная керамика на основе окислов TiO_2 — ZrO_2 . На рис. 38 дана концентрационная зависимость электрических свойств для этой системы.

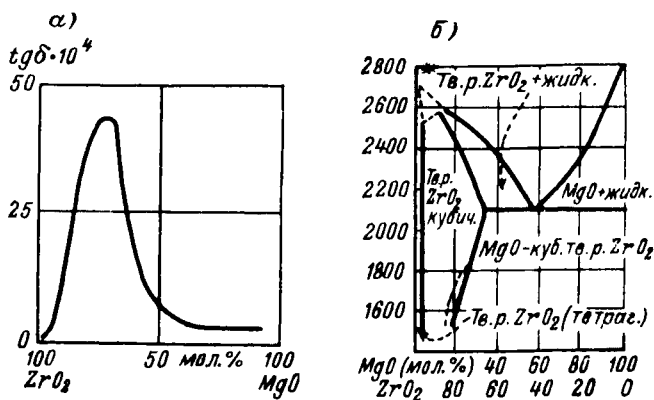


Рис. 39. а — концентрационная зависимость $\text{tg } \delta$ при $f = 1 \cdot 10^6$ гц, $t = 100^\circ \text{C}$ [Л. 21]; б — диаграмма состояния системы ZrO_2 — MgO [Л. 4]

Примером твердого раствора типа вычитания является система ZrO_2 — MgO , в которой замещение иона циркония магнием связано с удалением из решетки иона кислорода (вычитание в анионной части решетки). Как видно из рис. 39, при содержании MgO около 25% наблюдается максимум $\text{tg } \delta$, обусловленный релаксационными явлениями.

Особое место занимают системы типа SiO_2 — TiO_2 . В этой системе не обнаружено ни твердых растворов, ни химических соединений. Однако здесь также имеет место концентрационный максимум $\text{tg } \delta$ (рис. 40). Можно предположить, что большие диэлектрические потери в данном случае обусловлены искажениями решетки при охлаждении образцов после обжига, когда часть ионов титана переходит из несвойственной им тетраэдрической координации в нормальную для них октаэдрическую. В известной степени аналогичный

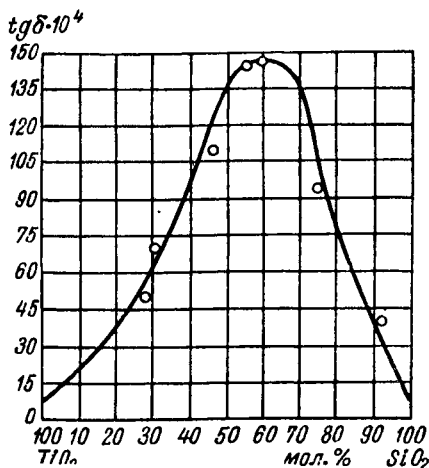


Рис. 40. Концентрационная зависимость $\text{tg } \delta$ при $t = 100^\circ \text{C}$ для системы TiO_2 — SiO_2 ; $f = 1 \cdot 10^6$ гц [Л. 21]

механизм потерь в твердом растворе замещения в состоянии его распада был рассмотрен нами ранее на примере системы $\text{NaCl}-\text{KCl}$.

Мы резюмируем, что ионно-релаксационные диэлектрические потери в электрокерамике оказываются особенно заметными:

а) при наличии рыхлых кристаллических решеток как таковых. Сюда относятся, в частности, структуры кольчатого и каркасного типов — берилла, координерита;

б) в твердых растворах типа вычитания, а в некоторых случаях — типа замещения с добавлением (например по реакции $\text{Si}^{+4} \rightarrow \text{Al}^{+3} + \text{Me}^{+1}$);

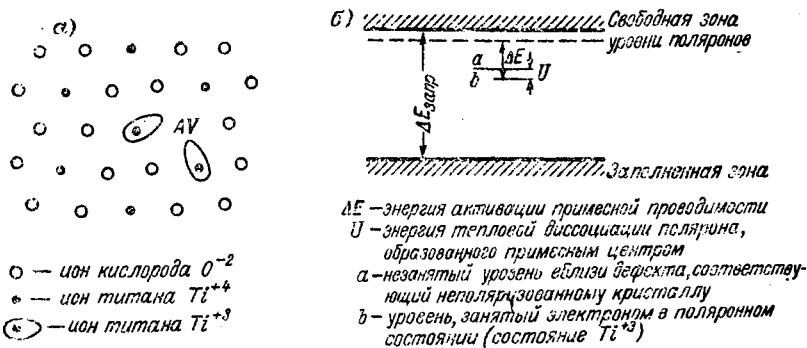


Рис. 41. Примесные центры в двуокиси титана, вызывающие электронно-релаксационную поляризацию [Л. 68]: а — плоскостная картина решетки двуокиси титана с анионной вакансией; б — схема энергетических уровней для диэлектрика с дефектными электронами

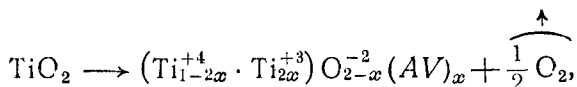
в) в твердых растворах замещения в состоянии их распада или при полиморфных превращениях отдельных фаз;

г) при высоких температурах, когда даже в кристаллах с плотной решеткой образуется большое количество дефектов по Френкелю или Шоттки.

К кристаллам с резко выраженной электронной проводимостью относятся: двуокись титана, титанаты магния, кальция, бария; среди алюмосиликатов — цельзиан. Если энергия активации примесей мала, то нарушения стехиометрического состава приводят в ряде случаев к резкому изменению электрических свойств, увеличению диэлектрической проницаемости и к значительному возрастанию диэлектрических потерь.

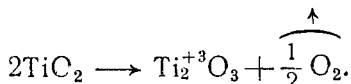
На рис. 41 схематически изображена решетка двуокиси титана с вакансиями кислорода и «избыточными» электронами, обусловленными наличием ионов Ti^{+3} . Появление в решетке титаносодержащей керамики ионов Ti^{+3} обычно вызывается или неблагоприятной газовой средой при обжиге, или примесями. При восстановительной среде кислород уходит из решетки, и соответственно в катионной части решетки появляются ионы

Ti^{+3} , а в анионной части — вакансии ионов кислорода по реакции:



где AV — анионная вакансия в решетке двуокиси титана.

Без учета расположения дефектов эта реакция записывается проще:

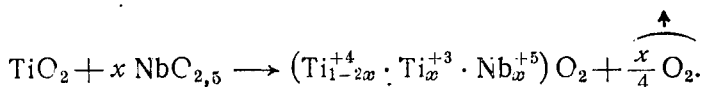


Примеси, в зависимости от валентности металла и типа твердого раствора, можно разделить на две группы:

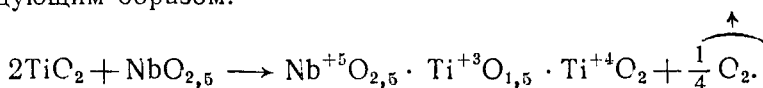
1) окислы, восстанавливающие двуокись титана и вызывающие электронно-релаксационную поляризацию и связанное с ней резкое возрастание диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь;

2) окислы, стабилизирующие высшую форму окисления титана и улучшающие электрические свойства двуокиси титана при наличии в ней примесей первой группы.

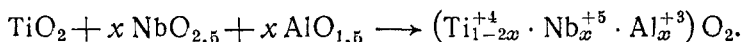
К первой группе относятся окислы металлов с валентностью большей, чем у Ti^{+4} , например Nb_2O_5 , который обычно встречается в исходном сырье, используемом для получения двуокиси титана. Влияние Nb_2O_5 может быть описано реакцией:



Без учета расположения дефектов эта реакция записывается следующим образом:



Ко второй группе следует отнести окислы железа, Al_2O_3 . Согласно [Л. 28, 57] они в очень малом количестве могут изоморфно замещать ионы титана и препятствуют понижению его валентности по реакции:



На рис. 42 и 43 представлена зависимость $\text{tg } \delta$ и ϵ от температуры и частоты для чистой двуокиси титана и с примесями. Как видно из данных рис. 43 и 44, с увеличением частоты максимум $\text{tg } \delta$ смещается в сторону более высоких температур. Особенностью указанных зависимостей является возрастание величины $\text{tg } \delta$ в максимуме с увеличением температуры и при этом двухступенчатое возрастание диэлектрической проницаемости. Отмеченная

особенность характера зависимости $\text{tg } \delta$ и ϵ от температуры объясняется ростом концентрации полувободных электронов, участвующих в поляризации, с увеличением температуры. Зависимости $\text{tg } \delta$ и ϵ от температуры и частоты приложенного поля, характерные для частично восстановленной двуокиси титана, были обнаружены в последнее время и для ряда других окислов и их соединений, например Nb_2O_5 , ZnO [Л. 55, 60].

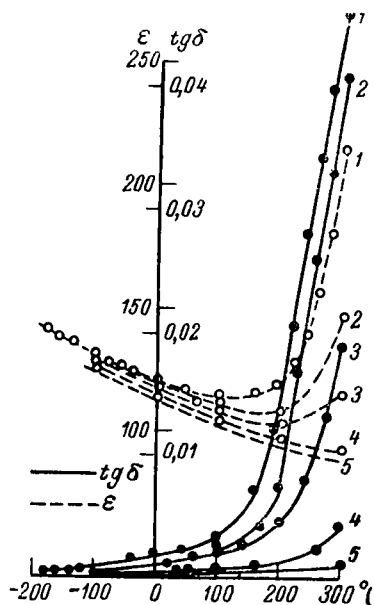


Рис. 42. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости и $\text{tg } \delta$ спектрально чистой двуокиси титана при различных частотах [Л. 12]

1) $2 \cdot 10^3$ гц; 2) 10^4 гц; 3) 10^4 гц; 4) 10^6 гц; 5) 10^8 гц

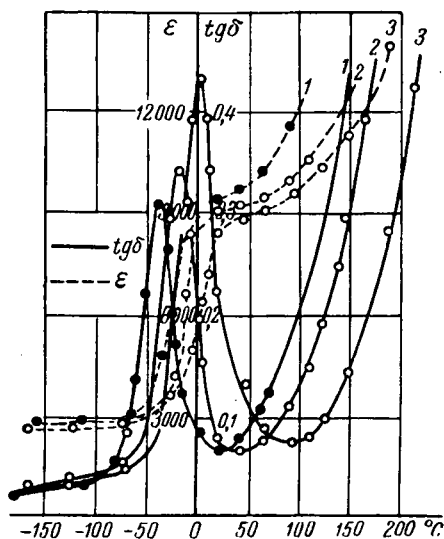


Рис. 43. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости и $\text{tg } \delta$ спектрально чистой двуокиси титана с добавкой 0,25% Nb_2O_5 при различных частотах [Л. 12]

1) 50 гц; 2) 10^3 гц; 3) 10^4 гц

В радиокерамике, как видно из табл. 8, диэлектрические потери могут обуславливаться потерями стекловидной фазы. Известно, что $\text{tg } \delta$ борно-щелочных и силикатно-щелочных стекол имеет тем большее значение, чем выше содержание в стекле окислов щелочных металлов.

Наличие в составе силикатно-щелочного стекла окислов металлов с большим ионным радиусом позволяет существенно уменьшить диэлектрические потери и электропроводность стекла [Л. 15]. Работами, выполненными в последнее время [Л. 22, 47], установлено, что и бесщелочные силикатные и борные стекла обладают диэлектрическими потерями значительно более высокими, чем потери многих кристаллических фаз, используемых в элек-

трокерамике. Отличительной особенностью бесщелочных стекол является наличие максимума или минимума в температурной зависимости $\operatorname{tg} \delta$, причем экспоненциальный рост $\operatorname{tg} \delta$ бесщелочных стекол с температурой наблюдается лишь при весьма значительных температурах. Эти закономерности бесщелочных стекол объясняются тем, что в них, в отличие от щелочных стекол, число релаксаторов в очень широком интервале температур остается все еще малым.

Таким образом, в зависимости от электрических свойств, все технические силикатные стекла можно разделить на три основные группы:

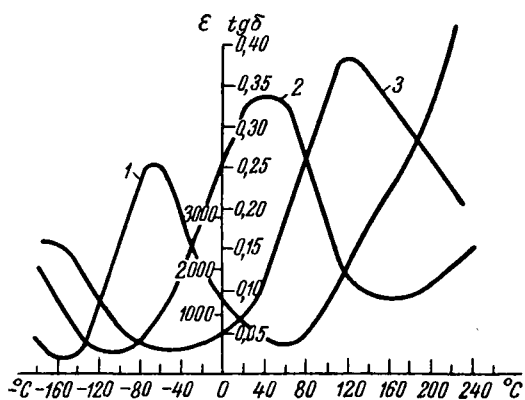


Рис. 44. Температурная зависимость $\operatorname{tg} \delta$ стронций-висмут-титаната (структурный класс I, группа „6“ по [Л. 73]) при разных частотах

1) 1000 кГц; 2) 90 кГц; 3) 1,5 МГц

I. Щелочные стекла без тяжелых окислов или с незначительным содержанием их. Эта группа распадается на две подгруппы:

а) стекла с окислами натрия, без окислов калия, характеризующиеся очень низкими электрическими свойствами;

б) стекла с окислами калия или с калиево-натровыми окислами, с более высокими электрическими свойствами.

II. Щелочные стекла с высоким содержанием тяжелых окислов, отличающиеся достаточно высокими электрическими свойствами. В эту группу входят флинтсы (силикатно-свинцовые стекла) и баритовые кроны.

III. Бесщелочные стекла, характеризующиеся сравнительно высокими электрическими свойствами при повышенных температурах (100—300° С).

На рис. 45 и 46 показаны температурные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ для стекол разного состава при радиочастотах.

В связи с указанным, в рецептурах электротехнической керамики, предназначенной для радиочастот, предусматривается ограниченное содержание стекловидной фазы, причем необходимо,

чтобы стекло содержало минимальное количество щелочных окислов и включало в своем составе окислы тяжелых металлов (BaO).

Диэлектрические потери сквозной проводимости имеют существенное значение при высоких рабочих температурах, например в случае внутриламповой керамической изоляции, в связи с объемной электропроводностью материала. Потери сквозной электропроводности определяются выражением:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{1,8 \cdot 10^{12}}{\rho \varepsilon f}.$$

Следует иметь в виду, что ионы, обуславливающие сквозную электропроводность, одновременно участвуют в релаксационной поляризации. Поэтому в общем случае (особенно при высоких частотах) $\operatorname{tg} \delta$ ионных диэлектриков не совпадает со значением, вычисленным по данным о сквозной электропроводности.

Диэлектрические потери сквозной проводимости обнару-

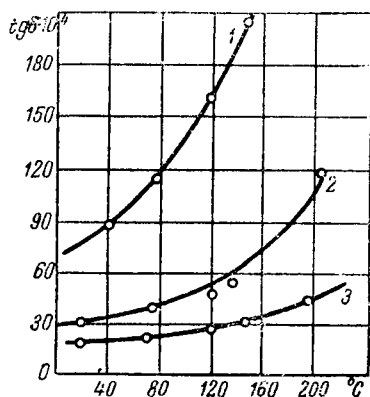


Рис. 45а. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от температуры стекла с натровыми и натрово-калиевыми окислами при $\lambda = 300 \text{ м}$ [Л. 15]

1 — стекло силикатно-натровое; 2 — пирекс натровый; 3 — пирекс натрово-калиевый

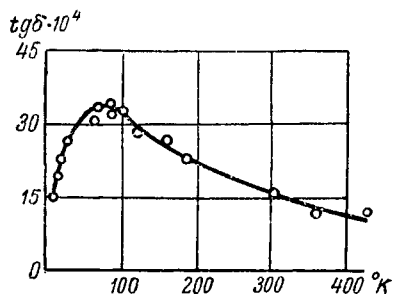


Рис. 45б. Температурная зависимость $\operatorname{tg} \delta$ для бесщелочного силикатно-свинцового стекла; $f = 1 \cdot 10^6 \text{ гц}$ [Л. 47]

живаются также при наличии пленки влаги или загрязнений поверхности керамики. Очевидно, в этом случае потери происходят за счет поверхностной электропроводности. Как видно из рис. 47, $\operatorname{tg} \delta$ керамического материала резко возрастает с увеличением влажности воздуха в соответствии с электропроводностью пленки влаги, адсорбированной поверхностью материала.

В табл. 8 было показано, что диэлектрические потери в керамике с неоднородной структурой резко проявляются при наличии закрытой пористости и высокой напряженности поля, когда имеет место ионизация газовых включений, а также в случае наличия полупроводящих включений, в том числе влаги, адсорбированной в открытых порах.

Зависимость $\text{tg } \delta$ керамического конденсатора от напряженности электрического поля показана на рис. 48. Из этого рисунка видно, что при определенной напряженности электрического поля

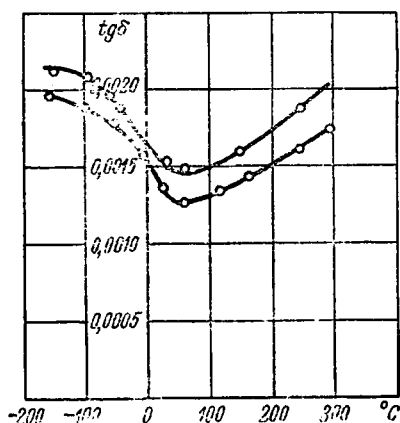


Рис. 46. Температурная зависимость $\text{tg } \delta$ двух бесщелочных силикатно-бариевых стекол; $f = 1 \cdot 10^6$ гц [Л. 22]

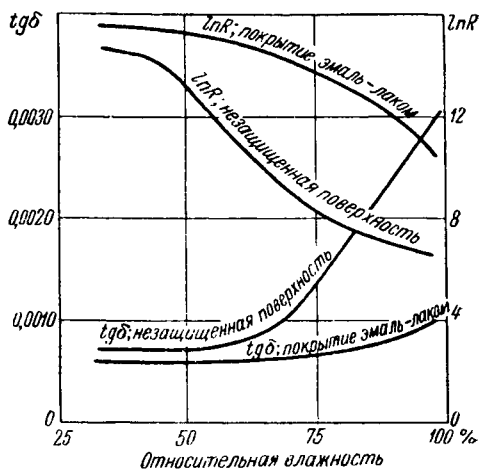


Рис. 47. Зависимость $\text{tg } \delta$ и сопротивления изоляции от относительной влажности воздуха для керамических деталей с незащищенной поверхностью и покрытых эмаль-лаком; $f = 1 \cdot 10^6$ гц $t = 20^\circ \text{C}$ [Л. 21]

начинается ионизация газовых включений, и $\text{tg } \delta$ резко увеличивается. Если считать, что $\text{tg } \delta$ в первом приближении пропорцио-

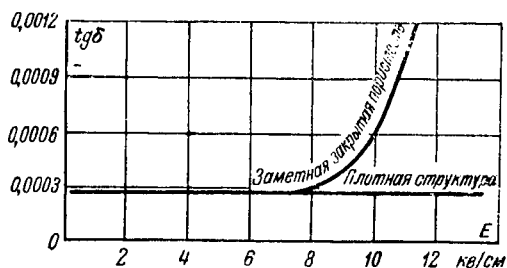


Рис. 48. Зависимость $\text{tg } \delta$ керамических конденсаторов от напряженности поля при разных методах изготовления конденсаторов; $f = 1 \cdot 10^6$ гц [Л. 18]

нален напряженности поля E , то удельные потери в газовом включении определяются выражением:

$$P = kfE^3,$$

где f — частота приложенного напряжения;

k — коэффициент пропорциональности.

*Температурная зависимость емкости и $\operatorname{tg} \delta$ системы конденсаторов.
Диэлектрическая проницаемость и $\operatorname{tg} \delta$ смесей*

Независимо от конфигурации конденсатора (плоской или цилиндрической) температурный коэффициент емкости (TKE) связан с температурным коэффициентом диэлектрической проницаемости ($TK\varepsilon$) выражением:

$$TKE = TK\varepsilon + \alpha_H.$$

Это выражение является результатом дифференцирования по температуре емкости, диэлектрической проницаемости и линейных размеров в обычных формулах плоского или цилиндрического конденсатора, связывающих эти величины, причем оно предполагает, что электроды конденсатора нанесены методом вжигания и, следовательно, их размеры изменяются при изменении температуры вместе с размерами диэлектрика.

Непосредственным измерением определяют температурный коэффициент емкости конденсатора. Разницей между TKE и $TK\varepsilon$ в случае неорганических материалов с малым α_H обычно пренебрегают.

Если два конденсатора соединены параллельно, то нетрудно найти температурный коэффициент суммарной емкости TKE , зная емкости и TKE каждого из конденсаторов:

$$C_{\Sigma} = C_1 + C_2.$$

Путем дифференцирования этого равенства по температуре, деления обеих частей уравнения на суммарную емкость C_{Σ} , а также введения в числитель и в знаменатель емкостей C_1 и C_2 получаем:

$$\frac{dC_{\Sigma}}{C_{\Sigma} dt} = \frac{C_1 dC_1}{C_{\Sigma} C_1 dt} + \frac{C_2 dC_2}{C_{\Sigma} C_2 dt};$$

таким образом,

$$TKE_{\Sigma} = \frac{C_1}{C_{\Sigma}} TKE_1 + \frac{C_2}{C_{\Sigma}} TKE_2.$$

В случае, если два конденсатора соединены последовательно,

$$\frac{1}{C_{\Sigma}} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}.$$

После дифференцирования по температуре получаем:

$$-\frac{dC_{\Sigma}}{C_{\Sigma}^2 dt} = -\frac{dC_1}{C_1^2 dt} - \frac{dC_2}{C_2^2 dt}.$$

Умножив все члены равенства на C_{Σ} , имеем:

$$TKE_{\Sigma} = \frac{C_{\Sigma}}{C_1} TKE_1 + \frac{C_{\Sigma}}{C_2} TKE_2.$$

Тангенс угла диэлектрических потерь системы параллельно включенных конденсаторов определяется по формуле:

$$P_2 = U^2 \omega C_1 \operatorname{tg} \delta_1 + U^2 \omega C_2 \operatorname{tg} \delta_2 = U^2 \omega (C_1 + C_2) \operatorname{tg} \delta_2;$$

$$\operatorname{tg} \delta_2 = \frac{\operatorname{tg} \delta_1 C_1 + \operatorname{tg} \delta_2 C_2}{C_1 + C_2}.$$

Если конденсаторы включены последовательно, то простое выражение для результирующего угла потерь может быть получено лишь при малых значениях $\operatorname{tg} \delta$ составляющих конденсаторов, когда распределение напряжений относится только за счет емкостных сопротивлений.

Справедливы следующие соотношения:

$$P_2 = U_1^2 \omega C_1 \operatorname{tg} \delta_1 + U_2^2 \omega C_2 \operatorname{tg} \delta_2 = U^2 \omega C \operatorname{tg} \delta;$$

$$\frac{U_1}{U_2} = \frac{C_2}{C_1};$$

$$U_1 + U_2 = U;$$

$$\operatorname{tg} \delta_2 = \frac{U_1^2 \omega C_1 \operatorname{tg} \delta_1 + U_2^2 \omega C_2 \operatorname{tg} \delta_2}{U^2 \omega C} =$$

$$= \frac{\left(\frac{C}{C_1 + C_2}\right)^2 C_1 \operatorname{tg} \delta_1 + \left(\frac{C}{C_1 + C_2}\right)^2 C_2 \operatorname{tg} \delta_2}{\frac{C_1 C_2}{C_1 + C_2}} = \frac{C_2 \operatorname{tg} \delta_1 + C_1 \operatorname{tg} \delta_2}{C_1 + C_2}.$$

Диэлектрическая проницаемость сложных диэлектриков, представляющих собой смесь компонентов с различными диэлектрическими проницаемостями, может быть в первом приближении (при не слишком большом различии ϵ компонентов) определена на основании уравнения Лихтенекера, которое в общем случае имеет в виду расчет самых различных свойств (например теплопроводности, показателя преломления и др.):

$$\epsilon^x = \vartheta_1 \epsilon_1^x + \vartheta_2 \epsilon_2^x;$$

здесь ϵ , ϵ_1 и ϵ_2 — соответственно диэлектрические проницаемости смеси и отдельных компонентов;

ϑ_1 и ϑ_2 — объемные концентрации компонентов, удовлетворяющие соотношению $\vartheta_1 + \vartheta_2 = 1$;

x — константа, характеризующая распределение компонентов и принимающая значения от $+1$ до -1 .

При параллельном включении компонентов $x = 1$, и выражение имеет вид:

$$\epsilon = \vartheta_1 \epsilon_1 + \vartheta_2 \epsilon_2.$$

При последовательном включении компонентов, когда $x = -1$, мы имеем:

$$\frac{1}{\epsilon} = \frac{\vartheta_1}{\epsilon_1} + \frac{\vartheta_2}{\epsilon_2}.$$

Наконец, когда оба компонента распределены хаотически (что как раз имеет место в ряде интересующих нас технических диэлектриков, например в керамике), уравнение Лихтенекера дает:

$$\ln \varepsilon = \vartheta_1 \ln \varepsilon_1 + \vartheta_2 \ln \varepsilon_2.$$

Температурный коэффициент диэлектрической проницаемости сложного диэлектрика определяется на основании дифференцирования предыдущего уравнения по температуре, что дает:

$$\frac{1}{\varepsilon} \cdot \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{\vartheta_1}{\varepsilon_1} \cdot \frac{d\varepsilon_1}{dt} + \frac{\vartheta_2}{\varepsilon_2} \cdot \frac{d\varepsilon_2}{dt}.$$

При значительном различии диэлектрических проницаемостей компонентов смесей удобно пользоваться для расчетов диэлектрической проницаемости формулой Оделевского:

$$\varepsilon_{c.u.} = B + \sqrt{B^2 + \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{2}},$$

где

$$B = \frac{(3\vartheta_1 - 1) \varepsilon_1 + (3\vartheta_2 - 1) \varepsilon_2}{4},$$

причем ϑ_1 и ϑ_2 — объемные концентрации компонентов, которые определяются как отношения весовых концентраций к плотности вещества:

$$\vartheta = \frac{f_1 \rho M_1}{\rho_1 (M_1 f_1 + M_2 f_2)},$$

где f_1, f_2 — молярные концентрации компонентов;

ρ — плотность смеси;

M_1, M_2 — молекулярные веса;

ρ_1 — плотность компонента.

Тангенс угла диэлектрических потерь двух сложных компонентов диэлектрика можно вычислить по формуле Назарова:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{q_1 q_2 (k_2 q_1 + k_1 q_2) + \omega (k_2 q_2 \varepsilon_1^2 + k_1 q_1 \varepsilon_2^2)}{\omega [(k_2 q_1^2 \varepsilon_2 + k_1 q_2^2 \varepsilon_1) + \omega^2 \varepsilon_1 \varepsilon_2 (k_2 \varepsilon_1 + k_1 \varepsilon_2)]},$$

где $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ — относительные диэлектрические проницаемости компонентов;

q_1, q_2 — активные проводимости компонентов при переменном напряжении;

k_1, k_2 — объемные концентрации компонентов в долях единицы ($k_1 + k_2 = 1$);

ω — угловая частота.

§ 3. Электропроводность радиокерамики

Электропроводность отличается от поляризации тем, что относительное положение электрических зарядов в диэлектрике не изменяется во времени, хотя они непрерывно перемещаются и число их может меняться, а на электродах происходит обмен. При поля-

ризации относительное положение электрических зарядов в диэлектрике изменяется во времени, а обмена зарядов не происходит, или он идет лишь на одном электроде.

Носителями тока в электрокерамике могут быть электроны, ионы или те и другие (смешанная проводимость). В каждом отдельном случае вопрос о механизме электропроводности решается на основании данных об энергии активации носителя тока. Известно, например, что для каменной соли энергия активации ионов натрия при нормальной температуре составляет около 0,85 эв. Энергия активации ионов хлора в три раза больше, а энергия активации электронов равна 6 эв, тогда как энергия теплового движения всего лишь 0,025 эв.

Удельная электропроводность выражается в общем случае следующей простой зависимостью:

$$\gamma = qni,$$

где q — заряд носителя в кулонах;

n — число носителей в единице объема (1 см^3);

u — подвижность в $\text{см}^2/\text{сек} \cdot \text{в}$;

γ — удельная электропроводность в $(\text{ом} \cdot \text{см})^{-1}$.

При этом предполагается, что концентрация носителей и подвижность u не зависят от напряженности электрического поля; напротив, скорость перемещения v пропорциональна напряженности поля: $v = uE$ [$\text{см}/\text{сек}$].

Подвижность электронов на много порядков больше, чем подвижность ионов; в двуокиси титана, например, подвижность электронов составляет около $1 \text{ см}^2/\text{сек} \cdot \text{в}$, тогда как подвижность ионов в алюмосиликатной керамике всего лишь $10^{-9} - 10^{-12} \text{ см}^2/\text{сек} \cdot \text{в}$. В связи с указанным в диэлектрике с электронной электропроводностью концентрация электронов в $10^9 - 10^{12}$ раз меньше, чем число носителей в диэлектрике с ионной электропроводностью, при одинаковой зарядности носителей тока и одинаковом значении электропроводности.

Как было отмечено ранее, при ионной электропроводности число диссоциированных ионов находится в экспоненциальной зависимости от температуры:

$$n_T = n_0 e^{-\frac{W_d}{kT}},$$

где n_0 — общее число ионов в 1 см^3 ;

W_d — энергия диссоциации;

kT — тепловая энергия.

Подвижность иона также выражается экспоненциальной формулой зависимости от температуры:

$$u_T = C e^{-\frac{W_u}{kT}},$$

где C — предельная подвижность иона;

W_u — энергия перемещения иона, определяющая переход его из одного неравновесного положения в другое.

На рис. 30 показана схема для положения иона в узле решетки и положения иона в междуузлии. Подставляя n и u в формулу для электропроводности и объединяя постоянные n_0 , q и C одним коэффициентом A , имеем:

$$\gamma_T = A e^{-\frac{W_\partial + W_u}{kT}} = A e^{-\frac{B}{T}},$$

где

$$B = \frac{W_\partial + W_u}{k}.$$

Формула показывает, что чем больше значения энергии диссоциации и перемещения, тем резче изменяется электропроводность с температурой.

Численное значение коэффициента B находится из экспериментально полученной зависимости электропроводности от температуры по формуле:

$$B = \frac{\Delta \ln \gamma}{\Delta \frac{1}{T}}.$$

Ввиду того, что обычно $W_\partial \gg W_u$, величина электропроводности при изменении температуры определяется главным образом изменением концентрации носителей.

Коэффициент A для твердых ионных диэлектриков по Френкелю определяется следующим образом:

$$A = v \frac{n_0 q^{2\delta^2}}{6kT},$$

где δ — средняя длина пробега иона в междуузлии (расстояние между двумя соседними полуустойчивыми положениями);
 v — собственная частота колебания иона.

Обращает на себя внимание, что энергия активации частиц в подавляющем большинстве случаев значительно превосходит энергию теплового движения при комнатной температуре, и тем не менее диэлектрики обладают неизменной в широком интервале температур экспоненциальной температурной зависимостью электропроводности, причем диссоциация решетки, а следовательно, электропроводность обнаруживаются уже при самых низких температурах. Для каменной соли, например, получаем:

$$W = eV = \frac{W}{e} e = \frac{Bke}{e} = \frac{10\,000 \cdot 1,37 \cdot 10^{-16} \cdot 300 e}{4,77 \cdot 10^{-10}} = 0,85 \text{ эв.}$$

Для теплового движения имеем:

$$kT = eV = \frac{1,37 \cdot 10^{-16} \cdot 300 \cdot 300 e}{4,77 \cdot 10^{-10}} = 0,025 \text{ эв.}$$

Таким образом, отношение

$$\frac{W}{kT} = \frac{0,85}{0,025} = 34.$$

Объяснением электропроводности при низких температурах служат флуктуации теплового движения.

Поскольку, как указывалось, энергия диссоциации для электронов в каменной соли составляет 6 эв, участие электронов в ее электропроводности практически не обнаруживается.

В общем случае электропроводность диэлектриков в зависимости от температуры выражается формулой:

$$\gamma_T = A_1 e^{-\frac{B_1}{T}} + A_2 e^{-\frac{B_2}{T}} + \dots + A_n e^{-\frac{B_n}{T}} = \sum_i A_i e^{-\frac{U_i}{kT}}.$$

В связи с этим логарифмическая зависимость электропроводности от температуры имеет изломы, как это видно из рис. 49.

При низких температурах обычно измеряют не собственную электропроводность вещества, а обусловленную примесями. В некоторых случаях излом в температурной зависимости электропроводности объясняется тем, что ионы основного вещества имеют различные энергии диссоциации.

Закон Эйнштейна связывает удельную электропроводность γ и коэффициент диффузии ионов D следующим соотношением:

$$= D \frac{Nq^2}{kT}.$$

где N — число пар ионов в 1 см³;
 q — заряд иона.

Коэффициент диффузии изменяется с изменением температуры по экспоненциальному закону:

$$D = D_0 e^{-\frac{U}{kT}} \text{ [см}^2\text{/сек]},$$

где U — энергия разрывления (энергия активации диффузии).

Как видно из рис. 50, а, коэффициент диффузии резко зависит от зарядности иона; при увеличении зарядности иона коэффициент диффузии уменьшается, поскольку в этом случае возрастает энергия закрепления и одновременно увеличиваются силы кулоновского отталкивания ионов одного знака, препятствующие их перемещению.

При увеличении анионного числа, представляющего отношение числа анионов к числу катионов в химической формуле, коэффициент диффузии, как видно из рис. 50, а, также возрастает, что объясняется увеличением рыхлости решетки — увеличением числа незанятых узлов.

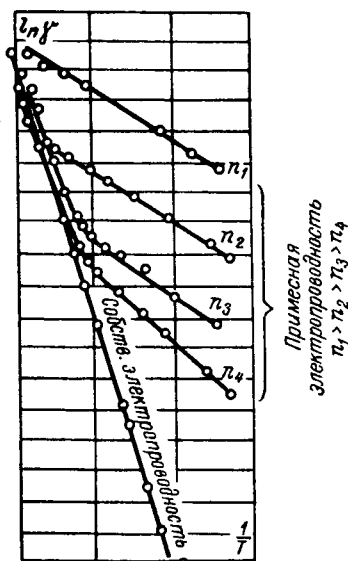


Рис. 49. Собственная и примесная электропроводность диэлектрика с различным содержанием примеси
 n — концентрация примеси

Рис. 50, б показывает, что коэффициент диффузии ионов с оболочкой благородного газа закономерно уменьшается с увеличением ионного радиуса. Коэффициент диффузии ионов низкой зарядности, не отвечающих строению благородного газа, например Ag^{+1} , очень велик ввиду их высокой поляризуемости.

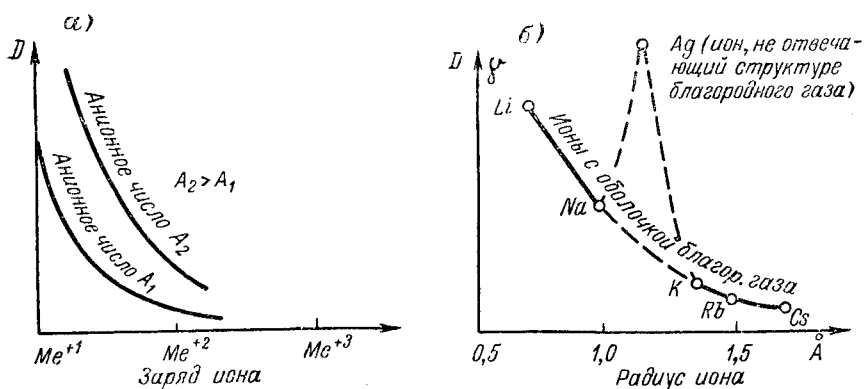


Рис. 50. Зависимость диффузии катионов и электропроводности ионного диэлектрика от заряда и размера иона (качественная картина)

Согласно закону Ома электрическое поле только направляет движение имеющихся свободных зарядов, но не создает их. Область применимости закона Ома, в случае диэлектриков с ионной электропроводностью, распространяется вплоть до очень высоких электрических полей (порядка $10^5 - 10^6$ в/см).

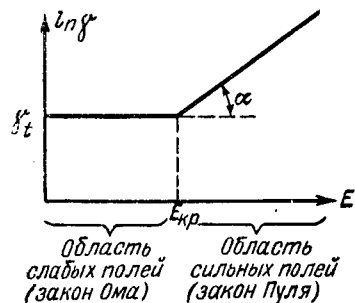


Рис. 51. Влияние сильного поля на электропроводность [Л. 30]

Однако при известной, характерной для каждого диэлектрика напряженности поля появляется зависимость числа зарядов и их подвижности от силы поля (рис. 51). Носителями электропроводности здесь оказываются электроны.

Зависимость электронной электропроводности от силы поля выражается законом Пуля:

$$\gamma = \gamma_t e^{\alpha E},$$

который вместе с законом Ома составляет одно аналитическое выражение:

$$\ln \gamma = \ln \gamma_0 - \frac{U}{2kT} + \frac{\beta}{2kT} E,$$

где

E — напряженность поля;

γ_t и γ_0 — значения электропроводности в области независимости γ от E ;

U — энергия активации;

α и β — коэффициенты, определяющиеся энергетическим спектром запрещенной зоны.

При очень больших напряженностях поля, близких к пробивным значениям, оказывается более точной не формула Пуля, а формула Френкеля:

$$\gamma = \gamma_0 e^{-\frac{U_0 - 2\sqrt{\frac{q^2 E}{\epsilon}}}{2kT}},$$

где q — заряд электрона;

ϵ — диэлектрическая проницаемость при оптических частотах.

При экспериментальном изучении электропроводности электрокерамики почти всегда наблюдается спадение тока во времени, даже тогда, когда приложенное напряжение и температура остаются строго постоянными.

Ранее зависимость тока от времени выражали формулой:

$$i_\tau = \frac{U - P_\tau}{R},$$

где i_τ — ток по истечении времени τ после включения образца под напряжение;

U — приложенное напряжение;

P_τ — так называемая обратная электродвижущая сила поляризации;

R — условное истинное сопротивление.

Приведенное выражение имело в основе предположение, что в диэлектриках, подобно металлам, временная зависимость удельного объемного сопротивления не должна иметь места. Поэтому, с целью избежания такой зависимости, «истинное сопротивление» относили не ко всей толщине образца, а лишь к некоторой части (за вычетом тонкого слоя высокого сопротивления). Такое «истинное» сопротивление уже нельзя считать истинным в собственном смысле слова — оно является резко заниженным против истинного.

Действительно, первоначально однородный диэлектрик в результате перераспределения электрических зарядов при постоянном напряжении преобразуется в двухслойный или трехслойный с неодинаковым сопротивлением изоляции слоев. Однако рассматривать сопротивление изоляции этих слоев порознь едва ли целесообразно.

Истинное сопротивление образца диэлектрика, определяющее величину сквозного тока при временах, когда электронная и ионная поляризации завершились, может быть вычислено по следующей формуле:

$$R_{ска} = \frac{U}{I - \sum I_n},$$

причем $\sum I_n$ — сумма токов при замедленной поляризации.

Ввиду того, что определение поляризационных токов представляет значительные трудности, практически сопротивление рассчитывают без их учета, как частное от деления напряжения на ток, обнаруженный через длительное время после включения напряжения, когда поляризационными токами можно пренебречь; практически измерения производятся спустя одну минуту после включения напряжения.

Применение керамических диэлектриков при все более и более повышенных температурах вызвало необходимость тщательного изучения их электропроводности не только в слабых полях и при

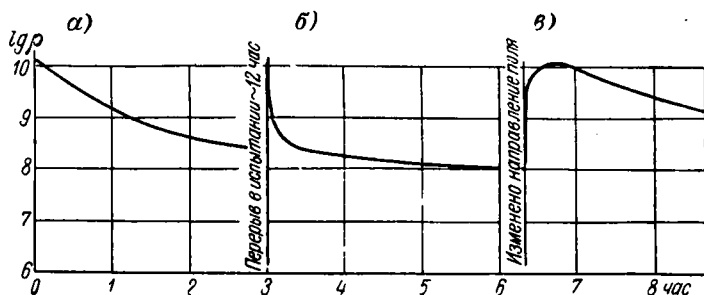


Рис. 52. Зависимость удельного объемного сопротивления рутиловой керамики от длительности воздействия напряжения; $E = 500$ в/мм; $t = 250^\circ\text{C}$

кратковременном воздействии напряжения, но также и в зависимости от длительности приложения напряжения, в условиях разных температур и напряженностей электрического поля.

Временные зависимости электрического сопротивления титано-содержащей керамики имеют совершенно иной характер, нежели временные зависимости объемного сопротивления многих других диэлектриков, которые изучались ранее А. Ф. Иоффе и его учениками, — каменной соли, кальцита, стекл. Как отмечалось, для таких диэлектриков имеет место увеличение объемного сопротивления со временем в связи с эффектом так называемой высоковольтной поляризации. Наоборот, объемное сопротивление титано-содержащей керамики — рутиловой, перовскитовой — уменьшается со временем (рис. 52, а). * Снятие напряжения — своего рода «отдых», а также изменение полярности восстанавливают сопротивление изоляции до первоначального значения (рис. 52, в).

Отмеченное обратимое изменение электрического сопротивления получило название «ползучести». Ползучесть характеризуется не только изменением удельного объемного сопротивления со временем, но и с напряженностью поля. Из рис. 53 видно, что для каждой температуры можно фиксировать определенное значение напряженности поля, когда начинается отклонение от закона Ома.

* Рис. 52—55 даны по исследованиям Л. В. Смирнова.

Рутиловая керамика с заметной ползучестью отличается неодинаковой электропроводностью в разных направлениях по отношению к направлению первоначальной поляризации (вентильный эффект, рис. 54). Это явление можно объяснить своеобразной замедленной электронной поляризацией керамики с зернистой поликристаллической структурой. Наличие запорных слоев вызывает перераспределение напряженности электрического поля, причем вследствие эффекта сильного поля увеличивается число носителей.

Закалка, способствующая увеличению числа дефектов решетки, усиливает эффект ползучести (рис. 55).

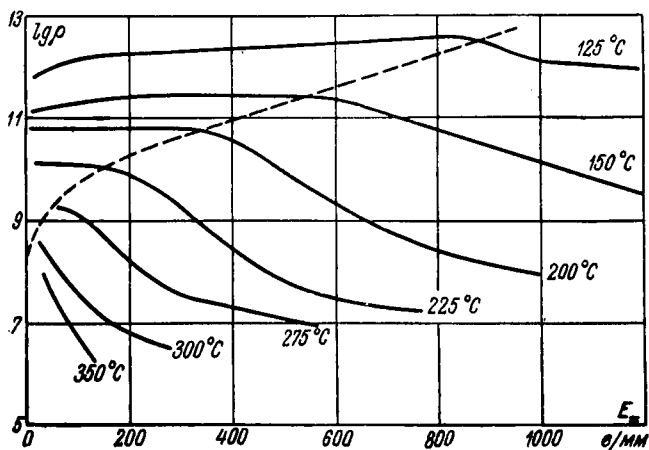


Рис. 53. Зависимость удельного объемного сопротивления рутиловой керамики от напряженности электрического поля при разных температурах

Керамические материалы, в отличие от органической изоляции, не стареют в смысле необратимых изменений свойств при действии высоких температур в обычных атмосферных условиях. Однако в электрическом поле наблюдается химическое старение керамики, часто приводящее к потере электрической прочности диэлектрика.

Электрохимическое старение не следует сопоставлять с электрическим старением, без приложения поля, наблюдаемым в сегнетокерамике. Было бы неправильно также явление ползучести само по себе относить к процессам электрохимического старения. Однако ползучесть способствует развитию процесса необратимого ухудшения электрических свойств титаносодержащей керамики. Необратимые изменения в титаносодержащей керамике объясняются выходом кислорода из решетки. Наиболее вероятен выход кислорода с поверхности образца и вблизи всякого рода дефектов — трещин, пор и др. В этом случае возникает отклонение от стехиометрии, которое может быть устранено лишь путем

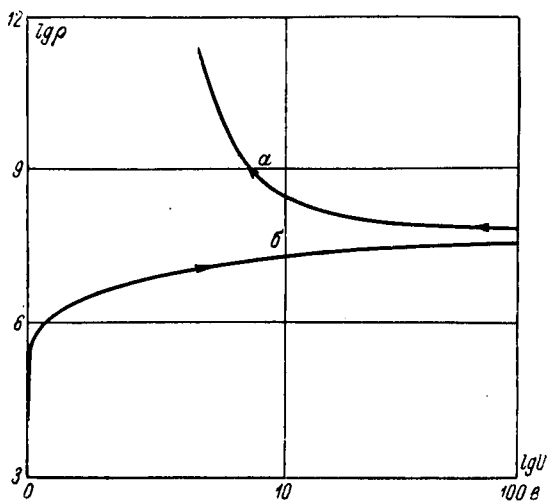


Рис. 54. Зависимость удельного объемного сопротивления образца рутиловой керамики, предварительно поляризованного при напряжении 1000 в и $t = 250^\circ \text{C}$, от напряжения; t° образца при измерении 200°C ; толщина образца 1 мм

a — направление поляризации; *b* — направление, противоположное поляризации

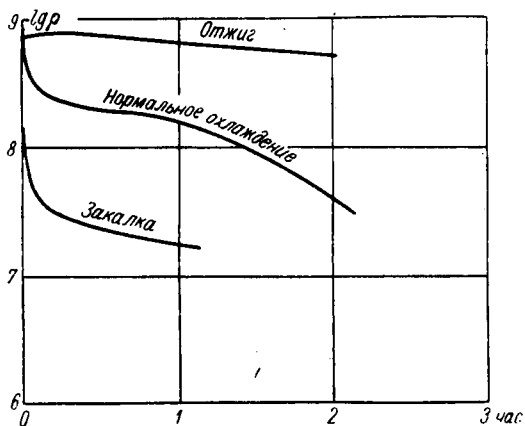


Рис. 55. Удельное объемное сопротивление перовскитовой керамики в зависимости от времени воздействия напряжения при разных режимах охлаждения образцов; $E = 1000 \text{ в/мм}$; $t = 400^\circ \text{C}$; электроды — графитовые

прокалки образца при высокой температуре в окислительной газовой среде.

Обязательным условием для электрохимического старения керамики является участие в электропроводности хотя бы одного сорта ионов диэлектрика. Если электропроводность чисто электронная, — электрохимическое старение невозможно. В некоторых видах керамики, например рутиловой, перовскитовой и др., ионная электропроводность в сравнении с электронной ничтожно мала; и тем не менее она достаточна, чтобы, спустя некоторое время, при повышенной температуре и серебряных электродах происходило «старение» материала.

Поскольку электроды и диэлектрик в электрическом отношении представляют единую систему и между ними происходит обмен зарядами (одновременно на аноде и на катоде), — в общем

Таблица 9

Классификация механизмов электропроводности радиокерамики

№ пп.	Механизм электропроводности	Вид керамики, характеризующейся данным механизмом электропроводности	Особенности электропроводности
I	Катион-катионная	Керамика с подвижными катионами (муллитовая, клиноэнстатитовая, корундовая) при серебряных электродах	Движение ионов-носителей (Ag^{+1} , Me^{+}) в одном направлении
II	Анион-катионная	Керамика с подвижными ионами преимущественно при высоких температурах	Движение ионов-носителей (O^{-2} , Me^{+}) в противоположном направлении
III	Электрон-катионная	Керамика с переменной валентностью катионов при серебряных электродах	Движение носителей (Ag^{+1} , \bar{e}) в противоположном направлении Процесс электровосстановления по реакции: $Ti^{+4} \rightarrow Ti^{+3} + Ag^{+1}$
IV	Электрон-анионная	Керамика с переменной валентностью катионов преимущественно при высоких температурах	Движение носителей (O^{-2} , \bar{e}) в одном направлении Процесс электровосстановления по реакции: * $Ti^{+4} + \bar{e} \rightarrow Ti^{+3}$
V	Чисто электронная	Керамика на основе соединений с атомной решеткой типа BN	Движение носителей-электронов в одном направлении Электрохимическое старение исключено

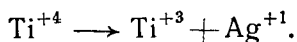
* Выделение кислорода при этом возможно также вне электродов („без-электродный процесс“).

случае следует указать на пять механизмов электропроводности, как это показано в табл. 9.

I. Катион-катионная электропроводность. Подвижными являются ионы одного знака — катионы. Они выделяются у катода, нейтрализуясь и образуя атомы вещества (иногда дендриты). Однако это может иметь место, поскольку анодом являются такие металлы, как серебро, ионы которых диффундируют в диэлектрик и замещают собой превращающиеся в атомы катионы диэлектрика. В свою очередь ионы серебра в ряде случаев, участвуя в сквозной электропроводности, также нейтрализуются у катода с одновременным замещением их ионами с электрода.

II. Анион-катионная электропроводность. Подвижными являются и положительные, и отрицательные ионы. Они выделяются у катода и анода соответственно, нейтрализуясь и образуя атомы вещества.

III. Электрон-катионная электропроводность. Подвижными являются ионы одного знака — катионы, выделяющиеся из электрода (анода). При этом у катода электрон переходит в диэлектрик и восстанавливает катион диэлектрика. Этот механизм обычно имеет место в диэлектриках с катионами переменной валентности; например в титаносодержащей керамике наряду с чисто электронным током идет процесс электровосстановления двуокиси титана по реакции:



Ионы серебра мигрируют в первую очередь по поверхности и дефектам керамики.

IV. Электрон-анионная электропроводность. Подвижными являются ионы одного знака — анионы. Они выделяются у анода или в дефектах решетки, нейтрализуясь, образуя атомы вещества и F -центры (например в титаносодержащей керамике наряду с чисто электронным током идет процесс электровосстановления двуокиси титана по реакции $\text{Ti}^{+4} + \bar{e} \rightarrow \text{Ti}^{+3}$).

V. Чисто электронная электропроводность. Такой вид электропроводности характерен для веществ с атомной решеткой и окислов металлов большой валентности при низких температурах.

Перечисленные виды электропроводности часто накладываются один на другой. Для двуокиси титана при невысоких температурах наблюдается чисто электронная электропроводность, при повышенных температурах — также электрон-анионная и, наконец, при повышенных температурах и серебряных электродах появляется электрон-катионная составляющая электропроводности. В результате прогрессирующего уменьшения сопротивления изоляции при повышенных температурах увеличивается $\text{tg } \delta$ керамики и наступает пробой. Старение алюмо-

силикатной керамики—фарфора, стеатита и др., с большой ионной проводимостью, при повышенных температурах и серебряных электродах обуславливается образованием дендритов, в частности серебра.

Материалы, содержащие свободную двуокись титана, например рутиловая керамика, особенно неблагоприятны с точки зрения их применения при повышенных температурах. Несколько лучшими характеристиками отличается керамика на основе химических соединений с двуокисью титана. Другим классом материалов с рассматриваемой точки зрения являются беститановая керамика (алюмосиликатная, цирконатовая, станнатная), у которой явление старения очень ослаблено.

О природе электропроводности керамических материалов, электронной или ионной, обычно судят, пользуясь на протяжении ряда лет так называемой методикой Тубанда, путем взвешивания испытуемого образца и электродов. Такая методика является достаточно сложной.

Наши работы по изучению природы электропроводности керамики показали, что характер электропроводности может быть гораздо проще обнаружен путем сопоставления экспериментальных зависимостей тока от времени при серебряных и платиновых (или золотых) электродах. Эта методика основана на том, что при серебряных электродах наблюдается диффузия серебра в керамику, тогда как при платиновых электродах этого почти нет. Ионная электропроводность имеет место, если в случае платиновых электродов ток резко падает со временем, а в случае серебряных электродов, когда механизм электропроводности отвечает пп. I и III приведенной классификации, явление абсорбции почти не обнаруживается. Отсутствие зависимости тока от времени при платиновых и серебряных электродах позволяет прийти к выводу о наличии чисто электронной проводимости.

На рис. 56 показан характер зависимости тока проводимости от времени при постоянном напряжении для керамики с электронной и ионной электропроводностью.

При нормальной температуре и невысокой относительной влажности окружающей среды детали из разных видов электрокерамики характеризуются высоким значением сопротивления

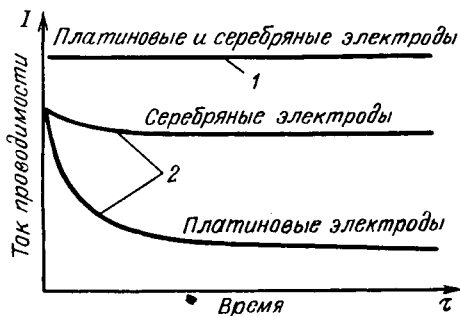


Рис. 56. Зависимость тока проводимости от времени при постоянном напряжении [Л. 8]

1 — электронная проводимость; 2 — ионная проводимость

изоляции, более 10^{14} ом. Однако при повышенных и высоких температурах необходимо применять керамику специального состава.

Исключительно резкое снижение сопротивления изоляции деталей из электрокерамики наблюдается, когда относительная влажность воздуха превосходит 70—75%, причем поверхность детали загрязнена (например ее касались руками).

При высокой влажности воздуха примеси в виде солей диссоциируют и создают проводящую пленку на поверхности. Высокое значение поверхностного сопротивления обеспечивается путем тщательной очистки деталей, желательнее путем кипячения в дистиллированной воде.

При использовании керамических деталей в условиях высокой влажности воздуха, конечно, совершенно необходимо, чтобы керамика не имела открытой объемной пористости.

Произведение из сопротивления изоляции диэлектрика конденсатора на его емкость принято называть постоянной времени конденсатора τ . Значение τ определяется из выражения:

$$U_{\tau} = U_0 e^{-\frac{\tau}{RC}};$$

при $\tau = RC$

$$U_{\tau} = \frac{U_0}{e};$$

здесь U_{τ} — напряжение на электродах конденсатора спустя время τ после его отключения от источника;

U_0 — напряжение, до которого был заряжен конденсатор ($\tau = 0$);

R — сопротивление изоляции;

C — емкость конденсатора.

Легко показать, что

$$\tau = R_{из}C = 0,884 \cdot 10^{-13} \rho_V \varepsilon.$$

Величину τ выражают в $ом \cdot ф$, $Мом \cdot мкф$ или в секундах:

$$ом \cdot ф = \frac{в}{а} \cdot \frac{а \cdot сек}{в} = сек.$$

Чем ниже частота напряжения, тем больше, как правило, должна быть постоянная времени конденсатора, а следовательно, тем выше должно быть удельное объемное сопротивление диэлектрика.

§ 4. Разрушение радиокерамики в электрическом поле

Различают четыре вида пробоя твердых диэлектриков:

- 1) электрический пробой макроскопически однородных диэлектриков;
- 2) электрический пробой неоднородных диэлектриков;
- 3) тепловой пробой;
- 4) химический пробой.

Каждый из указанных механизмов пробоя может иметь место для одного и того же материала в зависимости: от характера электрического поля — постоянного или переменного, импульсного, низкой или высокой частоты; наличия в диэлектрике дефектов, в частности закрытых пор; условий охлаждения. Ниже рассматриваются возможные виды пробоя радиокерамики и условия, при которых они возникают.

Электрический пробой макроскопически однородных диэлектриков

Этот вид пробоя характеризуется весьма быстрым развитием, он протекает за время менее 10^{-7} — 10^{-8} сек., не обусловлен тепловой энергией, хотя величина электрической прочности при электрическом пробое зависит от температуры и сопровождается в своей начальной стадии разрушением диэлектрика в очень узком канале.

Электрический пробой по своей природе является чисто электронным процессом, когда из немногих начальных электронов создается электронная лавина. Согласно современным представлениям свободные электроны, всегда находящиеся в твердом теле, рассеивают энергию своего движения, накопленную в электрическом поле, за счет возбуждения упругих колебаний кристаллической решетки. Электроны, достигшие определенной критической скорости, производят отщепление новых электронов, и стационарное состояние нарушается, т. е. возникает ударная ионизация электронами в твердом теле.

Чисто электрический пробой имеет место, когда исключено влияние проводимости и диэлектрических потерь, обуславливающих нагрев материала, а также отсутствует ионизация газовых включений. В случае однородного поля и полной однородности структуры материала пробивные напряжения при электрическом пробое могут служить мерой электрической прочности вещества как такового. Такие условия удается наблюдать для монокристаллов щелочно-галогидных соединений и некоторых органических полимеров. По данным Завадовской и Воробьева, в этом случае $E_{пр}$ достигает более $10 \cdot 10^6$ в/см.

Электрокерамика, всегда содержащая газовые включения, разрушается в электрическом поле вследствие других форм пробоя и поэтому отличается сравнительно невысокой электрической прочностью даже в тонких слоях — не более $4 \cdot 10^5$ в/см.

Электрический пробой неоднородных диэлектриков

Такой пробой характерен для технических диэлектриков, которые в подавляющем большинстве случаев содержат газовые включения. Так же как и электрический пробой однородного диэлектрика, он отличается весьма быстрым развитием. Поэтому наблюдающееся в ряде случаев необратимое изменение

свойств диэлектрика, его старение, требующее длительного времени, следует рассматривать как начало химической формы пробоя. Принято считать, что в однородном поле пробивные

градиенты стекол, фарфора и ряда других твердых диэлектриков не зависят от толщины образца. Однако основные работы по изучению влияния степени однородности поля на электрическую прочность проводились лишь со стеклом при очень малых толщинах образцов — от 0,05 до 0,2—0,5 мм, когда число дефектов невелико.

Данные, приведенные в табл. 10а и на рис. 57 и 58, показывают, что с увеличением толщины образца усиливается неоднородность структуры, возрастает количество слабых мест, газовых включений и резко снижаются пробивные напряженности как в однородном, так и в неоднородном полях.

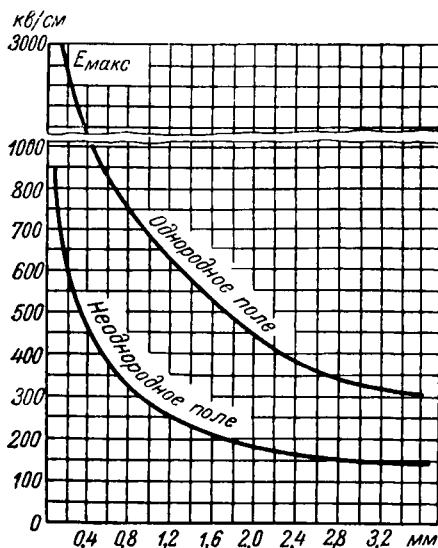


Рис. 57. Зависимость пробивной напряженности силикатного стекла от толщины образца при $f = 50$ гц

Из рис. 59 следует, что чем меньше площадь электродов, тем выше значение пробивной напряженности керамических мате-

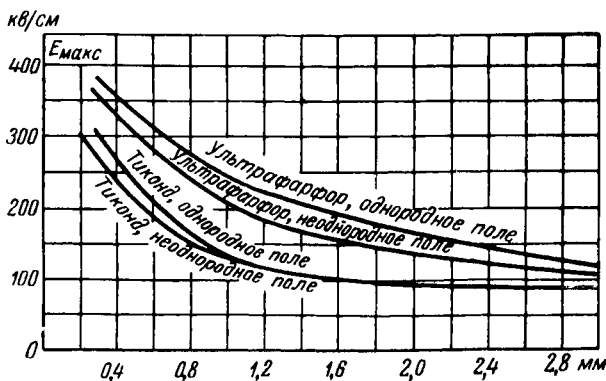


Рис. 58. Зависимость пробивной напряженности ультрафарфора и рутиловой керамики от толщины образца при $f = 50$ гц

риалов; поэтому образцы рутиловой керамики с электродами игла — плоскость отличаются значительно более высокой пробивной напряженностью, чем образцы того же материала и

той же толщины с дисковыми электродами, хотя в первом случае имеет место резко неоднородное электрическое поле.

В табл. 106 показано, как влияет вид приложенного напряжения на электрическую прочность стекла и керамики.

Таблица 10а

Пробивная напряженность керамических материалов и стекол в зависимости от толщины образца и степени однородности поля

Группа материалов	Наименование материала	Толщина образца, мм	Пробивная напряженность (E_{\max}), кв/см при $f=50$ гц	
			испытание в масле	испытание в трикрезилфосфате ($\rho \approx 5 \cdot 10^7$ ом·см)
I	Рутиловая керамика	0,3	270	310
		1,5	105	105
		3,0	85	90
I	Корундовая керамика (ультрафарфор)	0,3	360	385
		1,5	170	200
		3,0	110	120
	Изоляторный фарфор	3,5	120	135
II	Стекло силикатно-щелочное	0,010	—	3000
		0,1	1000	3000
		1,15	250	570
		1,80	208	525

Таблица 10б

Пробивная напряженность керамических материалов и стекол при постоянном и переменном напряжениях и разных толщинах образца

Группа материалов	Наименование материала	Толщина образца, мм	Пробивная напряженность при испытании в масле, кв/см	
			при постоянном напряжении	при $f=50$ гц (E_{\max})
I	Рутиловая керамика	0,3	350	270
		1,5	175	105
		3,0	120	85
I	Корундовая керамика (ультрафарфор)	0,3	410	360
		1,5	250	170
		3,0	190	110
II	Стекло силикатно-щелочное	1,5	300	220
		2,5	220	150

Электрическая прочность титанатов щелочно-земельных металлов при $f=50$ гц и нормальной температуре приведена в табл. 11 [Л. 33].

Обращает на себя внимание очень низкая электрическая прочность титаната бария.

Таблица 11

Пробивная напряженность титанатов щелочно-земельных металлов при $f=50$ гц (толщина образца 1,5 мм)

Наименование материала	Диэлектрическая проницаемость	Пробивная напряженность при испытании в масле $E_{\text{макс}}$ кв/см
Титанат магния . . .	14	100
» кальция . . .	130	140
» цинка . . .	27	325
» стронция . . .	160	150
» кадмия . . .	200	150
» бария . . .	6000	65

Из табл. 12 [Л. 33] видно, что электрическую прочность поликристаллического титаната бария нельзя непосредственно связывать с величиной его диэлектрической проницаемости. Фазовые переходы в титанате бария, появление спонтанной поляризации не оказывают заметного влияния на электрическую прочность.

Такие же результаты были получены авторами [Л. 33] при сопоставлении при одной и той же температуре электрической прочности сегнетоэлектрической и несегнетоэлектрической модификаций титаната бария, когда значения диэлектрической проницаемости отличаются на два порядка ($\epsilon = 60$ и $\epsilon = 6000$).

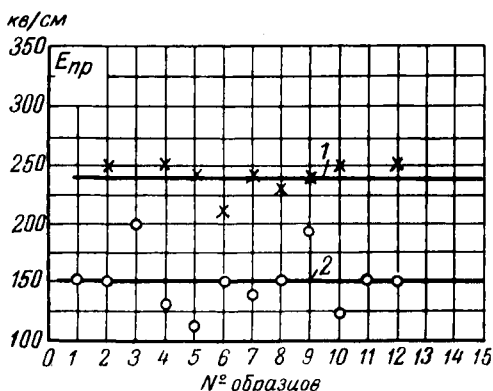


Рис. 59. Пробивная напряженность рутиловой керамики при постоянном напряжении и различной конфигурации электродов; образцы толщиной 1,6—1,7 мм помещались в масло

1 — электроды игла — плоскость; 2 — электроды плоскость — плоскость

Из табл. 13 [Л. 70] следует, что электрическая прочность титанатов щелочно-земельных металлов при $f=50$ гц вплоть до 180°C не зависит от температуры.

Согласно [Л. 70] электрическая прочность титанатов при постоянном напряжении, как правило, выше, чем при переменном напряжении частоты 50 гц. Рис. 60, 61 и 62 показывают, что пробивная напряженность стеатитовой керамики, титаната бария и титаната стронция практически не зависит от температуры вплоть до 200°С при переменном напряжении и снижается, а в некоторых случаях увеличивается при постоянном напряжении. Авторы [Л. 25, 70] связывают полученные результаты с неоднородной структурой керамики.

Таблица 12

Пробивная напряженность поликристаллического титаната бария в зависимости от температуры при $f = 50$ гц (толщина образца 1 мм)

Температура, °С	-183	18	80	112	145
Значение диэлектрической про- ницаемости	4300	5800	5700	2800	1800
Пробивная напряженность при испытании в жидком кислоро- де (-183°С) и в масле ($E_{макс}$, кв/см)	66	65	67	71	66

Температура, при которой начинается заметное снижение электрической прочности различных видов радиокерамики, лежит в пределах 200—400°С (рис. 63*).

Таблица 13

Пробивная напряженность титанатов щелочно-земельных металлов в зависимости от температуры при $f = 50$ гц (толщина образца ~ 0,5 мм)

Наименование титаната	Значение ϵ	Пробивная напряженность при испытании в масле ($E_{эфф}$, кв/см)			
		$t = 20^\circ\text{C}$	$t = 80^\circ\text{C}$	$t = 130^\circ\text{C}$	$t = 180^\circ\text{C}$
MgTiO ₃	16	308	319	334	314
BaO · 4TiO ₂	26	224	195	202	204
ZnTiO ₃	22	267	272	280	265
CaTiO ₃	150	204	200	195	198
SrTiO ₃	170	190	196	200	203
BaTiO ₃	1300	58	56	55	65

Резкое уменьшение электрической прочности керамики при толщинах стенки образцов 1,5 мм и более становится очень заметным при высоких частотах. Рабочие градиенты в этом случае

* По данным исследований И. Е. Балыгина и Н. Т. Плащинского.

составляют всего 10—20 кв/см, причем ограничиваются они не тепловым пробоем. Применение принудительного охлаждения (водяного) для мощных высокочастотных конденсаторов, повышающее реактивную мощность по нагреву в 10—15 раз, не позволяет все же увеличивать рабочие напряженности на керамический диэлектрик.

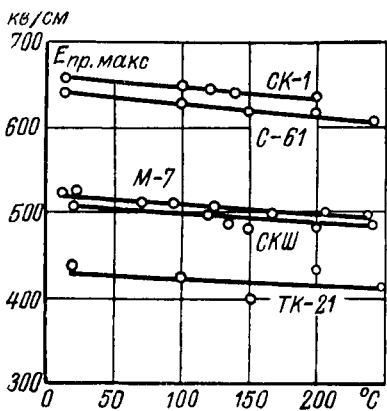


Рис. 60. Зависимость пробивной напряженности от температуры для различных марок стеатита при $f = 50$ гц [Л. 25]

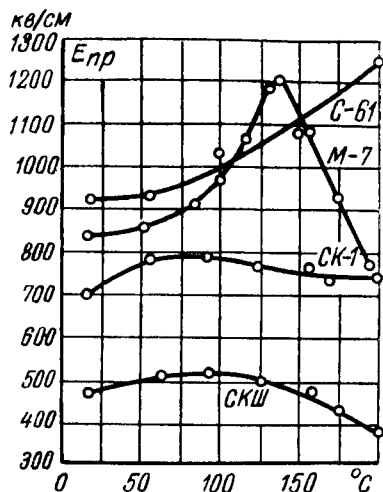


Рис. 61. Зависимость пробивной напряженности от температуры для различных марок стеатита при постоянном напряжении [Л. 25]

В табл. 14 приведены значения электрической прочности при высокой частоте некоторых важнейших керамических материалов. Образцы этих материалов отличались незначительной тол-

Таблица 14

Электрическая прочность рутиловой керамики и стеатита при высокой частоте

Наименование материала	Толщина образца, мм	Пробивная напряженность $E_{эфф}$ (кв/см) при частоте $f = 1 \cdot 10^6$ гц
Рутиловая керамика . .	2,5	48
» »	3,0	40
» »	3,0	42
» »	2,6	46
Стеатит	1,5	50
»	1,7	60

щиной (2,5—3 мм); кроме того, в процессе испытания они подвергались охлаждению проточной водой с тем, чтобы исключить разогрев материала.

При некачественном технологическом процессе изготовления керамических изделий, когда в материале имеются крупные закрытые поры (диаметром до 0,5—1,0 мм), разрушение керамики в поле высокой частоты имеет особый характер. В этом случае пробой обусловливается механическими напряжениями, возникающими между сильно нагретыми за счет ионизационных потерь стенками закрытой поры и менее нагретым объемом диэлектрика. По достижении термомеханическими напряжениями величин, превосходящих предел прочности материала, диэлектрик разрывается, растрескивается. Перед пробоем часто наблюдаются отдельные точечные свечения, связанные с ионизацией газовых включений.

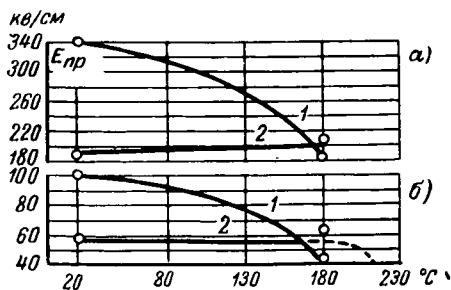


Рис. 62. Зависимость пробивной напряженности от температуры для титанатов стронция (а) и бария (б) [Л. 70]

1 — постоянное напряжение; 2 — $f=50$ гц

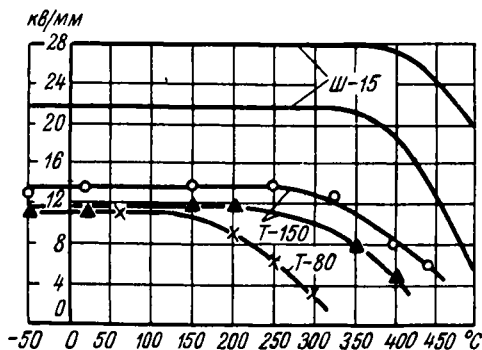


Рис. 63. Зависимость пробивной напряженности от температуры для образцов из керамических материалов Ш-15, Т-150 и Т-80 при постоянном напряжении

Величина пробивной напряженности при ионизационно-механическом пробое на высоких частотах может быть выражена формулой, предложенной Пирятинским [Л. 66] с уточнениями Сканави [Л. 72]:

$$E_{np} = \sqrt[3]{\frac{3\lambda\sigma_{np}\theta(1-\nu)}{\alpha\beta a^3 k f \epsilon}}$$

где λ — теплопроводность материала;
 σ_{np} — предел прочности при сжатии;

- θ — объемная концентрация пор;
- ν — коэффициент Пуассона;
- α — коэффициент линейного расширения;
- β — модуль Юнга;
- a — радиус поры;
- k — коэффициент пропорциональности;
- f — частота поля;
- ϵ — диэлектрическая проницаемость материала.

Обобщая изложенный материал, можно сделать следующие выводы.

1. Электрическая прочность керамики и стекол в большей степени зависит от однородности структуры материала, чем от однородности электрического поля.

2. Керамика при пробое в однородном электрическом поле отличается более низкой пробивной напряженностью, чем стекло; при пробое в неоднородном поле пробивные напряженности керамики и стекла отличаются меньше. Керамические материалы с высокой диэлектрической проницаемостью, линейной поляризацией и с плотной структурой имеют электрическую прочность, близкую к прочности керамики с нормальными значениями диэлектрической проницаемости типа фарфора. Сегнетокерамика (титанат бария) отличается очень низкой электрической прочностью.

3. Электрическая прочность керамики и стекол при переменном напряжении ниже, чем при постоянном, а при высоких частотах снижается особенно резко в связи с интенсивной ионизацией газовых включений, и тем сильнее, чем выше диэлектрическая проницаемость материала.

Химический пробой

Химический пробой радиотехнической керамики имеет особое существенное значение при повышенных температурах и высокой влажности воздуха. Этот вид пробоя наблюдается при постоянном и переменном напряжениях низкой частоты, когда в керамике развиваются электролитические процессы, обуславливающие необратимое уменьшение сопротивления изоляции (электрохимическое старение керамики). Кроме того, химический пробой может иметь место при высоких частотах, если в закрытых порах керамики происходит ионизация газа, сопровождающаяся тепловым эффектом и восстановлением окислов металлов переменной валентности, например TiO_2 .

Химический пробой требует для своего развития длительного времени, поскольку он связан с явлением электровосстановления, переходом ионов в атомы или ионы пониженной зарядности.

Химический пробой тесно связан с явлением электропроводности, возможные механизмы которой были рассмотрены ранее.

В керамике, содержащей окислы металлов переменной валентности (например TiO_2), химический пробой встречается значительно чаще, чем в керамике, состоящей из окислов алюминия, кремния, магния, бария.

Наличие щелочных окислов в алюмосиликатной керамике способствует возникновению химического пробоя и ограничивает допустимую рабочую температуру. При химическом пробое, наблюдаемом при постоянном напряжении и низких частотах в условиях повышенных температур или высокой влажности воздуха, большое значение имеет материал электрода. Как уже отмечалось, серебро, способное диффундировать в керамику, облегчает химический пробой, в противоположность, например, золоту.

На рис. 64 дана зависимость сопротивления изоляции от времени для образцов различных видов керамики с серебряными электродами при постоянном напряжении, температуре $400^\circ C$ и $E = 1,43 \text{ кв/мм}$.

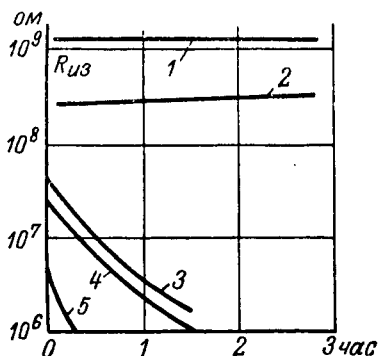


Рис. 64. Зависимость сопротивления изоляции дисковых конденсаторов с серебряными электродами от времени выдержки под напряжением постоянного тока при $t = 400^\circ C$, $U = 1000 \text{ в}$; толщина стенки конденсатора $0,7 \text{ мм}$ [Л. 19]
 1 — цирконатовая керамика; 2 — станнатная керамика; 3 — титанат кальция; 4 — титанат никеля; 5 — керамика Т-80

Тепловой пробой

Тепловой пробой возникает в том случае, когда количество тепла, выделяющегося в диэлектрике за счет электропроводности или диэлектрических потерь, превышает количество тепла, которое может рассеиваться в данных условиях; при этом нарушается тепловое равновесие и процесс приобретает лавинообразный характер.

Явление теплового пробоя сводится к разогреву материала в электрическом поле до температур, соответствующих расплавлению, растрескиванию, обугливанию и пр. Величина напряжения при тепловом пробое является характеристикой не только материала, но и изделия, в противоположность электрическому и ионизационному пробоям, где пробивная напряженность может служить характеристикой материала с точки зрения электрической прочности. Пробивное напряжение, обусловленное нагревом диэлектрика, связано с частотой тока, условиями охлаждения, температурой окружающей среды и др. Кроме того, «тепловое пробивное напряжение» зависит от теплостойкости материала; органические диэлектрики (например полистирол)

имеют более низкие значения тепловых пробивных напряжений, чем неорганические (кварц, керамика), при прочих равных условиях, хотя бы только вследствие их малой теплостойкости.

Температура нагрева изолятора, помещенного в поле высокого напряжения, устанавливается, когда тепловыделение становится равным теплоотдаче в окружающую среду. В большинстве случаев теплоотвод обуславливается конвекцией воздуха. Таковы условия работы подвесных, опорных изоляторов, плат воздушных конденсаторов, керамических конденсаторов, каркасов катушек индуктивности, крестовин и т. д. Теплоотвод за счет теплопроводности окружающей среды имеет место для кабелей, вмонтированных в стены вводов, мачтоопорных изоляторов.

Обычно расчет изоляторов имеет в виду установить рабочее напряжение, которое можно приложить к изделию, причем температура нагрева не должна превосходить некоторой заданной величины.

Известно, что с увеличением приложенного напряжения возрастает реактивная мощность, что при данном $\operatorname{tg} \delta$ вызывает рост тепловыделения и возрастание нагрева изолятора.

Чтобы температура изолятора не превзошла некоторое критическое значение, выше которого неизбежно тепловое разрушение материала, следует правильно установить допустимое напряжение.

Если считать, что весь тепलोперепад происходит вне диэлектрика, то рабочее напряжение можно найти, приравняв тепловыделение количеству отводимого тепла при заданной температуре поверхности изолятора, согласно формуле:

$$U^2 \omega C \operatorname{tg} \delta = \sigma S (t_{\text{раб}} - t_0),$$

где U — напряжение, v ;

ω — угловая частота;

C — емкость изолятора, ϕ ;

$\operatorname{tg} \delta$ — тангенс угла потерь при рабочей температуре;

σ — коэффициент теплоотдачи, $вт/град \cdot см^2$;

S — поверхность изолятора, $см^2$;

$t_{\text{раб}}$, t_0 — температуры поверхности изолятора и окружающей среды.

Формула позволяет с достаточной точностью рассчитывать допустимое напряжение изделий с известной электрической емкостью и хорошей теплопроводностью диэлектрика, например, для керамических конденсаторов.

Уравнение теплового баланса можно построить графически для разных температур поверхности изолятора, приняв, что $\operatorname{tg} \delta$ во всех точках изолятора одинаков. Кривые a , b , c на рис. 65 представляют собой мощность, выделяющуюся в изоляторе за счет диэлектрических потерь, в зависимости от температуры; форма этих кривых определяется соответствующей

зависимостью $\operatorname{tg} \delta$. Таким образом, кривые a, b, c можно рассматривать как $\operatorname{tg} \delta = f(t)$ в масштабе реактивной мощности изолятора при данном напряжении и частоте тока. Такое положение является справедливым, если считать, что диэлектрическая проницаемость материала или, точнее, емкость изолятора не изменяется с температурой, что можно принять для практических расчетов.

Прямая d представляет зависимость теплоотода с поверхности изолятора от температуры. Тангенс угла наклона этой прямой равен произведению поверхности изолятора и коэффициента теплоотдачи. Прямая d пересекает ось абсцисс в точке, соответствующей температуре окружающей среды t_0 .

В общем случае, т. е. при стационарном, устойчивом тепловом состоянии изолятора, кривая a имеет две точки пересечения с прямой d — при так называемой «рабочей температуре» ($t_{\text{раб}}$) и температуре критической ($t_{\text{кр}}$). Диэлектрик, находящийся при определенном напряжении, будет нагреваться за счет диэлектрических потерь, и окончательно установившаяся температура его нагрева будет точно соответствовать $t_{\text{раб}}$.

Однако в практических условиях работы изолятора возможен дополнительный нагрев диэлектрика. В случае конденсатора неизбежен нагрев за счет джоулева тепла в обкладках конденсатора; изоляторы в шкафах передатчиков могут нагреваться лучистой энергией от мощных электронных ламп; изоляторы наружных устройств могут нагреваться солнечными лучами. Наконец, проходные изоляторы мощных устройств, например газонаполненных конденсаторов, будут дополнительно нагреваться джоулевыми потерями в металле. Если нагрев за счет указанных посторонних источников тепла доведет температуру изолятора выше критической ($t_{\text{кр}}$), то, как видно из рисунка, $\operatorname{tg} \delta$ диэлектрика настолько увеличится, что выделяемая мощность превысит отводимое количество тепла, и температура изолятора начнет беспредельно возрастать, вплоть до полного разрушения изолятора, даже если посторонний источник нагрева будет устранен. Критическая температура будет получена в том случае, когда количество тепла от постороннего источника превысит тепло, соответствующее отрезку PP' .

Устойчивая работа изолятора при выделяющейся мощности, выражаемой кривой a , может быть и при температуре выше t_1 . Однако в этом случае количество тепла от постороннего

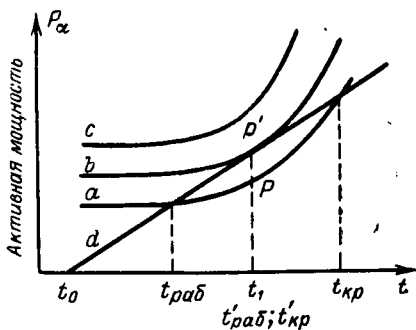


Рис. 65. Температура нагрева изолятора в зависимости от величины реактивной мощности

источника не должно быть больше соответствующего отрезка, заключенного между кривой выделяющейся мощности и прямой отводимого количества тепла.

Разность температур между $t_{кр}$ и $t_{раб}$ указывает на допустимый перегрев изолятора по отношению к рабочей температуре за счет внешних источников тепла. Качество различных изоляторов будет тем выше, чем больше разность $t_{кр} - t_{раб}$ при прочих равных условиях.

На рис. 65 представлены два других, возможных при неправильном расчете изолятора, тепловых состояния, уже нестационарных и неустойчивых. Кривые a , b , c соответствуют разным реактивным мощностям одного и того же изолятора при одинаковой частоте. Кривая b соответствует случаю, когда $t'_{раб}$ и $t'_{кр}$ совпадают и, таким образом, изолятор не имеет никакого запаса по перегреву: малейшее повышение рабочего напряжения или небольшой нагрев за счет постороннего источника тепла приведет изолятор к разрушению. Напряжение, вычисленное для этого критического случая, рассматривается как пробивное при тепловом пробое. Кривая c соответствует неправильно выбранному напряжению, когда данный изолятор перегружен реактивной мощностью и стационарное состояние его невозможно.

Существующие аналитические расчеты электрической прочности изоляции при тепловом пробое, выполненные Фоком, Мантровым и др. [Л. 62, 77], исходят из экспоненциальной зависимости $\lg \delta$ от температуры. В действительности изменение диэлектрических потерь с температурой отвечает более сложному аналитическому выражению, причем в разных интервалах температур вид этого аналитического выражения неодинаков.

Данные, приведенные в табл. 15, показывают, что нельзя говорить о каком-либо постоянном значении коэффициента a , так как для всех обследованных материалов он изменяется как с температурой, так и с частотой.

Кроме того, в керамических диэлектриках при больших напряжениях электрического поля неизбежна ионизация газовых включений, сопровождающаяся дополнительным выделением тепла.

Работы [Л. 62, 77] формулируют условия теплообмена в наиболее простом виде:

$$dQ = \sigma(t_1 - t_0) dS d\tau.$$

Формула предполагает теплоотдачу как конвекцией, так и лучеиспусканием, в силу чего

$$Q = Q_k + Q_a = (\sigma_k + \sigma_a) S(t_1 - t_0) \tau,$$

где Q_a и Q_k — соответственно количество тепла, рассеиваемое лучеиспусканием и конвекцией;

σ_k и σ_a — коэффициенты теплоотдачи, отвечающие соответственно конвективной и радиационной теплоотдаче.

Коэффициент теплоотдачи σ обычно принимается для практических расчетов равным $0,001 \text{ вт/град} \cdot \text{см}^2$. Этот коэффициент зависит от конфигурации изолятора, расположения его в пространстве, разности температур между поверхностью и окружающей средой и других факторов.

Таблица 15

Значения коэффициента a при разных температурах и частотах для различных керамических материалов

Наименование материала	Частота, гц	Интервал температур, $^{\circ}\text{C}$	Коэффициент a при экспоненциальной зависимости $\text{tg} \delta = \text{tg} \delta_0 e^{a(t-t_0)}$
Радиофарфор	$8,5 \cdot 10^4$	20—85	2,52
		85—150	6,57
		150—215	9,55
	$9 \cdot 10^6$	20—85	3,15
		85—150	3,85
		150—215	7,05
Рутитовая керамика	$7,5 \cdot 10^5$	20—70	3,90
		70—120	6,15
		120—170	14,40
		170—220	19,70
Ультрафарфор	$7,5 \cdot 10^5$	20—70	6,15
		70—120	7,18
		120—170	8,60
		170—220	9,40

Допускаемая при тепловых расчетах изоляции линейная зависимость теплоотдачи от температуры обусловлена не только соображениями об упрощении математических выражений, но и невозможностью учесть в общем случае соотношение между конвективной и радиационной теплоотдачами, тем более, что аналитические выражения температурных зависимостей σ_k и σ_r различны.

Роль радиационной теплоотдачи в тепловом балансе нагретого тела определяется степенью черноты ϵ_n материала. Для металлических тел степень черноты ϵ_n обычно не превышает 0,06, а для неметаллических тел, в частности неорганических и органических изоляторов, ϵ_n лежит в пределах 0,92—0,96 и еще увеличивается с повышением температуры.

На рис. 66 приведена зависимость количества тепла, рассеиваемого за счет лучеиспускания с единицы площади, от температуры изолятора. Для сравнения на том же рисунке нанесена прямая, тангенсом угла наклона которой служит коэффициент теплоотдачи за счет конвекции, принятый в литературе равным

0,001 вт/град·см². Сопоставление этих зависимостей показывает, что даже при сравнительно невысоких температурах, порядка 100° С, условное значение коэффициента конвективной теплоотдачи, использовавшееся для практических расчетов, сравнимо с удельной величиной теплоотдачи за счет лучеиспускания.

Согласно нашим измерениям, реактивная мощность высоковольтных высокочастотных керамических конденсаторов с электродами,

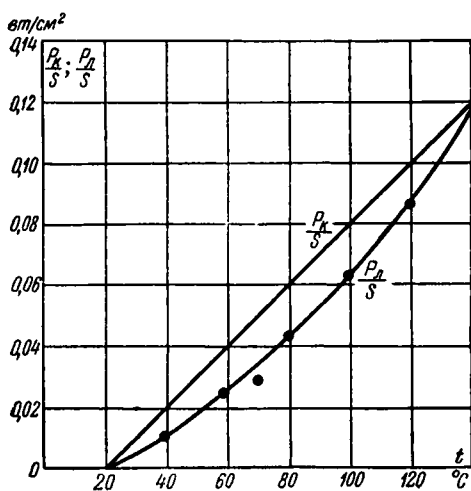


Рис. 66. Удельные значения конвективной ($\sigma_k = 0,001$ вт/град·см²) и радиационной теплоотдачи ($\epsilon_n = 0,95$) в зависимости от температуры

покрытыми цветной эмалью, на 40—45% больше, чем тех же конденсаторов с полированными электродами. В связи с указанным можно сделать вывод о необходимости лакировки высокочастотных керамических конденсаторов не только для защиты серебра от коррозии, но и с тем, чтобы улучшить условия их охлаждения.

Что касается конвективной теплоотдачи, то, очевидно, она может быть определена в каждом отдельном случае, если известен коэффициент конвективной теплоотдачи применительно к конфигурации и размерам детали.

Теплотехника располагает обширным экспериментальным и теоретическим материалом, позволяющим определять коэффициенты теплоотдачи деталей различной конфигурации. Наибольший технический интерес представляет цилиндрическая конфигурация образцов. Согласно работам [Л. 51, 63] коэффициент теплоотдачи σ_k вертикально и горизонтально расположенных гладких цилиндров удовлетворяет формуле:

$$\sigma_k = k \left(\frac{\Delta t}{d} \right)^{0,25} \psi(l),$$

где k — коэффициент, связанный с расположением цилиндра;
 Δt — перепад температур между поверхностью тела и окружающей средой;

d — диаметр цилиндра, мм;

$\psi(l)$ — коэффициент, связанный с длиной цилиндра и определяемый на основании специальных графиков или аналитических зависимостей.

Если длина вертикально расположенного цилиндра больше 300 мм, то коэффициент $\psi(l)$ равен единице.

На рис. 67 показано, как изменяется с изменением температуры удельная мощность рассеяния за счет конвекции $\frac{P_k}{S}$ конденсаторов боченочного и горшкового типов (при вертикальном их расположении), а также горизонтально расположенного стержневого изолятора диаметром 25 мм, длиной 200 мм. Из графиков

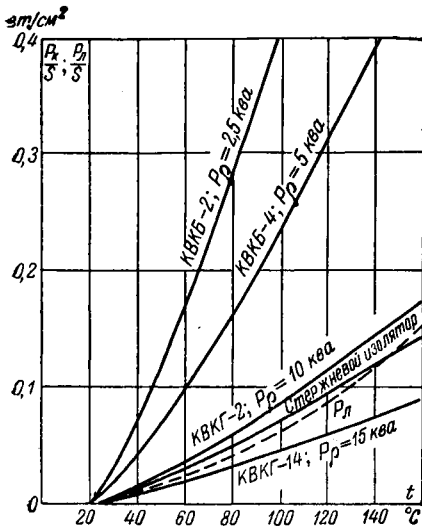


Рис. 67. Зависимость удельной конвективной и радиационной теплоотдачи высоковольтных высокочастотных конденсаторов и изоляторов от температуры

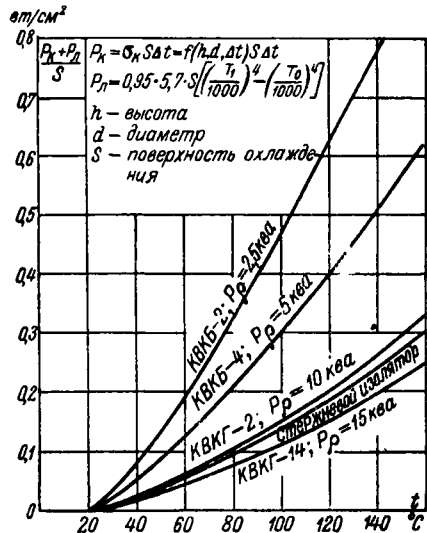


Рис. 68. Зависимость суммарной теплоотдачи (конвективной и радиационной) высоковольтных высокочастотных конденсаторов и изоляторов от температуры

рис. 67 следует, что, в соответствии с формулой для σ_k , чем меньше размеры изделия, тем больше удельная мощность рассеяния; с другой стороны, обнаруживается нелинейность удельной мощности рассеяния, так как σ_k изменяется пропорционально $\sqrt[4]{\Delta t}$. С целью сравнения на рис. 67 нанесена удельная мощность рассеяния за счет лучеиспускания $\frac{P_r}{S}$.

Рис. 68 иллюстрирует эффект суммарной теплоотдачи тех же изделий по отношению к их наружной поверхности.

Из изложенного выше следует, что чисто аналитический метод теплового расчета не может удовлетворительно отразить сложные закономерности, определяющие процессы выделения тепла в диэлектрике и рассеяния его в окружающую среду. Одно только условие одномерности температурного поля уже чрезвычайно ограничивает практическое использование тепловых расчетов изоляции, основывающихся на уравнении Пуассона.

Допущения, которые приходится принимать при аналитических решениях той или иной задачи, отпадают в случае применения графо-аналитического метода расчета. При графо-аналитическом тепловом расчете необходимо рассчитать или экспериментально определить емкость изолятора по диэлектрику, рассчитать значения теплоотдачи в зависимости от температуры, а также иметь экспериментально установленную зависимость $\operatorname{tg} \delta$ от температуры при соответствующем напряжении и частоте для рассматриваемого материала.

С помощью графо-аналитического метода возможен расчет пластин, сплошных и полых цилиндров с осевым или радиальным полем, изоляторов сложной формы (конических, ребристых, юбчатых). Этот метод оказывается совершенно строгим, когда определяют допустимое рабочее напряжение изолятора, $\operatorname{tg} \delta$ которого не зависит или мало зависит от температуры. Однако графо-аналитический метод может быть применен и в случае перераспределения $\operatorname{tg} \delta$ по сечению изолятора. Весьма существенно, чтобы и здесь расчет не был громоздок и в то же время обеспечивал удовлетворительную точность результата.

Из этих соображений может быть выбрано решение тепловой задачи на основании теоремы о среднем:

$$\int_a^b f(x) \varphi(x) dx = f(\zeta) \int_a^b \varphi(x) dx,$$

где ζ — некоторая средняя координата, лежащая внутри промежутка a — b , причем a и b — координаты, отвечающие оси изолятора и наружной поверхности;

$f(x)$ — аналитическое выражение зависимости $\operatorname{tg} \delta$ от координаты;

$\varphi(x)$ — функция размеров изолятора.

На рис. 69, a и b приведены графические построения для случаев, когда $\operatorname{tg} \delta$ не меняется по сечению и когда наблюдается заметная разница между $\operatorname{tg} \delta$ на поверхности и в центре изолятора.

Первоначально устанавливаем критические значения температуры и $\operatorname{tg} \delta$ при допущении, что теплоперепад по сечению отсутствует. Для этого достаточно графически найти точку касания двух кривых — выделяющегося и рассеиваемого тепла (рис. 69, б). В действительности абсцисса точки касания не может быть температурой поверхности, так как еще раньше изолятор будет пробит вследствие наличия теплоперепада. Тем не менее принимаем координаты точки касания за исходные.

Прежде всего находим значение $\operatorname{tg} \delta$, отвечающее точке касания; затем, зная соответствующую активную мощность, определяем теплоперепад в диэлектрике, который окажется большим, чем в действительности, поскольку $\operatorname{tg} \delta$ имеет не интегральное значение, а максимальное. Отрезок, отвечающий величине теплоперепада, мы должны отложить влево от первоначально найденной

температуры с тем, чтобы выбрать другой, более интенсивный режим охлаждения или другую, более низкую реактивную мощность. Уточнить искомые величины можно на основании теоремы о среднем из графического построения, выбирая уже не крайнее, а среднее значение $\operatorname{tg} \delta$.

В подавляющем большинстве случаев при технических тепловых расчетах керамической изоляции интересуются не пробивным напряжением, а реактивной мощностью, при которой температура изолятора будет не больше 70—100° С. Рабочую температуру следует устанавливать, исходя из характера зависимости

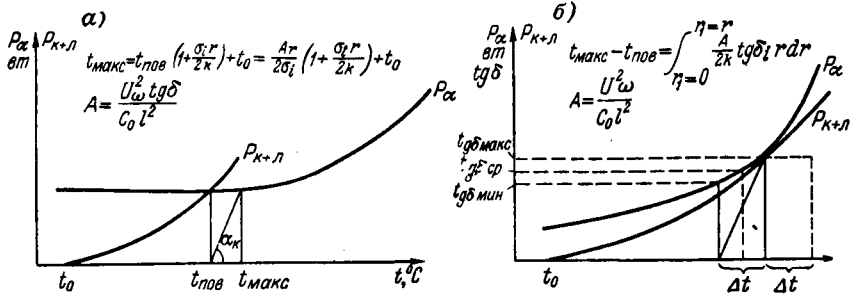


Рис. 69. Графо-аналитический расчет теплового равновесия стержневого изолятора: а — когда $\operatorname{tg} \delta$ не изменяется по сечению [Л. 7]; б — с применением теоремы о среднем

$\operatorname{tg} \delta = f(t)$ материала, термической стойкости изделия, возможности возникновения разряда по поверхности в связи с повышением температуры и др.

Конечно, электрическое поле высоковольтных изоляторов не всегда можно считать сосредоточенным в одной среде, и емкость их не всегда определяется по обычным формулам электростатики. В последнем случае необходимо выбрать тот участок изолятора, где напряженность поля имеет максимальное значение, и относительно этого участка выполнить расчет с учетом перераспределения температуры вдоль изолятора. Таким образом, точность тепловых расчетов изоляторов с большим отношением длины к площади поперечного сечения оказывается меньше, чем, например, конденсаторов, электрическое поле которых достаточно однородно.

Ниже приводится расчет теплового баланса с учетом теплоперепада на примере стержневого изолятора диаметром $2r$ и расстоянием между электродами l . Определим величину перепада температуры от поверхности до его продольной оси.

Температура поверхности изолятора определится из условия теплового баланса в поверхностном слое изолятора:

$$\frac{U^2 \omega \epsilon \pi r^2 \operatorname{tg} \delta_i}{C_0 l^2} = \sigma \cdot 2\pi r l (t_{\text{пов}} - t_0),$$

где $C_0 = 4,9 \cdot 10^{11}$.

Обозначим выражение

$$\frac{U^2 \omega \varepsilon \operatorname{tg} \delta_i}{C_0 l^2} = P;$$

здесь $\operatorname{tg} \delta_i$ — тангенс угла потерь стержневого изолятора, принимаемый в некотором участке температур неизменным.

Отсюда

$$t_{\text{нов}} = \frac{Pr}{2\sigma} + t_0.$$

Чтобы определить температуру в центральной части изолятора, воспользуемся законом Био — Фурье для теплопередачи. Согласно этому закону составляем уравнение:

$$Q = -kS \frac{dt}{dl};$$

тогда

$$\frac{U^2 \omega \varepsilon \operatorname{tg} \delta \pi r^2}{C_0 l} = -2k\pi r l \frac{dt}{dr}; \quad Pr dr = -2k dt;$$

$$\int_{t_{\text{нов}}}^{t_{\text{макс}}} dt = \frac{P}{2k} \int_{r_i=0}^{r_i=r} r dr.$$

После интегрирования получаем:

$$t_{\text{макс}} - t_{\text{нов}} = \frac{Pr^2}{4k};$$

$$t_{\text{макс}} - t_0 = P \left(\frac{r}{2\sigma} + \frac{r^2}{4k} \right).$$

Если температура окружающей среды равна нулю, то

$$t_{\text{макс}} = \frac{Pr}{2\sigma} \left(1 + \frac{\sigma r}{2k} \right) = t_{\text{нов}} \left(1 + \frac{\sigma r}{2k} \right).$$

Распределение температуры по сечению изолятора можно найти, решив уравнение относительно некоторого произвольно взятого радиуса r_i :

$$t_i - t_{\text{нов}} = \frac{P}{2k} \left(\frac{r^2}{2} - \frac{r_i^2}{2} \right) = \frac{P}{4k} (r^2 - r_i^2);$$

отсюда

$$t_i = \frac{P}{4k} (r^2 - r_i^2) + \frac{Pr}{2\sigma} = \frac{Pr}{2\sigma} \left[1 + \frac{\sigma (r^2 - r_i^2)}{2kr} \right].$$

Выразим графически полученные соотношения. Для этого построим зависимость $\operatorname{tg} \delta$ от температуры для данного диэлектрика, но выбираем масштаб таким образом, чтобы по оси ординат получить активную мощность P_α (рис. 69). Температура поверхности изолятора определится, если из t_0 провести кривую, отве-

чающую теплоотдаче изолятора. Если бы это была прямая, то тангенс угла наклона ее был бы равен $\frac{2\sigma}{r}$.

Далее из $t_{нов}$ проведем прямую с углом наклона α_k также до пересечения с кривой активной мощности; $\operatorname{tg} \alpha_k$ равен $\frac{4k}{r^2}$. Таким образом получим температуру на оси изолятора $t_{макс}$. Тангенс угла наклона прямой, проведенной из t_0 в точку $P_{раб}$, равен

$$\frac{4\sigma k}{2kr + \sigma r^2}.$$

Задаваясь температурой t_m в центре изолятора, определяем допустимое рабочее напряжение:

$$P = \frac{U^2 \omega \varepsilon \operatorname{tg} \delta}{C_0 l^2} = (t_m - t_0) \operatorname{tg} \alpha_{\sigma k};$$

$$U_{раб} = \sqrt{\frac{C_0 l^2 (t_m - t_0) \operatorname{tg} \alpha_{\sigma k}}{\omega \varepsilon \operatorname{tg} \delta_i}} = 6,8 \cdot 10^6 l \sqrt{\frac{(t_m - t_0) k \sigma}{\omega \varepsilon \operatorname{tg} \delta_i r (r \sigma + 2k)}}.$$

Значение пробивного напряжения $U_{пр}$ для данного изолятора будет найдено, если в формулу для $U_{раб}$ вместо t_m подставить температуру $t_{кр}$ из графика $\operatorname{tg} \delta = f(t)$.

Величину допустимого напряжения следует определять на основании $\operatorname{tg} \delta$ в центре изолятора.

Легко убедиться, что в случае очень интенсивного охлаждения, когда коэффициент теплоотдачи $\sigma \approx \infty$ (практически это может быть осуществлено, если изолятор охлаждается потоком жидкости), рабочее напряжение имеет предельно высокое значение, не зависящее от размеров изделия.

При идеальном охлаждении

$$t_{макс} - t_0 = \frac{U^2 \omega \varepsilon \operatorname{tg} \delta}{9 \cdot 10^{11} \cdot 8\pi k};$$

$$U_{кр} = \sqrt{\frac{8\pi \cdot 9 \cdot 10^{11} k (t_{кр} - t_0)}{\omega \varepsilon \operatorname{tg} \delta_{кр}}}.$$

Перепад температуры определяется, прежде всего, соотношением между коэффициентом теплоотдачи и коэффициентом теплопроводности диэлектрика. Для керамических изоляторов коэффициент теплоотдачи в обычных условиях применения деталей почти в 10 раз меньше величины коэффициента теплопроводности этих материалов.

§ 5. Разряд по поверхности керамических изоляторов

Воздух является обязательной изоляцией всех видов электротехнических конструкций — изоляторов, конденсаторов, трансформаторов, катушек и др.

Как известно, пробивная напряженность воздуха в обычных условиях невелика, а напряжения разряда по поверхности, как правило, еще ниже, чем пробивные напряжения, отвечающие данному промежутку воздуха. При высоких напряжениях размеры изолятора устанавливают именно из соображений о поверхностном разряде, причем одновременно значительно усложняют конфигурацию изолятора.

Такое положение относится не только к случаям постоянного напряжения или переменного напряжения промышленной частоты, но и к высокочастотным устройствам, где, казалось бы, размеры изолятора должны устанавливаться на основании тепловых расчетов.

Первые представления о пробое газа были даны Таунсендом. Его теория ударной ионизации объясняет начальные стадии про-

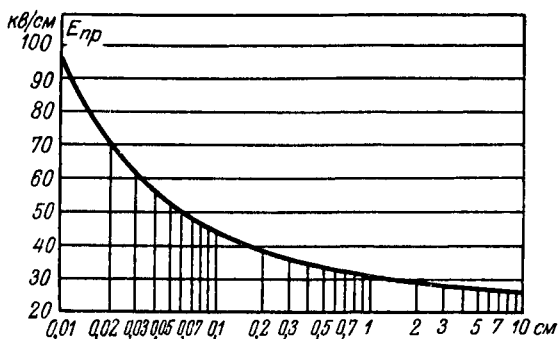


Рис. 70. Зависимость пробивной напряженности от расстояния между электродами для воздуха в случае однородного поля [Л. 7]

боя, когда объемные заряды еще не имеют большого значения. Роговский и др. развили дальнейшую картину пробоя газа с точки зрения ударного действия электронов при условии усреднения потенциала, напряженности поля, плотности объемного заряда и плавного изменения параметров, характеризующих разряд в разрядном промежутке.

Современная теория стримеров Леба и Мика базируется на новых представлениях о явлении пробоя газа. Основным процессом в этой теории является наличие в электронной лавине и особенно в ее головке, наряду с ионизированными и возбужденными частицами газа, также и частиц с энергией возбуждения большей, чем энергия ионизации, — возбужденных ионов. Фотоны, излучаемые этими высоковозбужденными частицами, проникают за пределы лавины и производят фотоионизацию атомов и молекул газа.

При пробое воздуха в однородном поле наблюдается упрочнение в тонких слоях, как это видно из рис. 70. Исследование элек-

трической прочности воздуха на разных частотах показывает, что при переходе от низких частот к высоким пробивные напряжения изменяются — сначала падают, а затем на коротких волнах возрастают.

На рис. 71 приведены значения пробивных напряжений воздуха в однородном поле при разных частотах по данным Мюллера.

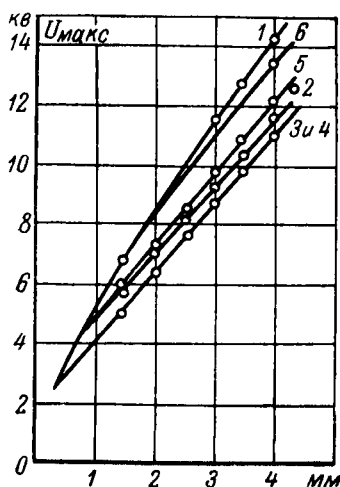


Рис. 71. Зависимость пробивного напряжения воздуха от расстояния между электродами при разных частотах [Л. 7]; диаметр шаров $d = 10$ мм

- 1) 50 гц; 2) $8,8 \cdot 10^6$ гц; 3) $2,5 \cdot 10^8$ гц; 4) $3,3 \cdot 10^8$ гц; 5) $1,2 \cdot 10^9$ гц; 6) $2,5 \cdot 10^9$ гц

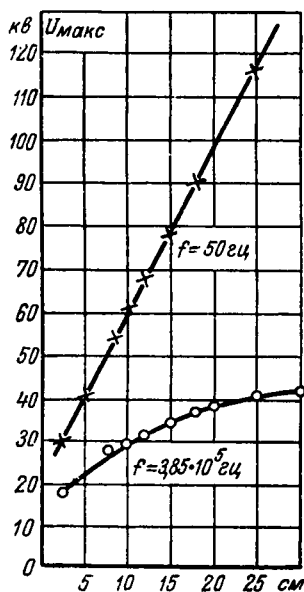


Рис. 72. Зависимость пробивного напряжения воздуха от расстояния между электродами при разных частотах [Л. 7]. Электроды: игла — плоскость

На рис. 72 показана зависимость пробивного напряжения в резко неоднородном поле от расстояния между электродами при разных частотах по данным Люфта. Частотная зависимость пробивного напряжения воздуха объясняется образованием положительного объемного заряда вследствие малой подвижности положительных ионов сравнительно с электронами, что вызывает снижение пробивных напряжений при переходе от низких частот к высоким.

При очень коротких волнах пробивные напряжения воздуха снова возрастают вследствие уменьшения энергии, накапливаемой электронами в течение полупериода.

Напряжения начала короны при высокой частоте до с. в. ч. мало отличаются от начальных напряжений при низкой частоте.

Как следует из рис. 71, в однородном поле пробивные напряжения в указанном диапазоне частот также мало отличаются. В однородном поле при критическом напряжении газ сразу теряет свойства диэлектрика и пробивается. В неоднородном поле пробой воздуха при высоких частотах наступает значительно раньше, чем при низкой частоте.

Опыт показывает, что в газовом конденсаторе с неоднородным электрическим полем и $\text{tg } \delta$ и емкость возрастают с напряжением до наступления пробоя.

Если последовательно с газовым промежутком включен твердый диэлектрик с большой электрической прочностью, то при интенсивной ионизации газа $\text{tg } \delta$ с повышением напряжения начи-



Рис. 73. Изменение $\text{tg } \delta$ в зависимости от напряжения для изоляции с воздушным включением [Л. 7]

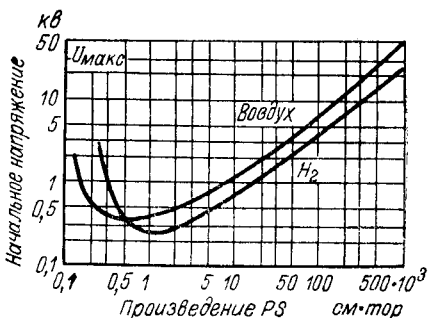


Рис. 74. Зависимость разрядного напряжения от произведения давления p на междуэлектродное расстояние S для воздуха и водорода [Л. 7]

нает уменьшаться, так как падение напряжения на газовом слое после полной ионизации остается практически постоянным, что эквивалентно уменьшению сопротивления газового слоя и, следовательно, уменьшению угла потерь системы.

По так называемым кривым ионизации, представляющим зависимость $\text{tg } \delta$ изоляции устройства от напряжения, полученным для высоковольтного кабеля, электрической машины, конденсатора и т. д., судят о наличии в изоляции воздушных включений. На рис. 73 представлена типичная кривая ионизации изоляции, содержащей воздушные включения.

Особенно вредны газовые включения в изоляции высокочастотных устройств, в том числе в конденсаторах; в этом случае ионизация начинается при сравнительно низких напряжениях и корона интенсивно разрушает твердый диэлектрик, например слюду.

При радиочастотах ионизация газа сопровождается настолько большим выделением тепла, что окружающая изоляция может быть разрушена термическим действием короны. Интенсивность короны возрастает с увеличением частоты, и при ультракоротких

волна корона уже не наблюдается, а возникает так называемое факельное истечение; последнее представляет собой вольтову дугу, но не обычную, а исходящую из одного электрода в виде языка пламени факела и не перекидывающуюся на второй электрод. Образовавшийся факел поддерживается достаточно большим емкостным током.

Пробивное напряжение воздуха зависит от давления, как это следует из рис. 74. При повышении давления газа коронное и пробивное напряжения в нем возрастают как при низкой, так и при высоких частотах, так как длина свободного пути электрона уменьшается. Минимальные пробивные напряжения в однородном поле при расстоянии между электродами в 1 см для различных газов лежат при давлениях от 0,5 до 4 тор. Для воздуха минимальное напряжение составляет около 370 в. В неоднородном электрическом поле минимальные пробивные напряжения могут быть очень низкие.

Сжатый газ обладает высоким начальным и пробивным напряжениями, не имеет диэлектрических потерь и поэтому с успехом может быть использован как диэлектрик в высоковольтных высокочастотных конденсаторах для колебательных контуров.

Наоборот, пониженная плотность воздуха, которая практически сказывается или в случае разреженного атмосферного давления (на больших высотах), или при повышенных температурах, ведет к резкому снижению разрядных напряжений.

Повышение температуры изолятора с 20 до 70—80° С снижает разрядное напряжение при постоянном токе до 35%, в зависимости от конфигурации изолятора.

Пробой высокого вакуума связан с вырыванием электронов из электродов и наблюдается при очень высоких напряженностях — свыше 1000 кв/см.

Как было указано выше, разряд по поверхности диэлектрика возникает обычно при более низких напряжениях, чем в случае, когда между электродами находится только воздух.

На величину разрядного напряжения оказывают влияние следующие факторы:

- 1) форма электрического поля, обусловленная конфигурацией электродов и конфигурацией диэлектрика;
- 2) частота поля;
- 3) состояние поверхности (загрязненная, увлажненная и др.);
- 4) емкость, образованная электродами (диэлектрическая проницаемость, толщина материала);
- 5) плотность воздуха (температура, давление).

Форма электрического поля оказывает большое влияние на величину разрядного напряжения. Частота поля, состояние поверхности проявляются в большей или меньшей степени, смотря по тому, насколько однородно электрическое поле изолятора.

Технические детали в отношении поверхностного разряда можно свести к следующим четырем простым конфигурациям:

1. Пластина с цилиндрическими электродами, вставленными в нее параллельно друг другу или concentрически (рис. 75, а, а').

Таким путем монтируются всевозможные платы, панели, щитки из керамики, микалекса или пластмассы, а также конденсаторы с коаксиальными электродами (согласно рис. 75, а'), например серные.

2. Трубка, пластина, с плотно прилегающими к поверхности электродами, как показано на рис. 75, б, б'.

Такое расположение электродов имеется, например, на цилиндрических вводах или на трубчатых низковольтных конденсаторах, оформляемых путем металлизации их поверхности.

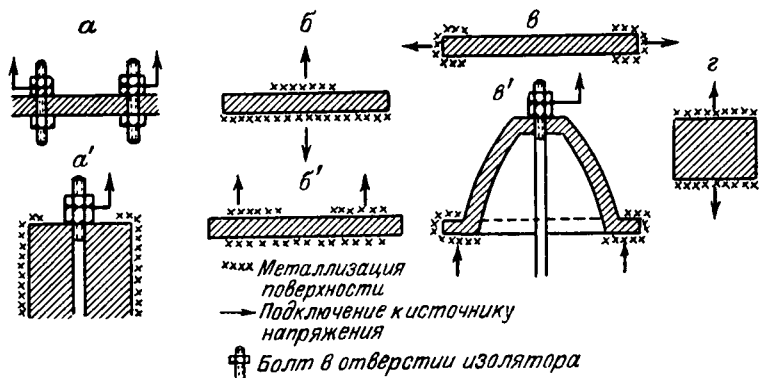


Рис. 75. Типовые изоляторы с различным расположением электродов

3. Проходной изолятор с центральным стержнем и concentрическим фланцем у основания, подвесной, палочный или опорный изолятор (рис. 75, в, в').

4. Опорный изолятор или плоский конденсатор (рис. 75, г) с плотно прилегающими к поверхности электродами.

Рассмотренные выше технические детали отличаются формой электрического поля, которая, однако, может резко меняться при самых незначительных изменениях конфигурации и расположения электродов.

Для первого типа изделий разрядные напряжения тем больше, чем больше диаметры электродов, т. е. чем однороднее поле.







Неплотное прилегание электродов к диэлектрику (наличие воздушного зазора) вызывает ионизацию газа, что определяет более раннее перекрытие. Чем выше диэлектрическая проницаемость материала, тем этот эффект заметнее выражен.

Изделия второго типа характеризуются резко неоднородным электрическим полем и низкими значениями разрядных напряжений. Независимо от материала диэлектрика, при острых электродах на поверхности изолятора, разрядные напряжения при расстоянии между электродами 20 мм составляют 6—7 кВ на радио-

частоте и 13—15 кВ при промышленной частоте и мало меняются с увеличением расстояния при высокой частоте.

Таблица 16

Разрядные напряжения по поверхности разных диэлектриков на стержнях с фольговыми электродами [Л. 7]

Наименование материала	Диэлектрическая проницаемость	Расстояние между электродами, мм	Диаметр и форма стержня	Разрядное напряжение, кВ	
				$f=1.5 \cdot 10^8$ гц	$f=50$ гц
Тиконд	60	20	 $\varnothing = \frac{26}{20}$	5—6	15—17
Алюминоксид	70	20	 $\varnothing = \frac{33}{23}$	6—7	16—18
Микалекс	7	20	 $\varnothing = 25$	8—9	16—18
Фарфор	6	15	 $\varnothing = \frac{25}{13}$	7,5—8,5	12—13
Стекло	6,5	15	 $\varnothing = \frac{30}{7}$	8—9	12—13
Полистирол	2,7	15	 10×10	7,5—8,5	10—11

Как видно из табл. 16, значение напряжений перекрытия при высокой частоте значительно ниже, чем при технической частоте, что находит свое объяснение в эффекте быстрого прорастания короны при радиочастотах, поддерживаемой емкостным током. Влияние диэлектрической проницаемости материала на разрядные напряжения можно связать с ранним возникновением короны в воздушном промежутке из-за неплотного прилегания электродов к диэлектрику, благодаря перераспределению напряжений.

Загрязнения, увлажнения поверхности при высокой частоте мало сказываются на величине разрядного напряжения.

Чтобы повысить напряжение перекрытия, в этом случае применяются утолщения диэлектрика у краев электродов с полусферическими выточками, как показано на рис. 76.

Проходной изолятор, показанный на рис. 75, в', отличается малой емкостью между электродами и высокими значениями разрядных напряжений, в противоположность цилиндрическому вводу, приведенному на рис. 75, а'.

Четвертый случай представляет большой технический интерес, так как дает возможность при малых расстояниях получать очень большие разрядные напряжения. Расположение электродов здесь может быть осуществлено тремя способами.

В табл. 17 приведены чертежи керамических цилиндров с нанесенными на торцах электродами. Из таблицы следует, что в резко неоднородном поле разряд при радиочастотах наступает очень рано, сразу вслед за короной. При переходе к более однородным полям, когда электроды полностью закрывают торцы цилиндра, коронные напряжения на низкой частоте повышаются,

а разрядные уменьшаются, в связи с уменьшением расстояния. Разрядные напряжения при высокой частоте в этом случае, наоборот, значительно повышаются.

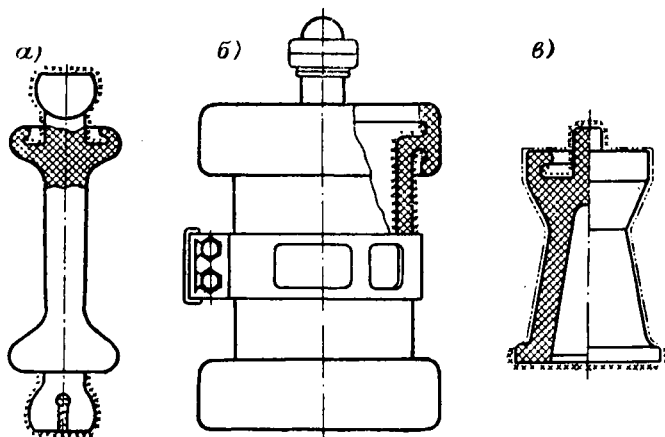


Рис. 76. Антенный изолятор (а), трубчатый конденсатор (б) и конический изолятор с полусферическими выточками на краях (в)

Исключительно благоприятные результаты по разрядным напряжениям получаются при конфигурации изолятора согласно п. 3 табл. 17 в виде «боченка». Здесь величины разрядных

Таблица 17

Напряжение поверхностного разряда при технической и высокой частотах при разных конфигурациях образца (кв)

№ пп.	Конфигурация образца	$f=50$ гц		$f=10^6$ гц	
		напряжение короны	разрядное напряжение	напряжение короны	разрядное напряжение
1		3—4	20	2—3	3—4
2		5—6	8—9	—	6—7
3		—	20—25	—	15—20

напряжений очень близки к значению пробивной напряженности воздуха в однородном поле (25 кВ/см), причем напряжения перекрытия при высокой и низкой частотах мало отличаются. Однородное поле, получаемое при такой конфигурации изолятора, легко искажается при загрязнении поверхности проводящими включениями; поэтому изоляторы с однородным электрическим полем должны иметь чистую поверхность.

Атмосферная влажность чрезвычайно сильно влияет на величины разрядных напряжений изоляторов с однородным полем при технической частоте и мало сказывается при высоких частотах.

При технической частоте повышение относительной влажности воздуха с 60 до 80—90% снижает разрядные напряжения на боченочных изоляторах (или конденсаторах) на 40—50%.

§ 6. Механическая прочность радиотехнической керамики

Обычно наблюдаемую на практике механическую прочность электротехнической керамики можно определить как техническую прочность, так как она значительно ниже теоретической прочности, свойственной веществу в силу его физической природы.

Только при специальных условиях опыта экспериментальные данные по механической прочности ряда тел близко совпадают с расчетными. Это относится как к кристаллическим веществам, так и к аморфным. Академик А. Ф. Иоффе совместно с Кирпичевой и Левитской показали, что каменная соль при разрыве ее под водой имеет прочность более 6000 кГ/см².

Для кристаллов кубической сингонии модуль упругости E и прочность при всестороннем растяжении F выражаются формулами [Л. 41]:

$$E = \frac{Z_1 Z_2 e^2 k}{\psi r_0^4} S(n);$$

$$F = \frac{n-1}{n+3} \cdot \frac{Z_1 Z_2 e^2 k}{3\psi r_0^4} \left(\frac{4}{n+3} \right)^{\frac{4}{n-1}},$$

где Z_1, Z_2 — валентности ионов;

e — заряд электрона;

ψ — коэффициент «рыхлости»;

k — коэффициент Маделунга;

r_0 — межионное расстояние;

n — показатель степени межионного взаимодействия в уравнении энергии кристалла по Борну;

$S(n)$ — коэффициент, характеризующий расположение ионов в решетке (для NaCl $S(n) = 1,34$).

Эндерегг наблюдал прочность тонких стеклянных нитей при разрыве, достигающую до 3700 кГ/см². В то же время стекло,

в виде массивных изделий, имеет прочность на разрыв всего лишь 2—3% от теоретической, т. е. 100—200 кг/см².

Гриффис считает, что причиной низкой прочности стекла на разрыв являются трещинки на его поверхности. По Гриффису техническая прочность на разрыв определяется по формуле:

$$P = \sqrt{\frac{4\sigma E}{\lambda\pi(1+\mu)}}$$

где σ — поверхностная энергия;

E — модуль упругости;

μ — модуль Пуассона;

λ — длина самой большой трещинки.

А. П. Александров и С. Н. Журков связывают механическую прочность стекла с распределением неоднородностей по объему.

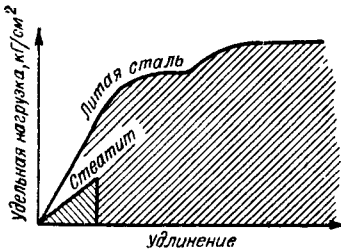


Рис. 77. Зависимость удлинения при растяжении от нагрузки для стали и стеатита [Л. 7]

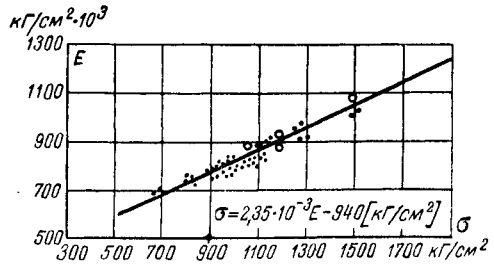


Рис. 78. Зависимость между модулем упругости E и прочностью на изгиб σ высоковольтного фарфора [Л. 41]

При вытягивании нити обнажается часть неоднородностей, заключенных в стекле; вероятность того, что на поверхности окажутся именно опасные неоднородности, тем меньше, чем меньше поперечное сечение.

Следует также отметить, что при испытании изоляторов большого сечения, особенно в эксплуатационных условиях, к указанному выше явлению добавляются фактор неравномерного распределения нагрузки по сечению и возникновение местных перенапряжений от изгиба, скалывания и др.

Различают материалы, характеризующиеся при обычных температурах и скоростях приложения нагрузки так называемым хрупким разрушением (керамика, стекла), и материалы с пластической деформацией (металлы).

На рис. 77 приведены кривые зависимости удлинения при растяжении от нагрузки для стеатита и литой стали. Из рисунка следует, что у керамики предел упругости и предел прочности при статическом растяжении почти совпадают.

В табл. 18а приведены значения модуля нормальной упругости, а также предела прочности при статическом растяжении и сжатии для керамики и металла. Керамика имеет прочность при

сжатии бóльшую, чем некоторые металлы, и уступает металлам по прочности при растяжении.

Таблица 18а

Механическая прочность металлов и керамики

Наименование материала	Модуль нормальной упругости, кг/см^2	Предел прочности (кг/см^2) при	
		растяжении	сжатии
Сталь	$2,1 \cdot 10^6$	5 000—20 000	—
Чугун	$(0,75 \div 1,05) 10^6$	1 200— 3 200	7 000—8 500
Стеатит	$(0,9 \div 1,1) 10^6$	550— 850	8 500—9 500
Дюралюминий	$(0,65 \div 0,75) 10^6$	3 800— 6 000	—

Как видно из рис. 78, модуль упругости и прочность фарфора прямо пропорциональны.

Исключительно большое значение имеет при механической нагрузке степень равномерности распределения усилий по сечению изделия. Влияние шлифовки поверхности радиофарфорового изолятора на разрушающую нагрузку при испытании образцов на сжатие между стальными гладкими плитами можно видеть из следующих примеров. Для цилиндра диаметром 20 мм и высотой 25 мм при нешлифованной торцевой поверхности предел прочности при статическом сжатии составляет 1500—2000 кг/см^2 ; в случае тщательно шлифованной поверхности он доходит до 5500—6000 кг/см^2 . Для боченочного изолятора диаметром 200 мм и высотой 200 мм при нешлифованной поверхности предел прочности составляет 800—1000 кг/см^2 , а при тщательно шлифованной поверхности 2000—2500 кг/см^2 . Прокладка из пресшпана или мягкой меди, как показывает опыт, не повышает разрушающих усилий.

Из табл. 18б видно, что предел прочности при статическом изгибе радиотехнической керамики в большей степени зависит от конфигурации образца, чем от метода его оформления.

Таблица 18б

Зависимость предела прочности при статическом изгибе от метода оформления и конфигурации образца [Л. 67]

Способ оформления	Конфигурация образца	Наименование материала			
		стеатит			ультрафарфор УФ-16
		С-4	Б-17	Б-18	
Протяжка	Круглая	1590	1600	1850	2930
	Квадратная	1040	1210	—	2480
Прессовка	Круглая	1550	1570	1660	2540
	Квадратная	1130	1180	1370	2000

Прочность керамики обычно определяется соотношением аморфной и кристаллической фаз. У алюминоксида с резко выраженной мелкокристаллической структурой предел прочности при статическом изгибе доходит до 4000 кг/см^2 даже при больших сечениях; у фарфора, керамики с содержанием аморфной фазы до 60% предел прочности при изгибе составляет всего лишь $400\text{--}600 \text{ кг/см}^2$.

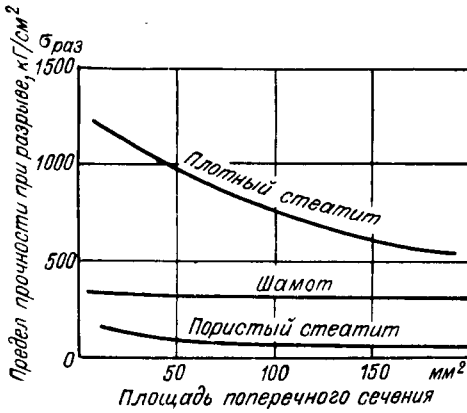


Рис. 79. Зависимость предела прочности на разрыв плотной и пористой керамики от площади поперечного сечения образца [Л. 7]

На рис. 80 а, б приведены кривые зависимости механической прочности от площади сечения для стеатита и корундовой керамики, а на рис. 81 — для стекла «пирекс».

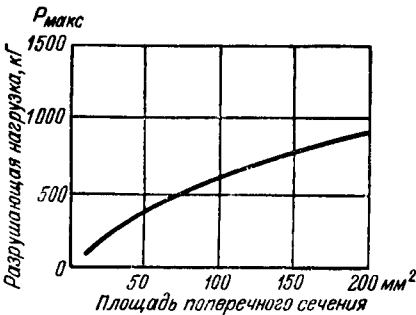


Рис. 80а. Зависимость разрушающей нагрузки при разрыве от площади поперечного сечения образца для плотного стеатита [Л. 7]

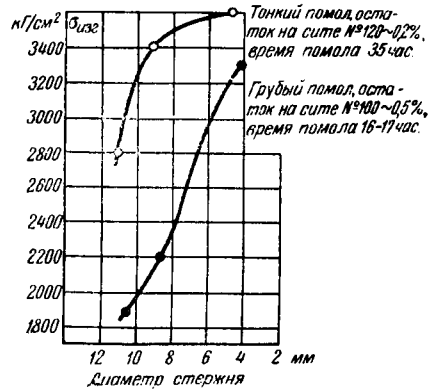


Рис. 80б. Предел прочности при статическом изгибе корундовой керамики в зависимости от диаметра стержня при разной степени помола массы [Л. 67]

Влияние глазури на механическую прочность керамики сказывается по-разному, в зависимости от знака напряжений в слое глазури. Рис. 82 показывает, что напряжения сжатия, возник-

кающие, когда коэффициент линейного расширения глазури меньше, чем у керамики, повышают, а растягивающие напряжения (возникающие при обратном соотношении коэффициентов расширения) уменьшают модуль упругости керамики и ее прочность.

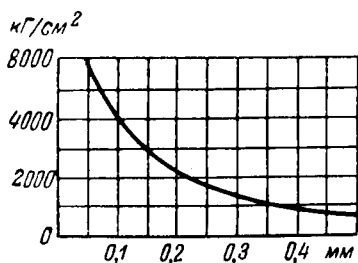


Рис. 81. Зависимость предела прочности при статическом растяжении волокон из стекла „пирекс“ от их диаметра [Л. 7]

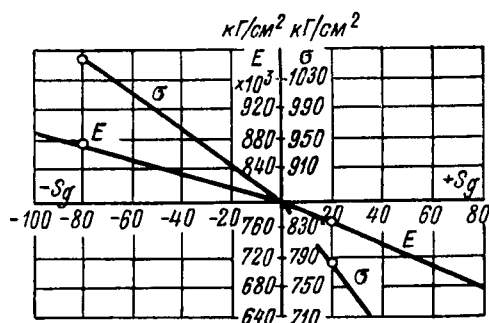


Рис. 82. Модуль упругости E и предел прочности при статическом изгибе σ в зависимости от внутренних напряжений S_g в слое глазури [Л. 41]

Механическая прочность керамики находится в тесной зависимости от температуры обжига, тонины помола массы и в некоторых случаях от газовой среды при обжиге. Механическая прочность имеет максимальное значение лишь при строго опре-

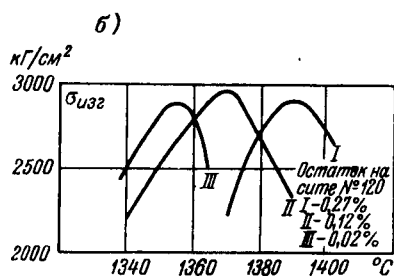
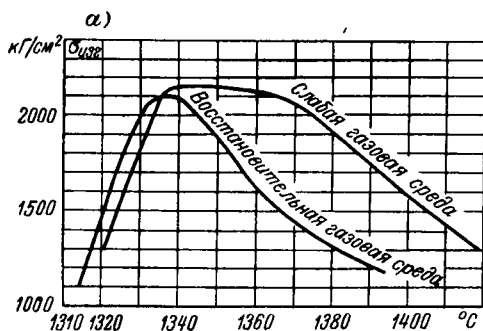


Рис. 83. Зависимость предела прочности при статическом изгибе от температуры обжига для ультрафарфора УФ-46 при различном характере газовой среды (а) и различной тонине помола массы (б) [Л. 67]

деленных условиях обжига, устанавливаемых для каждого материала. При температурах обжига ниже оптимальной механическая прочность мала в связи с развитой открытой пористостью; при температурах обжига выше оптимальной наблюдается рекристаллизация, при которой образуются крупные кристаллы и микротрещины, вызывающие снижение механической прочности. При тонком измельчении массы, равно как и в случае

восстановительной газовой среды, для некоторых материалов необходимо проводить обжиг при более низких температурах, для получения максимальных значений механической прочности, как это видно из рис. 83.

Особое значение для механической прочности керамики самых различных составов имеет режим охлаждения после обжига. Быстрое охлаждение изделий препятствует образованию микротрещин и крупных кристаллов, вызывает деформации сжатия. Механическая прочность керамики при быстром охлаждении (закалке) возрастает в два-три раза.

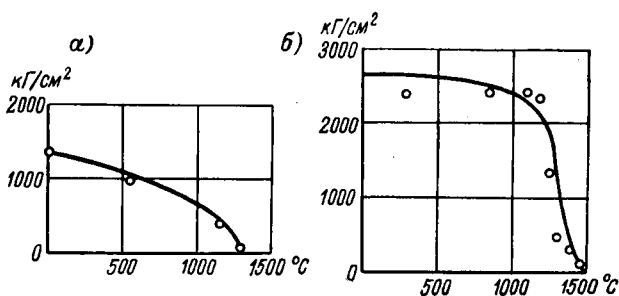


Рис. 84. Предел прочности при статическом растяжении шпинелевой (а) и высокоглиноземистой (б) керамики в зависимости от температуры [Л. 69]

С повышением температуры механическая прочность керамических материалов, как правило, заметно снижается. Наиболее высокой прочностью при высоких температурах характеризуется высокоглиноземистая керамика (рис. 84).

Механическая прочность материалов с хрупким разрушением в значительной степени предопределяет также их термическую стойкость, как это видно из выражения:

$$F = \frac{\sigma}{\alpha E} \sqrt{k_t} = \frac{\sigma}{\alpha E} \sqrt{\frac{k}{\gamma C}},$$

- где F — термическая стойкость;
 σ — предел прочности при статическом растяжении;
 E — модуль нормальной упругости;
 α — коэффициент линейного расширения;
 k_t — температуропроводность;
 k — коэффициент теплопроводности;
 γ — плотность;
 C — теплоемкость.

В свою очередь многократные термические удары вызывают изменение, заметное снижение механической прочности. Иллюстрацией взаимосвязи между механической прочностью и термической стойкостью керамики могут служить опыты, проведенные А. М. Эйделькинд.

Образцы талько-шамотной и цирконовой керамики в виде стержней диаметром 8—10 мм и длиной 80 мм подвергались нагреванию в электрическом муфеле до температуры 800°С в течение 4—5 часов, выдерживались при конечной температуре 1 час, затем быстро извлекались из муфеля и охлаждались струей сжатого воздуха.

Таблица 18в

Изменение механической прочности керамических материалов после многократных термических ударов

Вид керамики	Предел прочности при статическом изгибе, кг/см ²			Остаточная механическая прочность, %	
	до термо-обработки	после 10 теплосмен	после 20 теплосмен	после 10 теплосмен	после 20 теплосмен
Талько-шамотная . . .	610	201	—	33	0
Цирконовая	1828	1645	1517	90	83

В табл. 18в приведены значения предела прочности при статическом изгибе образцов до воздействия термических ударов, после 10 и 20 теплосмен.

ЧАСТЬ II

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА И ТЕХНОЛОГИИ ВЫСОКОЧАСТОТНОЙ КЕРАМИКИ

§ 1. Выбор состава и технологии радиотехнической керамики в связи с заданными свойствами

При рассмотрении того или иного керамического материала различают:

- а) валовой фазовый состав;
- б) минералогический состав;
- в) химический состав.

Любой керамический материал является сложной многофазной системой. Исходя из валового фазового состава, в керамике следует различать:

- 1) кристаллическую фазу;
- 2) стекловидную фазу;
- 3) газовую фазу.

Кристаллическая фаза керамики представляет собой определенные химические соединения или твердые растворы этих соединений.

Отличительные особенности кристаллической фазы — значения диэлектрической проницаемости, коэффициента линейного расширения, механической прочности и др. — соответственно предопределяют отличительные свойства керамического материала.

Количество стекловидной фазы в керамике определяется главным образом требованиями к технологическим свойствам (температуре спекания и пластичности), обеспечиваемым наличием глинистого вещества. Чем больше содержание стекловидной фазы, тем менее заметны характерные свойства керамики, обусловленные кристаллической фазой.

Количество газовой фазы связано главным образом со способом подготовки массы, т. е. степенью ее уплотнения; газовая фаза — газы в закрытых порах — приводит к снижению механической и электрической прочности керамики, а также вызывает

диэлектрические потери при повышенных напряженностях поля вследствие ионизации газовых включений.

В соответствии с содержанием газовой фазы, керамику разделяют на плотную, без открытых пор, и пористую. Исходя из соотношения в материале кристаллической фазы и стекла, керамику разделяют на кристалловидную, с содержанием кристаллической фазы более 60%, и стекловидную, с содержанием стекла более 50%.

Стекловидная керамика содержит главным образом каолиниты (глина, каолин, бентонит); к ней относятся изоляторный фарфор, радиофарфор, пиррофиллит. Особенностью стекловидной керамики являются относительно невысокая механическая прочность и ограниченные возможности в отношении электрических показателей.

На рис. 85 представлены температурные зависимости $\text{tg } \delta$ ряда сырьевых материалов, способствующих образованию стекловидной фазы при спекании керамики. Наиболее высокими диэлектрическими потерями отличается полевощпатовый расплав, содержащий 8—10% щелочных окислов (Na_2O и K_2O), затем следуют часовъярская глина ($\text{NaKO} \sim 2 \div 3\%$) и глуховецкий каолин ($\text{NaKO} \sim 0,3 \div 0,8\%$). Исключительно низкими диэлектрическими потерями характеризуется кристаллический и плавный кварц.

К кристалловидной керамике относятся все новые виды электрокерамики для установочных деталей, конденсаторов, пьезоэлементов, магнитопроводов. Незначительные добавки стеклообразующих компонентов (каолинитов) в рецептуру кристаллоидной керамики часто повышают ее механическую прочность, причем каждый керамический материал характеризуется тем или иным оптимальным содержанием стекла. Наличие некоторого количества стекловидной фазы в кристаллоидной керамике благоприятно сказывается также на технологии изготовления изделий. В процессе обжига глинистые вещества, как указывалось, образуют стекло, благодаря чему облегчается спекание. Кроме того, глинистые вещества повышают пластичность массы.

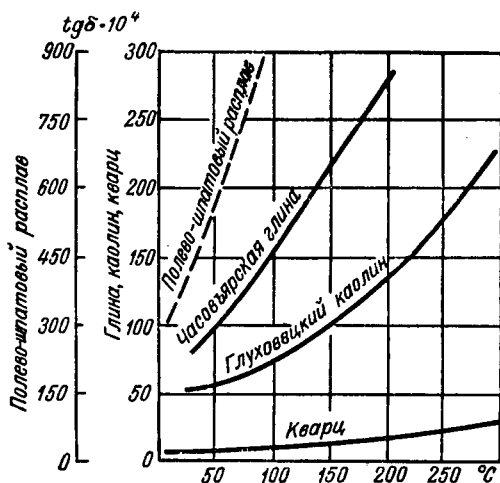


Рис. 85. Температурная зависимость $\text{tg } \delta$ сырьевых материалов, применяемых для изготовления фарфора; $f = 1 \cdot 10^6$ гц

Допустимое содержание стекла в кристаллоподобной керамике, в зависимости от ее состава, различно. На рис. 86 показано, как влияют добавки каолинистых веществ на диэлектрические потери рутиловой, клиноэзстатитовой и корундовой керамики. Совместно с двуокисью титана каолиниты образуют систему $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ с повышенными диэлектрическими потерями; в стеатите, в результате взаимодействия алюмосиликата с силикатом магния, по-видимому, возникает кордиерит $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$, характеризующийся большими диэлектрическими потерями (рис. 87).

Наоборот, в глиноземистой керамике добавка глинистых веществ допускается в значительных количествах, поскольку образующийся муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ отличается сравнительно высокими электрическими свойствами. Неизбежное при добавках

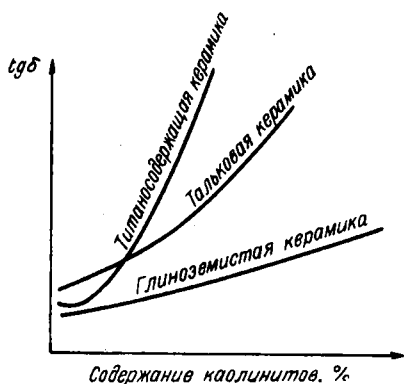


Рис. 86. Тангенс угла потерь различных видов высокочастотной керамики в зависимости от содержания каолинистов в массе

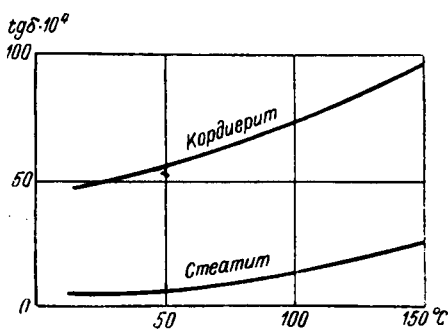


Рис. 87. Температурная зависимость $\text{tg} \delta$ стеатита и кордиерита, изготовленных из технически чистого сырья; $f = 1 \cdot 10^6$ гц [Л. 18]

каолинистов образование щелочного силикатного стекла могло бы вести к снижению электрических свойств керамики. Однако наличие во всех видах керамики, наряду с глинистыми веществами, окиси бария обеспечивает достаточно удовлетворительные электрические свойства стекла.

Газовая фаза в плотной керамике неизбежна в связи с особенностями поликристаллической структуры керамики и технологического процесса изготовления. Как уже отмечалось, в плотной керамике содержание газовой фазы определяется качеством проработки массы до обжига, а также зависит от режима обжига. Высокая плотность керамических заготовок до обжига достигается применением вакуумизации литьевой массы, прессовочных порошков и пластичной массы. В связи с режимом обжига в керамике может иметь место открытая и закрытая пористость. При открытой пористости резко снижаются, даже

в условиях нормальной влажности, все технические показатели материала. При заметной закрытой пористости наблюдается снижение механической и электрической прочности, а также рост диэлектрических потерь при высоких напряжениях.

На рис. 88 показана зависимость открытой и закрытой пористости керамики от температуры обжига. Из этого рисунка видно, что имеется ограниченная область температур обжига, при которой отсутствует открытая пористость, а закрытая пористость невелика.

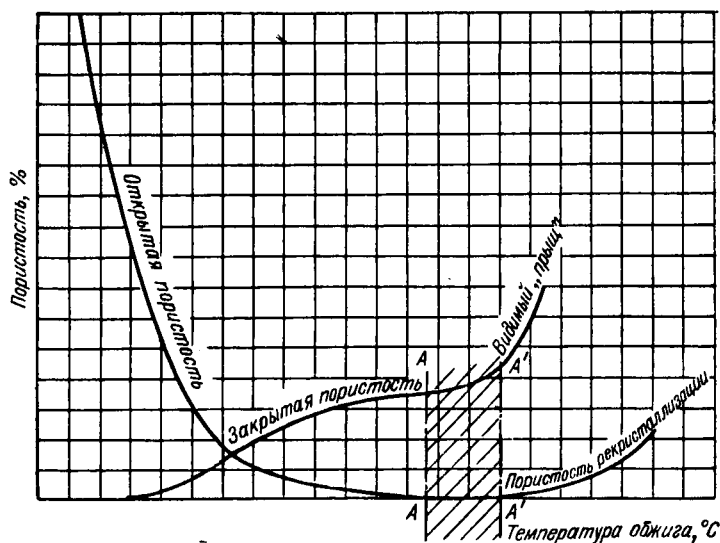


Рис. 88. Зависимость открытой и закрытой пористости керамического материала от температуры обжига
 $A - A'$ — интервал допустимых температур обжига

Для керамических материалов с очень высоким содержанием кристаллической фазы, например сегнетокерамики, часто наблюдается относительно узкий интервал $A - A'$ допустимой температуры обжига.

При выборе добавок, облегчающих процессы спекания (минерализаторов, глинистых компонентов и др.), необходимо в каждом отдельном случае учитывать возможный механизм спекания. Важнейшими механизмами спекания согласно [Л. 3, 80] являются:

- 1) спекание в твердой фазе под действием сил поверхностного натяжения (так называемое сухое спекание);
- 2) спекание при высоком содержании жидкой фазы, стягивающей твердую фазу;

3) спекание при ограниченном количестве жидкой фазы за счет процесса собирательной рекристаллизации.

Интервал спекания материалов, содержащих заметное количество стекловидной фазы, в сильнейшей степени зависит от того, как быстро изменяются вязкость и количество стекловидной фазы с увеличением температуры (рис. 89). С указанной точки зрения тальковая керамика менее благоприятна, чем, например, муллитовая.

Весьма существенным вопросом следует считать выбор материала подсыпки или подставок, на которые устанавливаются изделия при обжиге, поскольку нельзя допускать взаимодей-

ствия их друг с другом при высоких температурах. В некоторых случаях, например при обжиге сегнетокерамики, приходится из указанных соображений применять достаточно дефицитные материалы в качестве подсыпки и подставок.

Механическая прочность керамики, так же как и электрическая, имеет максимальные величины лишь в случае температуры обжига, отвечающей оптимальной области температур, как это видно из рис. 83.

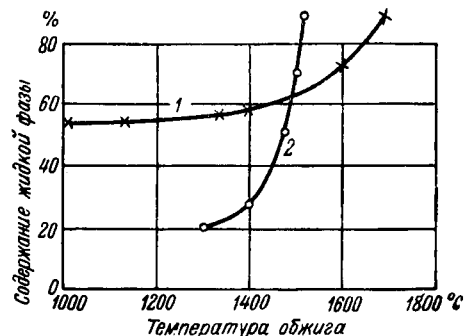


Рис. 89. Зависимость количества жидкой фазы в фарфоре (1) и стеатитовой керамики (2) от температуры обжига образцов [Л. 1]

помола (дисперсность частиц) сдвигает область оптимальной температуры обжига к более высокой или к более низкой температуре. Для материалов, температура спекания которых зависит от характера газовой среды, например фарфора и стеатита, содержащих примеси окислов железа, наблюдается перемещение области оптимальной температуры обжига: при восстановительной среде к более низкой температуре, при окислительной — к более высокой.

Исключительное влияние на механическую прочность керамики имеет режим охлаждения изделий после обжига. Механическая прочность керамики может быть значительно увеличена, если охлаждение происходит быстро, со скоростью до 10 000 град/час (режим закалки). Для каждого материала существует предельная температура, ниже которой закалка не дает положительного результата. Предполагается, что при быстром охлаждении уменьшается возможность образования микротрещин на границах кристаллических зерен и стекловидных прослоек, так как затрудняется кристаллизация переходного слоя. Кроме того, при закалке легче возникает сжатое состояние изделия.

В табл. 19 приведены значения механической прочности не-

которых керамических материалов в зависимости от режима охлаждения изделий.

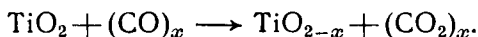
Характер газовой среды при обжиге керамики, основу которой составляют окислы переменной валентности (TiO_2 , SnO_2), имеет первостепенное значение и определяет все важнейшие электрические свойства материала.

Таблица 19

Механическая прочность высокочастотных керамических материалов в зависимости от режима охлаждения образцов после обжига *

Наименование материала	Предел прочности при статическом изгибе, кг/см^2	
	нормальное охлаждение (со скоростью $\sim 1,5$ град/мин)	закалка (скорость охлаждения ~ 400 град/мин)
Ультрафарфор УФ-46 . . .	2000—2800	3500—4500
Стеатит С-55	1400—1600	1800—2200
T-80 (основа — рутил) . . .	1200—1400	2800—3200
C-15 (основа — станнат кальция)	700—900	1500—2000
T-150 (основа — титанат кальция)	1300—1800	1500—2500

Восстановительная газовая среда при обжиге сырой двуокиси титана или изделий из титаносодержащей керамики вызывает резкое увеличение $\text{tg } \delta$, снижение q_v , отклонение TK_e , вследствие образования низших форм окисления титана по реакции:



Процесс восстановления двуокиси титана обычно ограничивается областью твердого раствора высшего и низших окислов ($\text{TiO}_2 - \text{TiO}_{1,95}$). Однако уже при самых незначительных степенях восстановления, например $\text{TiO}_{1,99}$, цвет изделий из рутиловой керамики становится темным, а сопротивление изоляции катастрофически снижается.

В случае тонкостенных изделий, обжиг которых производился в восстановительной атмосфере, в процессе их охлаждения в печи до температуры 1000°C при подаче избытка воздуха удастся получить необходимые электрические свойства керамики. Особенно важно производить обжиг сырой двуокиси титана в окислительной среде, если титаносодержащая масса предназначена для изготовления толстостенных изделий.

На рис. 90 показан боченочный конденсатор из рутиловой керамики, обожженный в восстановительной среде.

В керамических материалах с окисью цинка в качестве минерализатора (титаноциркониевая керамика Т-40), а также в ке-

* См. статью Г. В. Бойса в Журнале технической физики, 1957, т. XXVII, вып. 4, стр. 675.

рамике на основе двуокси олова при обжиге в восстановительной среде наблюдаются необратимые физико-химические изменения, и повторный обжиг в окислительной среде даже в случае тонкостенных изделий не приводит к улучшению их свойств. Необходимо попутно отметить, что единых критериев для оценки характера газовой среды при обжиге радиокерамики устанавливать нельзя. Известно, например, что при обжиге титаносодержащей керамики среда благородных газов (аргона, гелия), азота, вакуума уже является восстановительной, тогда как применительно к фарфору или стеатиту такие среды можно рассматривать как нейтральные. Таким образом, для различных групп керамических материалов состав газовой среды при обжиге, обеспечивающий их наиболее высокие электрические свойства, будет различен.

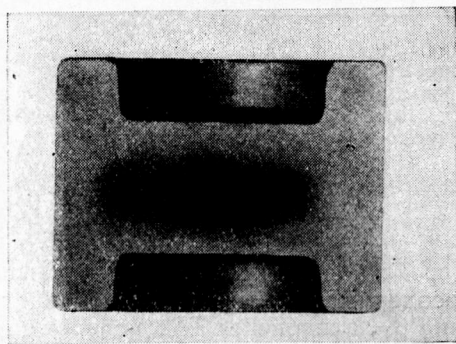


Рис. 90. Потемнение рутиловой керамики при обжиге толстостенного изделия (боченочного конденсатора) в восстановительной газовой среде

С особенностями минералогического состава связываются все основные электрические и физико-механические свойства. Можно указать до 30 видов минералов, используемых в электрокерамике — силикатов, алюминатов, титанатов, цирконатов, станнатов, ниобатов и др.

Используемые в радиокерамике кристаллообразования, как следует из табл. 6, можно подразделить на груп-

пы в соответствии с видом поляризации, характером упаковки ионов в решетке и энергией, необходимой для перехода катиона из одного состояния зарядности в другое. По мере увеличения показателя преломления наблюдается изменение характера электропроводности от ионной к электронной.

В настоящее время характеристики большого числа минералообразований достаточно подробно изучены и их наличие в керамике, казалось бы, должно однозначно определять ее свойства. Однако обеспечение заданного состава материала в производстве представляет не простую задачу. Наряду с основными химическими реакциями в процессе обжига идет образование стекловидной фазы и твердых растворов; а также полиморфные превращения кристаллических фаз (например протоэнстатит — клиноэнстатит, парацельзиан — цельзиан и др.). Эти дополнительные физико-химические процессы также чрезвычайно существенны с точки зрения возможности получения керамики со стабильными характеристиками.

Совершенно недопустимо наличие неравновесных соединений (например протоэнстатита в тальковой керамике), а также неустойчивых, находящихся в состоянии распада твердых растворов. Такие твердые растворы всегда служат источником неустойчивости электрических свойств; к ним, по-видимому, относятся и системы окислов TiO_2-SiO_2 , $Zr_2O_4-ZrSiO_4$ (рис. 91 и 92).

В связи с указанным для каждого вида радиокерамики необходимо выбирать оптимальные режимы обжига и охлаждения

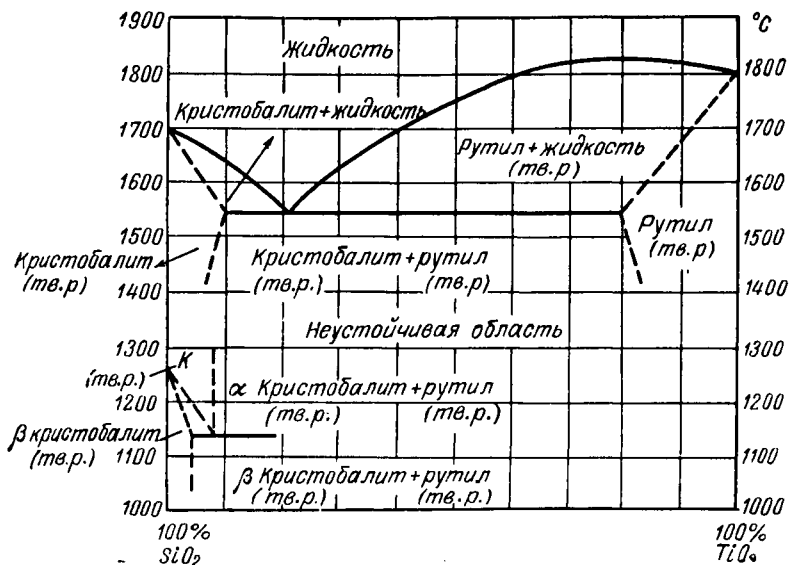


Рис. 91. Предполагаемая диаграмма состояния системы TiO_2-SiO_2 [Л. 4]

деталей, обеспечивающие стабильные от партии к партии электрические свойства.

С целью повышения стабильности состава и свойств керамики часто производят предварительный синтез отдельных минералообразований, а затем из полученных спеков готовят керамическую массу. Предварительное приготовление спеков попутно позволяет получить керамику с меньшей усадкой в процессе обжига.

Химический состав керамики, т. е. валовое содержание отдельных окислов в ней, так же как валовой фазовый состав, дает лишь общее ориентировочное представление о свойствах керамики, поскольку предполагаются те или иные минералообразования. По данным химического состава можно контролировать технологию. Химический состав керамики зависит от следующих факторов:

- 1) степени чистоты сырьевых материалов;
- 2) точности соблюдения рецептуры массы при приготовлении шихты;
- 3) возможности загрязнения массы при ее помоле.

При приготовлении керамических масс недопустимо нарушение химического состава из-за неправильной навески компонентов или в результате заметного намола посторонних примесей за счет истирания мелющих шаров и футеровки помольного барабана. Примеси, главным образом кремнезема, вызывают увеличение угла диэлектрических потерь, уменьшение диэлектрической проницаемости, изменение ее температурного коэффициента — или в силу увеличения концентрации неблагоприятных

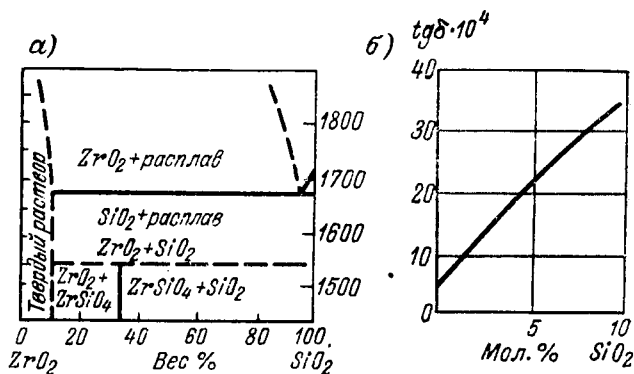


Рис. 92.

а — Предполагаемая диаграмма состояния системы ZrO_2-SiO_2 [Л. 59]; б — концентрационная зависимость $tg \delta$ для области твердого раствора ZrO_2-SiO_2 ; $f = 1 \cdot 10^6$ гц; $t = 100^\circ C$

кристаллообразований (например кордиерита в стеатите), или в силу образования неблагоприятных твердых растворов и стекловидной фазы.

В табл. 20 показано влияние загрязнения ряда керамических материалов кремнеземом на величины $tg \delta$, ϵ , $TК\epsilon$ и механической прочности.

Для обеспечения необходимых характеристик керамических материалов следует применять мелющие шары и футеровку, выполненные из твердых керамических материалов (ультрафарфор) или из того же керамического материала, который подвергается размолу.

Хорошие результаты в отношении чистоты массы (отсутствия примесей) обеспечиваются в случае помола ее с помощью вибрационных мельниц.

Влияние примесей на электрические свойства радиокерамики должно быть связано прежде всего с особенностями основной кристаллической фазы, содержанием стекловидной фазы, харак-

тером электропроводности (электронной или ионной), наличием переменной или постоянной валентности катиона. В первом приближении постоянство валентности катиона может быть оценено по соответствию его электронных оболочек электронным оболочкам того или иного благородного газа. При строгом соответствии распределения электронов по оболочкам, как правило при обычных технологических режимах, такой катион обладает одной определенной валентностью, и примеси меньше сказываются на электронной проводимости кристаллической фазы. В таком случае примеси скорее будут участвовать в чисто ионной электропроводности и ионно-релаксационной поляризации.

В табл. 21 показано, как распределяются катионы в связи с расположением электронов по оболочкам.

Таблица 20

Зависимость электрических и механических характеристик радиокерамики от загрязнения массы кремнеземом в процессе помола

Характеристика	Состояние массы	Перовскитовая керамика (Т-150)	Рутиловая керамика (Т-80)	Ультрафарфор
Тангенс угла потерь при $f = 1 \cdot 10^8$ гц, $t = 20^\circ \text{C}$	Незагрязненная масса	$< 0,0005$	$< 0,0005$	$< 0,0010$
	Загрязнение массы кремнеземом	0,0008	0,0010	0,0015
Диэлектрическая проницаемость	Незагрязненная масса	150—155	70—80	8
	Загрязнение массы кремнеземом	130—135	55—65	—
$T\kappa_\epsilon$ при $t = 20 \div 80^\circ \text{C}$ (град^{-1})	Незагрязненная масса	$-1400 \cdot 10^{-6}$	$-700 \cdot 10^{-6}$	$+110 \cdot 10^{-6}$
	Загрязнение массы кремнеземом	$-1200 \cdot 10^{-6}$	$-600 \cdot 10^{-6}$	$+140 \cdot 10^{-6}$
Предел прочности при статическом изгибе $\sigma_{изг}$, кг/см ²	Незагрязненная масса	1000	1000	2800
	Загрязнение массы кремнеземом	800	850	2000

Исходя из приведенных положений, кристаллические фазы, применяемые в керамике, можно разделить на две группы:

1) соединения, добавка к которым малых количеств примеси обуславливает преимущественно электронные процессы (TiO_2 , $SrTiO_3$, Nb_2O_5 , $BaO \cdot 4TiO_2$);

2) кристаллические фазы, в которых примеси обуславливают преимущественно ионную электропроводность или ионно-релаксационные потери (клиноэнстатит $MgOSiO_2$, муллит $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, кордиерит и др.).

Таблица 21

Ионы типа благородных газов [Л. 76]

№ пп.	Наименование иона	Соответствие
1	H (+)	нейтрону
2	Li, Be, B, C, N (+); H (-)	гелию
3	Na, Mg, Al, Si, P, S (+); O, F (-)	неону
4	K, Ca (+); S, Cl (-)	аргону
5	Rb, Sr, Zr (+); Br (-)	криптону
6	Cs, Ba (+); Te (-)	ксенону
7	Ra (+)	радону

Учитывая все возможные нарушения структуры и химического состава данной керамики, можно резюмировать результаты этих нарушений следующим образом (табл. 22).

Таблица 22

Влияние на свойства керамики посторонних примесей и включений

Вид посторонних включений или примесей	Влияние на свойства керамики
Влага в открытых порах	Резкое снижение всех показателей материала
Влага на поверхности	Резкое снижение поверхностного сопротивления и напряжения поверхностного разряда
Газовые фазы в закрытых порах	Снижение механической и электрической прочности и реактивной мощности при высоких частотах
Примеси посторонних окислов	Ухудшение показателей, обусловленных главным образом процессами поляризации (ϵ , $\text{tg } \delta$, $TK\epsilon$)

Ранее уже отмечалось, что в современной радиокерамике наряду с силикатными системами широкое развитие получили

несиликатные соединения — титанаты, цирконаты, станнаты, ниобаты. Количество известных в настоящее время соединений титана, циркония, олова не уступает числу известных соединений кремния — двойных силикатов.

В табл. 23, 24 и 25 приведены данные об известных двойных кислородных соединениях и твердых растворах титана, циркония и кремния.

Таблица 23

Двойные кислородные соединения кремния (силикаты) [Л. 4]

Периоды	Ряды	Элементы										Лантаноиды			
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		0				
I	1	H											He	Ce	Pr
II	2	Li	Be	B	C	N	O	F					Ne	Nd	
III	3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl					Ar	Sm	Eu
IV	4	K	Ca	Sc	Ti**	V	Cr*	Mn	Fe	Co	Ni			Gd	Tb
	5	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br					Kr	Dy	Ho
V	6	Rb	Sr	Y	Zr**	Nb	Mo	Ma	Ru	Rh	Pd			Er	Tu
	7	Ag	Cd	In*	Sn	Sb	Te	J					Xe	Yb	Cr
VI	8	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Jr	Pt				
	9	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po								
VII	10		Ra	Ac	Th	Pa	U								

□ — Химическое соединение * — Механическая смесь ** — Твердый раствор

Особое практическое значение получили перечисленные ниже системы кислородных соединений кремния, титана и циркония:

1. BaO — Al₂O₃ — SiO₂;
2. MgO — Al₂O₃ — SiO₂;
3. CaO — Al₂O₃ — SiO₂;
4. ZrO₂ — Al₂O₃ — SiO₂;
5. CaO — ZrO₂ — TiO₂;
6. BaO — ZrO₂ — TiO₂;
7. MgO — CaO — TiO₂;
8. SrO — Bi₂O₃ — TiO₂;
9. CaO — SrO — BaO — TiC₂;
10. CaO — SnO₂ — TiC₂;
11. CaO — SrO — BaO — ZrO₂.

Первые четыре системы (алюмосиликатные) включают материалы с невысокой диэлектрической проницаемостью, предназначенные главным образом для изготовления установочных деталей.

Таблица 24

Двойные кислородные соединения титана (титанаты) [Л. 4, 17, 43]

Периоды	Ряды											Лантаниды				
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			0				
I	1	H												He	Ce*	Pr
II	2	Li	Be**	B	C	N	O	F						Ne	Nd	
III	3	Na	Mg	Al	Si**	P	S	Cl						Ar	Sm	Eu
IV	4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni				Gd	Tb
	5	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br					Kr	Dy	Ho	
V	6	Rb	Sr	Y	Zr**	Nb**	Mo	Ma	Ru	Rh	Pd				Er	Tu
	7	Ag	Cd	In	Sn**	Sb	Te	I					Xe	Yb	Lu	
VI	8	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt					
	9	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po									
VII	10		Ra	Ac	Th	Pa	U									

- Химическое соединение * - Механическая смесь ** - Твердый раствор

Следующие семь систем (окислы титана, олова, циркония) служат основой для получения керамики с повышенным и очень высоким значением диэлектрической проницаемости, используемой главным образом для изготовления конденсаторов.

В табл. 26 приведены основные свойства некоторых чистых металлических окислов, применяемых в современной электроизоляционной керамике.

При изготовлении технической керамики по возможности используется, как более дешевое, минеральное сырье (глины, каолины, тальк, магнезит, мрамор, кварцевый песок), а также химикаты (углекислый барий, глинозем, двуокись титана, двуокись олова, углекислый стронций, окись цинка).

По признаку главного сырьевого материала высокочастотную керамику можно классифицировать так, как это показано в табл. 27.

При оценке свойств того или иного керамического материала необходимо рассматривать ряд его показателей:

- 1) химический и минералогический состав;
- 2) основные электрические и физико-механические свойства,
- 3) основные технологические свойства.

Таблица 25

Двойные кислородные соединения циркония (цирконаты) [Л. 26, 40]

Периоды	Ряды											Лантаниды			
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		0				
I	1	H											He	** Ce	Pr
II	2	Li	Be*	B	C	N	O	F					Ne	** Na	
III	3	Na	Mg**	Al	** Si	P	S	Cl					Ar	** Sm	Eu
IV	4	K	Ca**	Sc**	Ti**	V	Cr*	Mn**	Fe*	Co*	Ni			** Gd	Tb
	5		Cu*	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br				Kr	Dy	Ho
V	6	Rb	Sr*	Y**	Zr*	Nb	Mo	Ma	Ru	Rh	Pd			Er	Tu
	7	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J					Xe	Yb	Cp
VI	8	Cs	Ba	La**	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt				
	9		Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po							
VII	10		Ra	Ac	Th**	Pa	U								

- Химическое соединение

* - Механическая смесь

** - Твердый раствор

Последние определяются:

а) степенью пластичности массы, обеспечиваемой содержанием глинистого вещества;

б) величиной усадочных коэффициентов при сушке и обжиге деталей;

в) степенью абразивности материала;

г) температурой и интервалом спекания материала;

д) воспроизводимостью электрических и физико-механических характеристик.

Можно указать в качестве примера, что керамический материал высокой пластичности, с малыми усадочными коэффициентами и широким интервалом спекания, пригоден для изготовления как малогабаритных деталей, так и крупногабаритных изделий. Материал со слабой пластичностью обычно используется лишь для изготовления мелких изделий. Напротив, материал с высокой абразивностью вызывает осложнения при оформлении

Некоторые свойства высоко

Наименование показателей	Al ₂ O ₃	BeO	MgO
Система кристаллов	Ромбоэдрическая	Гексагональная	Кубическая
Структурный тип решетки	Корунда α -Al ₂ O ₃	Вюрцита ZnS	Каменной соли NaCl
Твердость по минералогической шкале	9	9	5—6
Удельный вес, г/см ³	3,97	3,02	3,60
Связать преломления	$N_g = 1,768$ $N_p = 1,760$	$N_o = 1,719$ $N_g = 1,733$	1,736
Температура плавления, °C	2050 ± 10	2530 ± 30	2800 ± 13
Изменение теплосодержания при образовании 1 моля вещества (теплота образования) при 18° C и давлении 1 атм, кал/моль	393,3	138	146,1
То же, на 1 г-атом кислорода	131,1	138	146,1
Энтропия в тех же условиях, кал/моль град	12,5 ± 0,15	3,37 ± 0,05	6,55 ± 0,15
Истинная молярная теплоемкость в тех же условиях, кал/моль град	18,90	6,07	9,03
Средняя удельная теплоемкость при различных температурах, кал/г град	100°—0,206 700°—0,250 1700°—0,280	100°—0,229 400°—0,421 900°—0,497	100°—0,233 900°—0,276 1800°—0,294
Средний линейный коэффициент термического расширения × 10 ⁶	8,4 (20—1000°)	10,6 (25—1700°)	15,6 (20—1700°)

огнеупорных окислов [Л. 24]

CaO	ZrO ₂	ThO ₂	UO ₂	CeO ₂
Кубическая	Кубическая (стабилизированная ZrO ₂)	Кубическая	Кубическая	Кубическая
Каменной соли NaCl	Флюорита CaF ₂	Флюорита CaF ₂	Флюорита CaF ₂	Флюорита CaF ₂
4,5	7	6,5	3,5	6
3,35	5,6	9,7	10,7	7,3
1,837	При содержании MgO 4—13% 2,19 ± 0,05 2,08 ± 0,05	2,15	—	—
2570 ± 10	2700 ± 20	3050 ± 20	2725 ± 20	2725 ± 20
151,7	258,1 (моноклин)	293	256,6	233,4
151,7	129,05	146,5	128,3	116,7
9,5 ± 0,2	—	19,6	18,63 ± 0,1	17,7
10,23	—	—	15,38	—
190°—0,172 375—400°—0,181 590—680°—0,193	20°—0,120 600°—0,137 1000°—0,157 1400°—0,175	20°—0,06	—	25°—0,0918
13,8 (0—1700°)	7,7 (70—1000°)	10,2 (25—1700°)	—	3,6 (100—500°)

Наименование показателей	Al ₂ O ₃	BeO	MgO
Коэффициент теплопроводности при условно-нулевой пористости, при различных температурах, кал/см·сек·град	100°—0,0723	0,520	0,0823
	600°—0,0218	0,112	0,0263
	1 000°—0,0147	0,0485	0,0160
	1 200°—0,0132	0,0412	0,0140
	1 400°—0,0131	0,0391	0,0133
	1 600°—0,0145	0,0362	0,0157
Удельное объемное сопротивление при различных температурах, ом·см	14°—1·10 ¹⁸	660°—1·10 ⁹	300°—10 ¹⁴
	200°—4·10 ¹⁴	840°—2·10 ⁸	700°—10 ⁹
	800°—3·10 ⁸	1 000°—1·10 ⁷	
Модуль упругости при различных температурах, кг/см ² ·10 ⁸	20°—3,82	20°—3,1	25°—2,14
	400°—3,70	400°—3,1	400°—2,10
	800°—3,45	800°—2,8	800°—1,93
	1 200°—2,75	1 200°—1,3	1 000°—1,47
	1 500°—1,50		1 300°—0,28 1 200°—0,7
Предел прочности при сжатии при различных температурах, кг/см ²	20°—30 000	20°—8 000	20°—14 000
	400°—15 000	500°—5 000	400°—15 000
	1 000°—9 000	1 000°—2 500	1 000°—11 500
	1 500°—1 000	1 400°—1 700	
	1 500°—500	1 600°—500	
Предел прочности при растяжении при различных температурах, кг/см ²	20°—2 650	20°—1 000	25°—985
	805°—2 400	500°—780	400°—1 070
	1 200°—1 300	900°—490	600°—1 125
	1 400°—300	1 140°—145	800°—1 000
	1 460°—110	1 300°—45	1 200°—563

CaO	ZrO ₂	ThO ₂	UO ₂	CeO ₂
0,0364 0,0198 0,0186 — — —	0,00466 0,00501 0,00547 0,00571 0,00583 —	0,0245 0,0104 0,0073 0,00599 0,00586 —	0,0234 0,0105 0,0815 — — —	— — — — — —
763°—7·10 ⁷ 930°—4·10 ⁶ 1 235°—1·10 ⁵	1 000°—10 ⁴ 1 700°—0,5·10 ¹	20°—2·10 ¹³ 500°—1·10 ¹²	22°—10 ³ 96°—3·10 ² 327°—4·10 ¹	800°—2·10 ³ 1 200°—2·10 ¹
—	20°—1,72 465°—1,30 850°—1,16 1 225°—1,07 1 360°—0,96	20°—1,40 510°—1,28 1 000°—1,10 1 170°—0,85	—	—
—	20°—21 000 1 000°—12 000 1 200°—8 000 1 400°—1 300 1 500°—200	20°—15 000 400°—11 000 800°—5 000 1 200°—2 000 1 500°—100	—	—
—	20°—1 485 885°—1 125 1 030°—930 1 200°—842 1 540°—130	20°—1 000	—	—

мелких изделий путем прессования, штампования и протяжки через мунштук, в связи с износом инструмента.

Воспроизводимость свойств тесно связана с условиями прохождения физико-химических реакций при обжиге, которые в свою очередь зависят от режима обжига, охлаждения, granulometрии частиц, наличия примесей и др. Правильно выбранная рецептура керамического материала предопределяет однозначное прохождение реакции при обжиге.

Особенно чувствительными характеристиками к режимам отдельных технологических операций являются диэлектрические потери, электрическая и механическая прочность, температурный коэффициент диэлектрической проницаемости. Рис. 93 и 94 показывают, что такие характеристики, как $\operatorname{tg} \delta$ и TKE , меняются для отдельных партий образцов одного и того же материала в широких пределах.

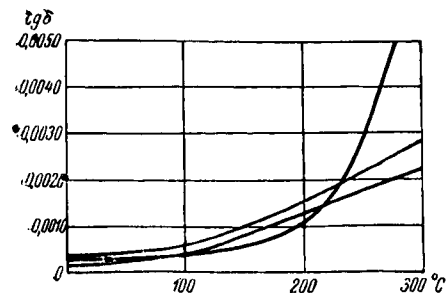


Рис. 93. Температурная зависимость $\operatorname{tg} \delta$ для различных образцов рутиловой керамики

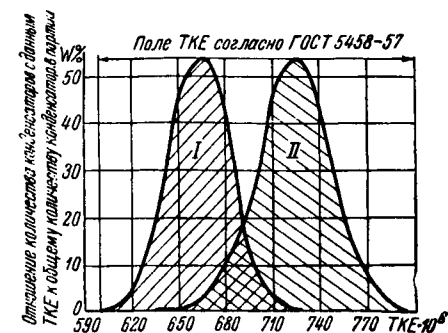


Рис. 94. Разброс значений TKE конденсаторов из рутиловой керамики. I, II — номера партий конденсаторов

**Группы высокочастотной керамики по роду исходного сырья
и составу кристаллической фазы**

№ группы	Название керамики по признаку исходного сырья	Характерная кристаллическая фаза	Наименование керамики	Главные особенности керамики
I	Каолинитовая	Муллит ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) Кварц (SiO_2)	Радиофарфор Пирофиллит	Простая технология
II	Каолинито-бариевая	Цельзиан ($BaOAl_2O_3 \cdot 2SiO_2$)	Цельзиановая	Малый коэффициент теплового расширения, очень малые диэлектрические потери
III	Каолинито-глиноземистая	Муллит ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) Корунд (Al_2O_3)	Корундо-муллитовая (КМ-I)	Высокая механическая прочность, простая технология
IV	Глиноземистая	Корунд (Al_2O_3)	Ультрафарфор	Очень высокая механическая прочность, малые диэлектрические потери
V	Глиноземисто-магнезиальная	Шпинель ($MgOAl_2O_3$)	Шпинелевая керамика (Ш-15)	Малые потери, высокая механическая прочность
VI	Титаносодержащая	Рутил (TiO_2)	Тиконд (Т-80)	Высокая диэлектрическая проницаемость
		Перовскит ($CaTiO_3$)	Т-150	Очень высокая диэлектрическая проницаемость
		Титанат циркония ($ZrTiO_4$)	Т-20 Т-40	Малое отрицательное значение TK_ϵ
		Твердые растворы кристаллов типа перовскита ($BaTiO_3$ и др.)	Т-7500 Т-1700 СМ-I СВТ	Сверхвысокая диэлектрическая проницаемость, обычно сегнетоэлектрики
VII	Станнатная	Типа перовскита ($CaSnO_3$)	С-15 С-18	Малое значение TK_ϵ
VIII	Цирконатная	Типа перовскита ($CaZrO_3$)	Ц-25 Ц-30	Малое значение TK_ϵ , высокие рабочие температуры

§ 2. Материалы системы $BaO-Al_2O_3-SiO_2$

На рис. 95 приведена диаграмма состояния рассматриваемой системы. В радиотехнике получили широкое применение шесть групп материалов, минералогический состав которых относится к указанной системе:

- 1) муллитовая керамика — радиофарфор, пирофиллит;
- 2) корундо-муллитовая керамика марки КМ-1;

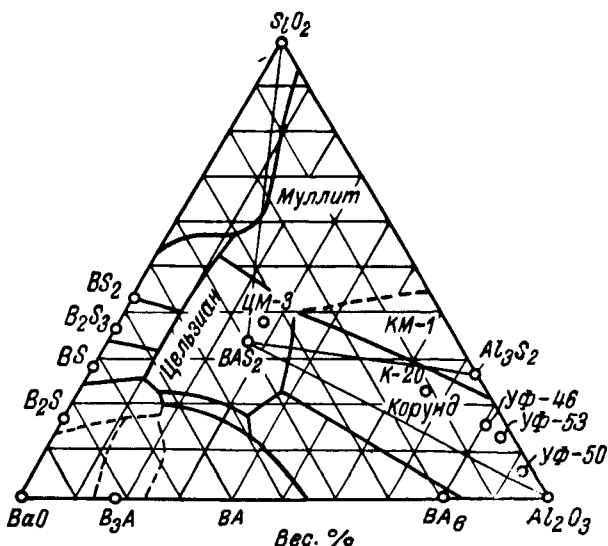


Рис. 95. Диаграмма состояния системы $BaO-Al_2O_3-SiO_2$
[Л. 67]

- 3) корундовая керамика — ультрафарфор;
- 4) чисто корундовая керамика — алюминоксид;
- 5) цельзиановая керамика марки ЦМ-3.

Таблица 28

Содержание важнейших окислов в материалах системы
 $BaO-Al_2O_3-SiO_2$ [Л. 67]

Наименование окисла	Содержание окислов, %					Алюминоксид
	Цельзиановая керамика	Радиофарфор	Корундо-муллитовая керамика (КМ-1)	Ультрафарфор		
				УФ-46	УФ-53	
BaO	36,4	8,5	6,7	3,3	3,1	—
Al_2O_3	26,9	30,5	62,8	80,2	84,1	99,0
SiO_2	36,7	61,0	30,5	16,5	12,8	1,0

Основные свойства керамических мате

Тип керамики	Корундо-муллитовая	
Класс по ГОСТ	IV, группа «б»	
Обозначение материала	КМ-1	
Основная кристаллическая фаза	Al_2O_3 — корунд $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ — муллит	
Диэлектрическая проницаемость при частоте 0,5—5 МГц	6,8—7,4	
Температурный коэффициент диэлектрической проницаемости в интервале температур 20—80 °С при частоте 0,5—5 МГц	$+ (110 \pm 30) 10^{-6}$	
Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 1 МГц при температуре	$20 \pm 5^\circ C$	$(14 \div 18) 10^{-4}$
	$80 \pm 5^\circ C$	$(20 \div 24) 10^{-4}$
Электрическая прочность, кВ/мм	30—35	
длина системы электрическое сопротивление при температуре $100 \pm 5^\circ C$, Ом·см	10^{13} — 10^{14}	
Предел прочности при статическом изгибе, кг/см ²	1600—2000	
Температурный коэффициент линейного расширения в интервале температур $\pm (20 \div 100)^\circ C$	$(3,2 \div 3,8) 10^{-6}$	
Плотность, г/см ³ , не более	3,0	
Коэффициент усадки по диаметру на сухую заготовку	для прессованных	1,14—1,16
	для тянутых	1,24—1,28
Температура обжига, °С	1350 ± 20	
Основные методы оформления	Протяжка (для крупногабаритных деталей), литье	

риалов системы BaO—Al₂O₃—SiO₂ [Л. 67]

Цельзиановая	Глиноземистая		Муллитовая
IV, группа «в»	V		VII
ЦМ-3	Ультрафарфор УФ-46	Ультрафарфор УФ-53	Радиофарфор
$BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ цельзиан	Al_2O_3 корунд	Al_2O_3 корунд	$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ SiO_2
6,5—7,5	8,0—8,2	8,0—8,5	6—6,5
$+ (60 \pm 20) 10^{-6}$	$+ (110 \pm 30) 10^{-6}$	$+ (110 \pm 30) 10^{-6}$	$+ (150 \pm 30) 10^{-6}$
$(2 \div 4) 10^{-4}$	$(8 \div 10) 10^{-4}$	$(3 \div 5) 10^{-4}$	$(30 \div 40) 10^{-4}$
$(4 \div 6) 10^{-4}$	$(12 \div 15) 10^{-4}$	$(4 \div 8) 10^{-4}$	$(50 \div 60) 10^{-4}$
25—35	20—25	25—30	20—25
10^{12} — 10^{13} (при 300°С)	10^{12} — 10^{14}	10^{12} — 10^{14}	10^{12}
800—1000	2000—2500	2500—3000	700—900
$(2,2 \div 2,6) 10^{-6}$	$(5,0 \div 5,5) 10^{-6}$	$(5,0 \div 5,5) 10^{-6}$	$(4 \div 4,5) 10^{-6}$
3,0—3,1	3,2—3,4	3,2—3,4	2,5—2,6
1,16—1,18	1,18—1,20	1,14—1,15	1,12—1,14
1,22—1,24	1,23—1,25	1,28—1,22	1,20—1,22
1370 ± 20	1360 ± 20	1360 ± 20	1300 ± 20
Протяжка, литье	Протяжка, прессовка	Протяжка	Протяжка, литье

Указанные группы материалов различаются по содержанию глинистого вещества и окиси бария. В алюминооксиде глинистое вещество почти отсутствует, и в связи с этим в него не вводится и углекислый барий. Электрические свойства алюминооксида главным образом определяются модификацией окиси алюминия.

В цельзиановой керамике глинистое вещество хотя и содержится в массе в большом количестве, однако в процессе обжига алюмосиликат вступает во взаимодействие с окисью бария и образует химическое соединение — цельзиан ($\text{BaOAl}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$).

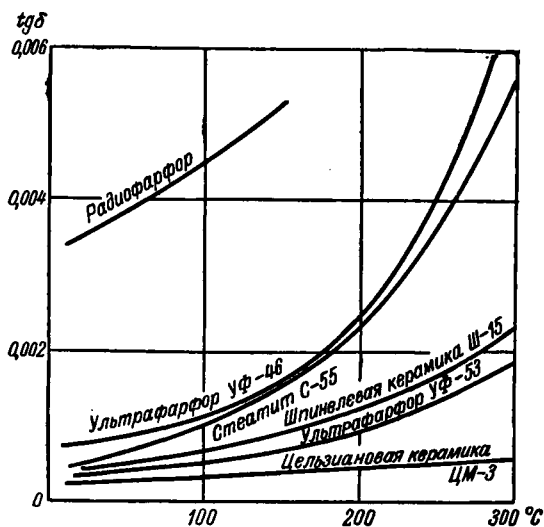


Рис. 96. Температурная зависимость $\text{tg } \delta$ основных видов установочной радиофарфорной керамики $f = 1 \cdot 10^6$ гц

С другой стороны, аморфная фаза, неизбежно образующаяся в цельзиановой керамике при обжиге, является высокобариевым стеклом. Благодаря этому цельзиановая керамика отличается преимущественно электронной проводимостью и очень малыми диэлектрическими потерями.

Корундовая, корундо-муллитовая и муллитовая керамика содержит незначительное количество окиси бария (до 7%), которая входит в стекловидную фазу. Наиболее высокими электрическими свойствами характеризуется корундовая керамика (ультрафарфор), содержащая около 35% стекла, затем следует корундо-муллитовая керамика; наибольшими диэлектрическими потерями обладает муллитовая керамика с содержанием стекла около 65% (радиофарфор и пирофиллит).

Поскольку все рассмотренные материалы, за исключением алюминооксида, содержат в массе значительное количество каолинитов, они характеризуются высокой пластичностью до обжига и допускают изготовление крупногабаритных изделий.

В табл. 28 приведено содержание важнейших окислов в керамических материалах рассматриваемой системы, а в табл. 29 и на рис. 96 — их основные свойства.

Муллитовая керамика

Радиофарфор и пирофиллит. Эти материалы явились первыми видами высокочастотной установочной керамики в СССР. При выборе их состава исходили из возможности улучшения электрических свойств обычной каолиновой керамики за счет введения в ее состав окиси бария, резко снижающей диэлектрические потери и электропроводность стекловидной фазы.

Как видно из табл. 30 и рис. 97, диэлектрические потери различных марок фарфора в известной степени следуют за содержанием в них полевого шпата. Радиофарфор и пирофиллит не содержат полевого шпата, что в свою очередь способствует снижению величины $\text{tg } \delta$.

В связи с высоким содержанием глины (до 40%), радиофарфор и пирофиллит отличаются высокой пластичностью массы, что позволяет изготовление мелких и крупногабаритных изделий. Температура спекания этих материалов составляет 1280—1320° С.

По своим свойствам радиофарфор и пирофиллит занимают промежуточное положение между обычным изоляторным фарфором и новыми видами плотной установочной керамики.

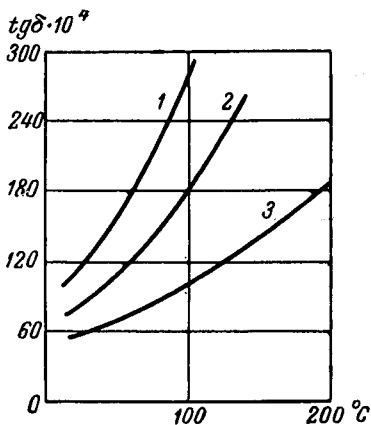


Рис. 97. Температурная зависимость $\text{tg } \delta$ различных марок фарфора; $f = 1 \cdot 10^6$ гц [Л. 7]

1 — изоляторный фарфор; 2 — химический фарфор; 3 — трубочный фарфор

Таблица 30

Составы основных марок фарфора (вес. %) [Л. 7]

Наименование фарфора	Наименование компонента				
	полевой шпат	каолин	глина часовьярская	кварц	череп (бой фарфора)
Высоковольтный	30	30	15	20	5
Изоляторный	16	29	15	20	20
Химический	9	57	28	—	5
Трубочный	3	45	32	—	20

Корундо-муллитовая и корундовая керамика

Кристаллическая фаза этих материалов содержит в том или ином количестве корунд. Последний, как было показано в табл. 26, характеризуется исключительно высоким значением модуля нормальной упругости (до $3,8 \cdot 10^6$ кг/см²) и пределом прочности ($\sigma_{сж}$ до 30 000 кг/см²). Окись алюминия или глинозем существует в трех модификациях — низкотемпературной γ , высокотемпературной α и в виде химического соединения с одним и двухвалентными элементами, так называемой β -модификации.

Таблица 31

Свойства глинозема, обожженного различными способами [Л. 67]

Условия обработки глинозема	Содержание щелочей, %	Фазовый состав %			tg δ при $f=1 \cdot 10^6$ гц, $t=300^\circ$ С	Удельное объемное сопротивление при 300° С, ом·см
		α	γ	β		
Глинозем марки ГО . . .	0,50	45—50	50—55	—	~ 0,02	$8 \cdot 10^9$
Глинозем, дополнительно обожженный при 1400° С без добавки борной кислоты . . .	0,37	82—83	17—18	Единичные зерна	~ 0,015	$1 \cdot 10^{11}$
Глинозем, обожженный при 1400° С с добавкой 1% борной кислоты	0,02	99—100	0—1	Отсутствие	< 0,0003	$> 1 \cdot 10^{12}$
γ -глинозем, полученный из квасцов	Отсутствие	—	100	Отсутствие	~ 0,0060	$5 \cdot 10^{11}$

Как видно из табл. 31, высокими электрическими свойствами обладает только α -глинозем. Глинозем, используемый в производстве радиокерамики, содержит все три модификации, в связи с чем необходима предварительная обработка глинозема. Эта обработка сводится к обжигу его при температурах $1380—1420^\circ$ С, когда γ -модификация переходит в α -модификацию с объемным сжатием до 14%. В связи с этим операция предварительного обжига глинозема значительно снижает усадочные коэффициенты изделий. Применение при обжиге глинозема специальных добавок, например борной кислоты, как показала Н. Л. Полякова, заметно повышает содержание α -глинозема (табл. 31).

При обжиге глинозема и изделий из него существенное значение имеет газовая среда. Обжиг в восстановительной среде способствует распаду β -глинозема и образованию α -модифика-

ции. В соответствии с этим при восстановительной газовой среде заметно улучшаются свойства глиноземистой керамики.

Особенностью зерен порошка глинозема является их мозаичное строение. Каждая частица, так называемый сферолит, со средним размером 70—80 *мкм* состоит из большого числа микролитов размером 2—5 *мкм*. Это ведет к большой абсорбционной способности глинозема. При мокром помоле глиноземистых масс требуется повышенное количество воды, а в процессе обжига возможно образование «прыща».

Алюминоксид. Этот материал, иногда называемый корундом, синтеркорундом, синоксалом и др., явился первым видом высокоглиноземистой керамики в СССР. Алюминоксид содержит 95—98% окиси алюминия и 2—5% минерализаторов — мрамора, глины, ашарита и др.

С точки зрения отмеченных выше требований к технологии материала алюминоксид имеет неблагоприятные характеристики — обладает большой абразивностью, непластичен, отличается высокой температурой спекания (до 1750°С). Однако, в связи с высокими электрическими, механическими и тепловыми свойствами, алюминоксид все еще находит применение. Из алюминоксида выпускаются для ответственных назначений внутриламповые изоляторы с пористой структурой, изоляторы плотной структуры для электронных ламп, авиасвечей и др.

С целью уменьшения усадочных коэффициентов и стабилизации технологических параметров, в качестве сырьевого материала при изготовлении изделий из алюминоксида часто применяется не технический глинозем, а так называемый коракс (алунд), представляющий собой плавленную окись алюминия.

В случае, когда исходным сырьем является глинозем, содержащий разные модификации, в частности β -модификацию, на свойства изделия сильно влияет газовая среда при обжиге.

На рис. 98 показана температурная зависимость $\text{tg}\delta$ алюминоксида, изготовленного из технического глинозема, при обжиге изделий в окислительной и восстановительной газовых средах.

Ультрафарфор и КМ-1. Такая керамика содержит в своем составе от 35 до 80% глинозема, от 10 до 50% глинистых веществ и добавки — углекислый барий, ашарит, углекислый стронций.

Эти материалы, в зависимости от содержания глинозема, получили наименования: ультрафарфор (УФ-46, УФ-53, УФ-50) — при высоком содержании глинозема, КМ-1 — при ограниченном содержании глинозема. Электрические и механические свойства ультрафарфора выше, чем корундо-муллитовой керамики. Особенно высокими свойствами обладает разновидность ультрафарфора, в которой содержание глинозема велико (УФ-50). Однако, в связи с малой пластичностью этого материала, из него выпускаются только малогабаритные изделия. Температура обжига

УФ-50 составляет около 1480°C , тогда как другие разновидности глиноземистой керамики спекаются при температурах $1350\text{—}1380^{\circ}\text{C}$.

Механическая прочность глиноземистой керамики тесно связана с технологическими режимами помола массы и газовой среды при обжиге. Из рис. 83 видно, что чем выше дисперсность частиц и чем более восстановительной является газовая среда, тем при более низких температурах обжига обеспечиваются максимальные значения механической прочности.

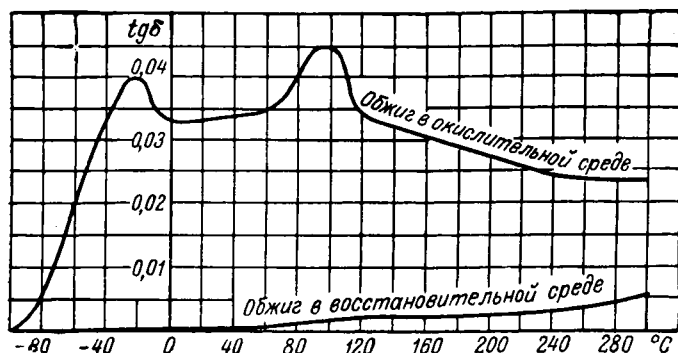


Рис. 98. Температурная зависимость $\text{tg } \delta$ образцов алюминоксида, обожженных в различных газовых средах; $f = 1 \cdot 10^6 \text{ гц}$ [Л. 18]

Хорошая пластичность корундо-муллитовой керамики КМ-1 и ультрафарфора УФ-46, а также невысокая температура их спекания позволяют изготавливать из них не только мелкие радиодетали, но и крупногабаритные изоляторы, в частности для электроаппаратостроения и подвесных изоляторов высоковольтных линий электропередачи.

Цельзиановая керамика

В состав цельзиановой керамики входят: предварительно синтезированное соединение цельзиан — $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, а также углекислый барий, каолин и глина, которые при обжиге изделий образуют дополнительно кристаллическую фазу цельзиана и высокобариевое алюмосиликатное стекло.

Характерными особенностями цельзиановой керамики являются очень низкий коэффициент теплового расширения $2,5 \cdot 10^{-6} \frac{1}{^{\circ}\text{C}}$, незначительный температурный коэффициент диэлектрической проницаемости $+60 \cdot 10^{-6} \frac{1}{^{\circ}\text{C}}$ и очень малые диэлектрические потери, вплоть до температур $300\text{—}400^{\circ}\text{C}$.

В связи с указанным цельзиановая керамика рекомендуется для изготовления катушек индуктивности высокой стабильности.

изоляторов и высокочастотных конденсаторов большой реактивной мощности или же предназначенных для высоких рабочих температур. Уже отмечалось, что характер электропроводности цельзиановой керамики — электронный; ионная составляющая электропроводности становится значительной лишь при температурах свыше 600°C .

Технологические характеристики цельзиановой керамики достаточно благоприятны, масса пластична, температура спекания невысока ($1360\text{—}1380^{\circ}\text{C}$). Существенным недостатком цельзиановой керамики является сравнительно небольшая механическая прочность.

§ 3. Материалы системы $\text{MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$

На рис. 99 приведена диаграмма состояния рассматриваемой системы. Из диаграммы видно, что эти окислы образуют девять кристаллических фаз — периклаз MgO , форстерит 2MgOSiO_2 ,

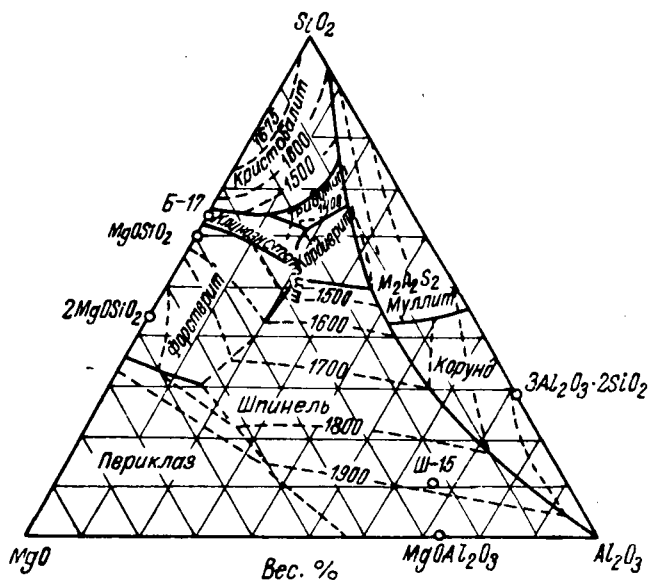


Рис. 99. Диаграмма состояния системы $\text{MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$
[Л. 67]

клиноэнстатит MgOSiO_2 , кристобалит и тридимит SiO_2 , кордиерит $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$, муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, корунд Al_2O_3 и шпинель $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

Ниже будут рассмотрены следующие керамические материалы:

- 1) клиноэнстатитовая керамика — стеатит;

- 2) форстеритовая керамика;
- 3) кордиеритовая керамика;
- 4) периклазовая керамика;
- 5) шпинелевая керамика — Ш-15.

Исходным сырьем для первых трех материалов служит природный тальк ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$); периклазовая и шпинелевая керамика изготавливаются на основе магнезита (MgCO_3) и глинозема.

По электрическим свойствам и значению коэффициента теплового расширения особое место занимает кордиеритовая керамика. Неплотная упаковка кордиерита предопределяет повышенные диэлектрические потери и электропроводность. Особенности структуры кристаллов кордиерита объясняется и весьма незначительный коэффициент теплового расширения. Кордиеритовая керамика используется для изготовления термостойких изделий, применяемых вне поля высокой частоты.

Остальные виды керамики системы $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ характеризуются высокими электрическими свойствами при условии ограниченного содержания глинистых веществ. Большим достоинством тальковой керамики является ее малая абразивность. Малопластичная тальковая керамика, ввиду этого, широко используется для изготовления мелких прессованных и штампованных радиодеталей как с плотной структурой, так и пористых для внутриламповых изоляторов.

Интервал спекания тальковой керамики сравнительно узок. Как было показано на рис. 89, начиная с некоторой оптимальной температуры, наблюдается резкое возрастание количества жидкой фазы в черепке, сопутствующее снижением ее вязкости. В результате изделия из тальковой керамики легко деформируются при обжиге.

Таблица 32

Содержание важнейших окислов в материалах системы $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Наименование окисла	Содержание окислов, вес. %				
	периклазовая керамика	форстеритовая керамика	стеатитовая керамика	шпинелевая керамика	кордиеритовая керамика
MgO	95	57	35	23	14
Al_2O_3	2	—	—	66	35
SiO_2	3	43	65	11	52

Неблагоприятными огневыми свойствами отличается не только клиноэнстатитовая керамика, но также шпинелевая, форстеритовая и периклазовая. Узкий интервал спекания шпинелевой керамики в значительной степени обусловливается наличием в ее составе минерализатора — борного ангидрида, который частично входит в стекловидную фазу и в свою очередь способ-

ствуется снижению ее вязкости. В случае периклазовой керамики особое значение приобретают процессы рекристаллизации окиси магния при обжиге, развитие которых приводит к образованию вторичной открытой пористости.

В табл. 32 приведено содержание важнейших окислов в керамических материалах рассматриваемой системы, а в табл. 33 и на рис. 96 — основные свойства этих материалов.

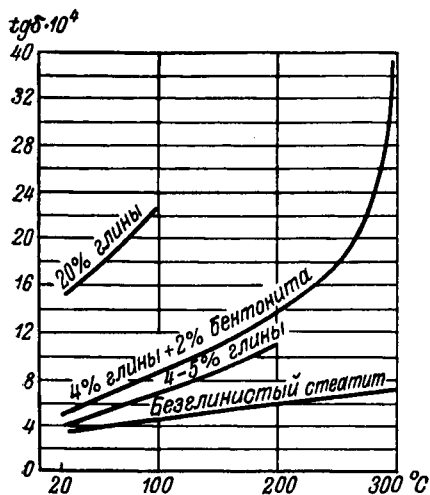


Рис. 100. Температурная зависимость $\text{tg } \delta$ стеатита при разном содержании глины в массе; $f = 1 \cdot 10^6$ гц [Л. 67]

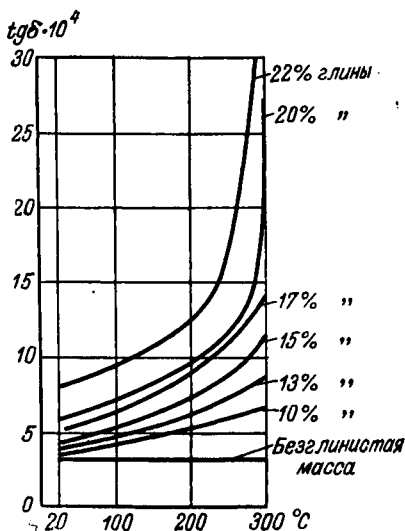


Рис. 101. Температурная зависимость $\text{tg } \delta$ шпинелевой керамики при разном содержании глины в массе; $f = 1 \cdot 10^6$ гц [Л. 67]

Влияние глинистых компонентов на $\text{tg } \delta$ стеатита и шпинелевой керамики иллюстрируют рис. 100 и 101.

Стеатитовая керамика

Стеатитами называют керамические материалы, в которых основной кристаллической фазой служит клиноэнстатит, а исходным сырьем — тальковые минералы.

К тальковым минералам, используемым для изготовления высокочастотной керамики, предъявляется ряд специальных требований. Они должны в минимальном количестве содержать посторонние окислы — железа, алюминия, кремния.

Вместе с тем исключительное значение в технологии стеатитовой керамики имеет структура талька.

Тальковые минералы делятся на тальки с чешуйчатым, пластинчатым строением частиц и жировики скрытокристаллического строения. Между чешуйчатыми крупнокристаллическими тальками и микрокристаллическими однородными по структуре жировиками существует много промежуточных разновидностей.

Основные свойства керамических материалов системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ [Л. 67]

Тип керамики	Стеатитовая			Шпинелевая	
	IV, группа «а»	IV, группа «а»	IV, группа «а»	IV, группа «а»	
Класс по ГОСТ	Б-17	С-55	С-4	Ш-15	
Обозначение материала	Б-17	С-55	С-4	Ш-15	
Основная кристаллическая фаза	$MgOSiO_2$ клиноэнстатит	$MgOSiO_2$ клиноэнстатит	$MgOSiO_2$ клиноэнстатит	$MgOAl_2O_3$ шпинель	
Диэлектрическая проницаемость при частоте 0,5—5 МГц	6,0—6,5	6,0—7,0	6,0—7,0	7,0—7,5	
Температурный коэффициент диэлектрической проницаемости в интервале температур 20—80°С при частоте 0,5—5 МГц	$+(110 \pm 30) 10^{-6}$	$+(110 \pm 30) 10^{-6}$	$+(110 \pm 30) 10^{-6}$	$+(110 \pm 30) 10^{-6}$	
Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 1 МГц при температуре	$20 \pm 5^\circ C$	$(6 \div 8) 10^{-4}$	$(3 \div 6) 10^{-4}$	$(7 \div 8) 10^{-4}$	$(5 \div 8) 10^{-4}$
	$80 \pm 5^\circ C$	$(8 \div 9) 10^{-4}$	$(6 \div 7) 10^{-4}$	$(8 \div 10) 10^{-4}$	$(6 \div 9) 10^{-4}$
Электрическая прочность, кВ/мм	> 20	> 20	20	> 20	
Удельное объемное электрическое сопротивление при температуре $100 \pm 5^\circ C$, ом·см	10^{12}	10^{13}	$10^{12}-10^{13}$	$10^{13}-10^{14}$	
Предел прочности при статическом изгибе, кг/см ²	1400—1500	1600—2000	1400—1500	1400—1800	
Температурный коэффициент линейного расширения в интервале температур $+(20 \div 100)^\circ C$	$(7,0 \div 7,5) 10^{-6}$	$(6,5 \div 7,0) 10^{-6}$	$(6,0 \div 7,0) 10^{-6}$	$(5,5 \div 6,0) 10^{-6}$	
Плотность, г/см ³	2,95	3,0	2,8	3,0	
Коэффициент усадки по диаметру на сухую заготовку	для прессованных	1,12—1,13	1,17—1,18	1,25—1,27	1,09—1,10
	для тянутых	—	1,24—1,26	—	1,20—1,22
Температура обжига, °С	1350 ± 20	1320 ± 20	1320 ± 10	1360 ± 20	
Основные методы оформления	Прессовка, горячее литье	Прессовка, протяжка, горячее литье	Прессовка, штамповка	Протяжка	

Строение талька сказывается при оформлении изделий методом протяжки через мундштук. Исходя из соображений о пластичности массы, выгодно использовать сырой тальк. Однако если его структура недостаточно тонкая, изделия после обжига приобретают морщинистую поверхность (так называемую шагреновую кожу), так как гидрофобные свойства чешуек препятствуют их ориентации в определенном направлении. Подобное явление исключается при применении мелкокристаллических жировиков, а также при предварительном обжиге чешуйчатого талька.

Структура онотского талька, получившего наиболее широкое применение в Советском Союзе для изготовления высокочастотного стеатита, не может быть признана достаточно благоприятной с рассматриваемой точки зрения. Из количества онотского талька, предусматриваемого рецептурой стеатитовой керамики, более двух третей в большинстве случаев приходится подвергать предварительному обжигу. При этом заметно снижается пластичность массы. Малоглинистая стеатитовая масса, содержащая жженый тальк, допускает протяжку через мундштук заготовок лишь небольшого диаметра и длины.

Рецептура стеатитовой керамики должна выбираться так, чтобы была исключена возможность полиморфных превращений основной кристаллической фазы — силиката магния в эксплуатационных условиях или при складском хранении деталей.

Стеатит С-4 содержит недефицитные компоненты — 60% жженного онотского талька, 24% сырого талька, 5% часовъярской глины, 10% углекислого бария и 1% жженного глинозема.

Состав стеатита Б-17 близок к составу С-4, но минерализатором в нем служит двуокись циркония; присутствие двуокиси циркония способствует мелкокристаллической структуре материала, что заметно повышает его механическую прочность.

Наиболее высокой механической прочностью характеризуется стеатит марки С-55. Особенностью этого стеатита является наличие в рецептуре клиноэнстатитового спека, приготовленного из талька и магнезита с таким расчетом, чтобы связать весь кремнезем, выделяющийся в процессе разложения талька при его нагревании. В рецептуре стеатита С-55 содержится также сырой тальк, соответствующее количество магнезита, небольшое количество глины и окись цинка в качестве минерализатора.

Шпинелевая, форстеритовая, периклазовая и кордиеритовая керамика

Эти материалы, в отличие от стеатитовой керамики, имеют сравнительно ограниченное применение.

Шпинелевая керамика Ш-15 используется в настоящее время главным образом для изготовления конденсаторов низкого напряжения. Выбор материала в данном случае обусловлен тем, что диэлектрические потери Ш-15 ниже, чем стеатита, а диэлектрическая проницаемость несколько больше.

В рецептуру шпинелевой керамики входят спек шпинели (~75%), часовъярская глина (17%), минерализаторы — CaF_2 и диборат бария. Температура спекания шпинелевой керамики невысокая ~1350°С, однако при обжиге изделия легко деформируются и к ним прилипает подсыпка. Эти дефекты в меньшей степени проявляются в случае тонкостенных заготовок трубчатых конденсаторов, обжигаемых в подвешенном состоянии.

Форстеритовая керамика нашла применение для изготовления изоляторов вакуумных приборов, когда необходимо вакуумплотное соединение с металлом, обладающим повышенным коэффициентом расширения, например с медью.

Периклазовая керамика хотя и отличается высокими электрическими свойствами, но ввиду трудностей в технологии пока не получила промышленного применения.

Кордиеритовая керамика, как отмечалось выше, не используется в полях высокой частоты. Основное применение ее — изоляция в нагревательных приборах и в искрогасительных камерах, где необходима высокая термостойкость материала.

§ 4. Материалы систем $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и $\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

На рис. 102 показана тройная диаграмма системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Как видно, в этой системе новыми, против рас-

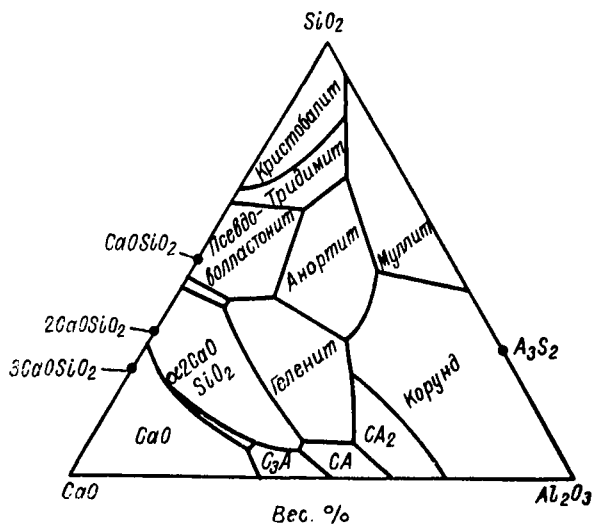


Рис. 102. Диаграмма состояния системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [Л. 4]

смотренных выше минералообразований, являются волластонит CaOSiO_2 , анортит $\text{CaOAl}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, геленит $2\text{CaOAl}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$, гроссуляр $3\text{CaOAl}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$. Практическое применение в качестве основы высокочастотной керамики с очень низкими диэлек-

трическими потерями в настоящее время начинает приобретать волластонит. Достоинством волластонита является также более высокая термостойкость по сравнению со стеатитом.

Система окислов $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2$ изучена еще недостаточно подробно, ввиду чего на рис. 92, а приводится лишь диаграмма двойной системы ZrO_2-SiO_2 .

Соединение $ZrO_2 \cdot SiO_2$ — циркон служит основой для получения термостойкой керамики или высокочастотной керамики с малыми диэлектрическими потерями.

Исходным сырьем для цирконовой керамики служит минерал циркон. Электрические свойства циркона в сильнейшей степени зависят от его чистоты. Загрязнение окислами железа, добавка глины и др. заметно повышают диэлектрические потери циркона. В связи с этим высокочастотную циркониевую керамику получают путем синтеза из циркона и карбонатов щелочно-земельных металлов циркон-силикатов бария и кальция.

Термостойкая цирконовая керамика с повышенными диэлектрическими потерями отличается значительно более простой технологией. В ее рецептуру входят минерал циркон, глина и углекислый барий.

В табл. 34 приведены свойства волластонитовой, цирконовой и циркониевой керамики.

Таблица 34

Основные свойства цирконовой, циркониевой и волластонитовой керамики [Л. 45 и 54]

Тип керамики	Цирконовая	Циркониевая	Волластонитовая
Основная кристаллическая фаза . .	$ZrSiO_4$	$ROZrO_2SiO_2$	$CaSiO_3$
Диэлектрическая проницаемость при частоте 0,5—5 Мгц	~ 8	~ 8	6,5
Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 1 Мгц, $t = 20^\circ C$	$60 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$
Удельное объемное сопротивление при $t = 100^\circ C$, ом·см	10^{11}	$> 10^{14}$	$> 10^{14}$
Предел прочности при статическом изгибе, кг/см ²	1600—2200	1600—2000	1400—1600
Температурный коэффициент линейного расширения в интервале температур $+ (20 \div 100)^\circ C$	$2 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$
Плотность, г/см ³	3,2	3,0	2,8

§ 5. Материалы на основе соединений титана, циркония и олова

Очень большое число керамических материалов, в основе которых лежат соединения титана, олова и циркония, характеризуются повышенной, высокой и сверхвысокой диэлектрической проницаемостью, линейной, а также нелинейной поляризацией. Эти материалы предназначаются для изготовления высокочастотных и низкочастотных конденсаторов, пьезоэлементов, нелинейных элементов.

Ранее уже отмечалось, что значение диэлектрической проницаемости таких материалов определяется, с одной стороны, видами поляризации (индуцированными, спонтанной), а с другой стороны, внутренним полем, которое зависит от кристаллографических особенностей вещества, соотношения ионной и ковалентной связи частиц, поляризующего действия катионов и поляризуемости анионов.

С технологической точки зрения все эти материалы или совершенно не содержат глины, или включают очень небольшие ее добавки для облегчения процесса спекания. В том и другом случаях за счет выбора минерализаторов температура обжига материалов лежит в пределах 1350—1450° С.

С физико-химической точки зрения рассматриваемые материалы в подавляющем большинстве случаев представляют собой твердые растворы соединений с катионами близкого ионного радиуса; стекловидная фаза в них или отсутствует, или содержится в чрезвычайно малом количестве.

В табл. 35 показано, как распределяются отдельные виды технической керамики по системам, а также их физико-химическое состояние.

На рис. 103—109 приведены диаграммы состояния систем ZrO_2-TiO_2 , $BaO-TiO_2$, $CaO-TiO_2$, $MgO-TiO_2$, $BeO-TiO_2$, $CaO-ZrO_2$, $CaTiO_3-SrTiO_3-BaTiO_3$.

В табл. 36 и 37 приведены основные свойства радиокерамики с линейной и нелинейной поляризацией.

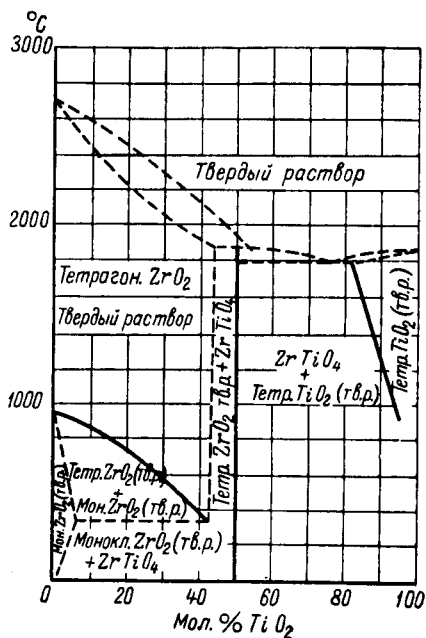


Рис. 103. Предполагаемая диаграмма состояния системы ZrO_2-TiO_2 [Л. 79]

Из приведенных данных видно, что одна и та же система окислов предопределяет возможность получения керамики с самыми различными свойствами.

Таблица 35

Соединения, применяемые для изготовления конденсаторных керамических материалов

№ пп.	Система окислов	Вид технической керамики	Физико-химическое состояние основы
1	CaO—ZrO ₂ —TiO ₂	T-150	Ca (Ti _{0,99} , Zr _{0,01}) O ₃
		Ц-70	Ca (Ti _{0,98} , Zr _{0,04}) O ₃
		T-80	(Ti _{0,98} , Zr _{0,04}) O ₂
2	BaO—ZrO ₂ —TiO ₂	T-20; T-40	ZrTiO ₄
		T-35	BaTi ₄ O ₉
		T-1700	(Ba _{0,95} , Pb _{0,05}) TiO ₃
		СМ-1	Ba (Ti _{0,95} , Zr _{0,05}) O ₃
		ВК	Ba (Ti _{0,95} , Sn _{0,05}) O ₃
3	MgO—CaO—TiO ₂	T-15	Mg ₂ TiO ₄ — CaTiO ₃
4	SrO—Bi ₂ O ₃ —TiO ₂	T-300	Sr (Ti _{0,95} , Zr _{0,05}) O ₃
		T-900	(Sr _{0,9925} Bi _{0,0075} , □ _{0,0025}) TiO ₃
5	CaO—SnO ₂ —TiO ₂	С-15	Ca (Sn _{0,93} , Ti _{0,02}) O ₃
		С-18	Ca (Sn _{0,95} , Ti _{0,05}) O ₃
6	CaO—SrO—BaO—TiO ₂	T-7500	(Ba _{0,62} Sr _{0,23} , Ca _{0,15}) TiO ₃
7	CaO—SrO—BaO—ZrO ₂	Ц-25	(Ca _{0,87} , Sr _{0,06} , Ba _{0,07}) ZrO ₃
		Ц-30	(Ca _{0,87} , Ba _{0,13}) ZrO ₃

В табл. 38 и 39 приведена классификация соединений с линейной поляризацией, сегнетоэлектриков и антисегнетоэлектриков. Следует отметить, что, несмотря на существование большого количества сегнетоэлектриков, практическое значение пока получило весьма ограниченное число соединений, главным образом титанат бария и его твердые растворы. Для использования в условиях повышенных температур, по-видимому, должны будут получить применение некоторые ниобаты и танталаты. Это объясняется, с одной стороны, сложностью технологии, напри-

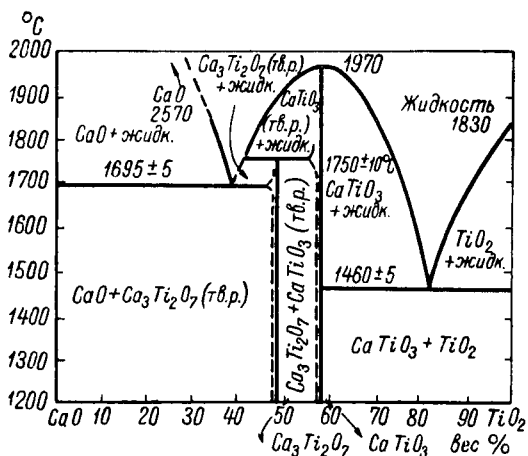


Рис. 104. Диаграмма состояния системы $\text{CaO}-\text{TiO}_2$ [Л. 38]
тв. р. — твердый раствор

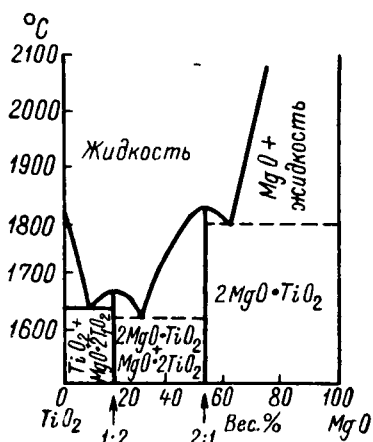


Рис. 105. Диаграмма состояния системы $\text{MgO}-\text{TiO}_2$ [Л. 4]

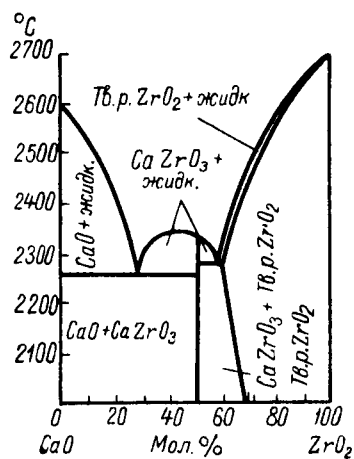


Рис. 106. Диаграмма состояния системы $\text{CaO}-\text{ZrO}_2$ [Л. 4]

Основные свойства конденсаторных керамических

Тип керамики	Перовскитовая	
Класс по ГОСТ	Класс I, группа «а»	
Обозначение материала	T-150	
Основная кристаллическая фаза	CaTiO_3 — титанат кальция (перовскит)	
Диэлектрическая проницаемость при частоте 0,5—5 МГц	140—150	
Температурный коэффициент диэлектрической проницаемости в интервале температур 20—80°С при частоте 0,5—5 МГц	$-(1300 \pm 200) 10^{-6}$	
Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 1 МГц при температуре	$20 \pm 5^\circ\text{C}$	$(3 \div 4) 10^{-4}$
	$80 \pm 5^\circ\text{C}$	$(3 \div 4) 10^{-4}$
Электрическая прочность (при постоянном напряжении), кВ/мм	10—12	
Удельное объемное электрическое сопротивление при температуре $100 \pm 5^\circ\text{C}$, Ом·см	10^{12} — 10^{13}	
Предел прочности при статическом изгибе, кг/см ²	1200—1800	
Плотность, г/см ³	3,8	
Температурный коэффициент линейного расширения в интервале температур $+(20 \div 100)^\circ\text{C}$	$(8 \div 9) 10^{-6}$	
Температура обжига, °С	1360 ± 20	
Основные методы оформления	Протяжка, прессовка, горячее литье, литье пленок	
Группа конденсаторов	К	

материалов с линейной поляризацией

Рутиловая	Титано-циркониевая		Станнатная
Класс I, группа «б»	Класс II, группа «а»	Класс II, группа «б»	Класс III
T-80	T-40	T-20	C-15
TiO_2 — рутил	ZrTiO_4	ZrTiO_4	CaSnO_3
70—80	35—40	20—25	14—16
$-(700 \pm 100) 10^{-6}$	$-(80 \pm 30) 10^{-6}$	$-(50 \pm 20) 10^{-6}$	$+(30 \pm 20) 10^{-6}$
$(4 \div 5) 10^{-4}$	$(3 \div 4) 10^{-4}$	$(3 \div 4) 10^{-4}$	$(3 \div 4) 10^{-4}$
$(4 \div 5) 10^{-4}$	$(3 \div 5) 10^{-4}$	$(4 \div 6) 10^{-4}$	$(4 \div 6) 10^{-4}$
10—12	8—10	8—10	10—12
10^{11} — 10^{12}	10^{12} — 10^{13}	10^{12} — 10^{13}	10^{12} — 10^{13}
1200—1500	900—1200	800—1000	800—900
3,8	5,1	4,3	4,8
$(7,5 \div 8,0) 10^{-6}$	$(5,5 \div 6,0) 10^{-6}$	$(5,5 \div 6,0) 10^{-6}$	$(8 \div 8,5) 10^{-6}$
1360 ± 20	1430 ± 20	1450 ± 20	1380 ± 20
Протяжка, прессовка, литье пленок, горячее литье, литье в гипсовые формы	Протяжка, прессовка, литье пленок	Протяжка, прессовка	Протяжка, прессовка, литье пленок
Д	Л, М	М	Р

Основные свойства конденсаторных керамических

Класс по ГОСТ	Класс VIII, группа «а»
Тип керамики	Сегнето
Обозначение материала	СМ-1
Основная кристаллическая фаза	BaTiO ₃
Диэлектрическая проницаемость при 20° С	3000—4000
Изменение диэлектрической проницаемости по отношению к величине ее при 20° С	До +30% —50% (в интервале —60 + 80° С)
Тангенс угла диэлектрических потерь при $f = 10^3$ гц	до увлажнения $\leq 0,03$
	после увлажнения $\leq 0,05$
Тангенс угла диэлектрических потерь при $f = 10^6$ гц	$\sim 0,01$
Удельное объемное электрическое сопротивление при температуре 100° С, ом·см	$\geq 10^{11}$
Электрическая прочность (при постоянном напряжении), кв/мм	≥ 4
Температура точки Кюри, °С	35 ± 10
Пьезомодуль d_{31} сразу после поляризации, не менее	—
Предел прочности при статическом изгибе, не менее, кг/см ²	600
Плотность материала, г/см ³	$\sim 5,5$
Температура спекания, °С	1360 ± 20
Коэффициент усадки	1,10 — литье 1,17 — прессовка
Основные методы оформления	Прессовка, протяжка и литье пленок

материалов с нелинейной поляризацией

Класс VIII, группа «а»	Класс VIII, группа «б»	Класс VIII, группа «в»	Вариконд
керамика		СВТ	Сегнетокерамика
Т-7500	Т-1700		ВК
BaTiO ₃	BaTiO ₃	SrTiO ₃	BaTiO ₃
3000—4000	1500—1700	1000—1200	1700—2300
До +50% —70% (в интервале —60 + 80° С)	До $\pm 40\%$ (в интервале —60 + 80° С)	До $\pm 25\%$ (в интервале —60 + 100° С)	При —40° С не менее 20% ϵ номинального; при +60° С не менее 70% ϵ номинального (при $U_{\sim} = 30$ в)
$\leq 0,03$	$\leq 0,03$	$\leq 0,002$	$\leq 0,18$
$\leq 0,05$	$\leq 0,05$	$\leq 0,004$	$\leq 0,20$
$\sim 0,01$	$\sim 0,01$	$\sim 0,01$	$< 0,05$
$\geq 5 \cdot 10^{10}$	$\geq 10^{10}$	$\geq 10^{13}$	$\geq 10^{10}$
$\geq 2,5$	$\geq 2,5$	≥ 6	$\geq 2,5$
35 ± 10	125 ± 10	—	80 ± 10
—	$1,8 \cdot 10^{-6}$ ед. CGS-элс	—	—
600	600	700	300
$\sim 5,0$	$\sim 5,5$	$\sim 6,0$	$\sim 6,0$
1350 ± 20	1430 ± 10	1300 ± 20	1400 ± 20
1,18 — прессовка	1,11 — литье 1,18 — прессовка	$\sim 1,17$ — литье 1,18 — прессовка	1,18—1,20 прессовка
Прессовка, протяжка	Прессовка, протяжка и литье пленок	Прессовка, литье пленок	Прессовка

мер свинцовых соединений, а с другой — дефицитностью сырьевых материалов — гафния, кадмия.

Свойства керамики на основе соединений титана существенно отличаются от свойств цирконатовой и станнатной керамики.

Таблица 38

Температурный коэффициент диэлектрической проницаемости кристаллообразований, входящих в состав конденсаторной высокочастотной керамики [Л. 8]

Группа	Наименование соединения	Химическая формула	Диэлектрическая проницаемость	Температурный коэффициент диэлектрической проницаемости град. $\cdot 10^6$ в интервале температур		Тип структуры
				от -60 до $+20^\circ\text{C}$	от $+20$ до $+80^\circ\text{C}$	
I. Положительный TK_ϵ	Станнат кальция	CaOSnO_2	16	+ 100	+ 115	Перовскит
	Ортотитанат магния . .	2MgOTiO_2	16	— 10	+ 40	Шпинель
	Ортотитанат цинка . . .	2ZnOTiO_2	16	+ 170	+ 180	Шпинель
	Титанат никеля	NiOTiO_2	18	+ 40	+ 70	Ильменит
	Цирконат кальция . .	CaOZrO_2	28	+ 50	+ 65	Перовскит
	Цирконат стронция .	SrOZrO_2	30	+ 60	+ 60	Перовскит
	II. Отрицательный TK_ϵ	Станнат бария	BaOSnO_2	~ 20	— 80	— 40
Цирконат бария		BaOZrO_2	~ 40	— 900	— 500	Перовскит
Титанат циркония		ZrO_2TiO_2	~ 40	— 120	— 90	—
Тетратитанат бария		$\text{BaO} \cdot 4\text{TiO}_2$	~ 40	~ 0	~ 0	—
Двуокись титана		TiO_2	~ 100	— 1000	— 850	Рутил
Титанат кальция		CaOTiO_2	~ 150	— 2300	— 1500	Перовскит

В титаносодержащей керамике обнаруживаются большие внутренние поля и в соответствии с этим высокие значения электронно-деформационной поляризации.

При воздействии ряда примесей, а также при восстановительной газовой среде в процессе обжига в титановой керамике обнаруживаются резко выраженные электронно-релаксационная поляризация и потери.

При воздействии постоянного электрического поля и некоторой критической (для данной напряженности поля) температуры в титаносодержащей керамике обнаруживается электрохимиче-

ское старение — необратимое уменьшение сопротивления изоляции и увеличение $\text{tg } \delta$. Электролиз в двуокиси титана сопровождается выходом кислорода из решетки, главным образом с по-

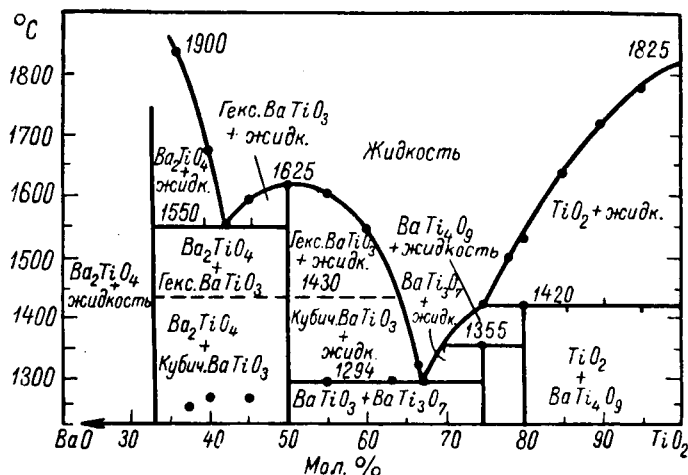


Рис. 107. Предполагаемая диаграмма состояния системы BaO—TiO₂ [Л. 65]

верхности образца и вблизи всякого рода дефектов — трещин, пор и др. При этом возникает отклонение от стехиометрии — образование анионных вакансий и ионов Ti⁺³.

Таблица 39

Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики кислородно-октаэдрического типа [Л. 74]

Соединение	Химическая формула	Структура	Температура точки Кюри, °C
Сегнетоэлектрики			
Титанат бария	BaTiO ₃	Перовскита	120
Титанат кадмия	CdTiO ₃	»	— 210
Титанат свинца	PbTiO ₃	»	500
Танталат калия	KTaO ₃	»	— 260
Ниобат калия	KNbO ₃	»	435
Танталат лития	LiTaO ₃	Ильменита	> 450
Ниобат лития	LiNbO ₃	»	> 450
Пирониобат кадмия	Cd ₂ Nb ₂ O ₇	Пироклора	— 90
Пиротанталат стронция	Sr ₂ Ta ₂ O ₇	Не известна	— 90
Метаниобат свинца	PbNb ₂ O ₆	Орторомбическая	570
Метатанталат свинца	PbTa ₂ O ₆	Не известна	260
Антисегнетоэлектрики			
Цирконат свинца	PbZrO ₃	Перовскита	235
Гафнат свинца	PbHfO ₃	»	215
Ниобат натрия	NaNbO ₃	»	360
Трехокись вольфрама	WO ₃	Трехокиси рения	740

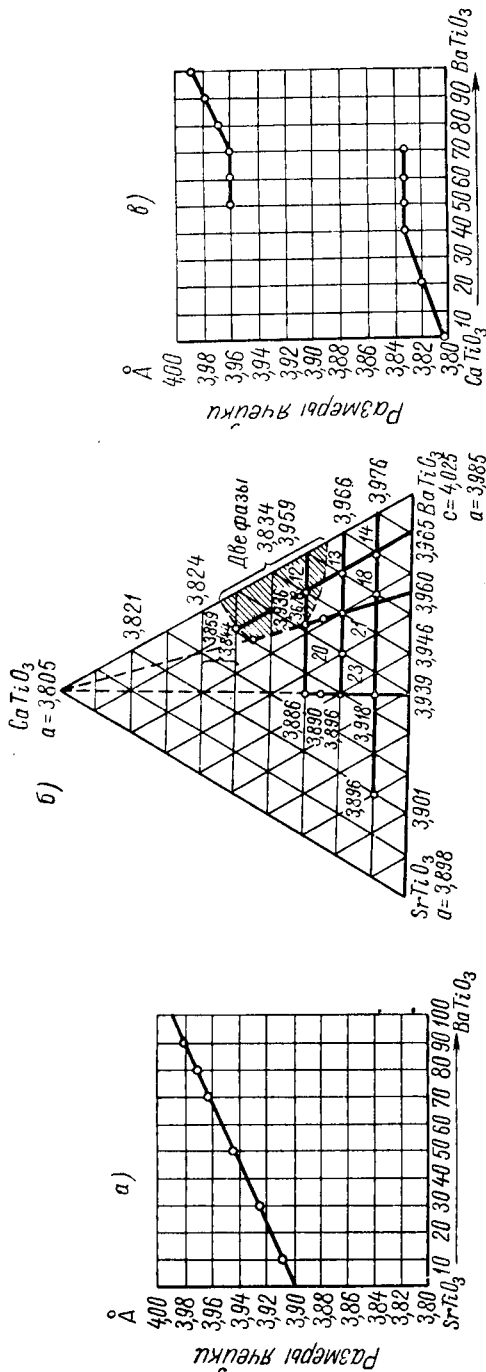


Рис 108. Система титанатов CaTiO_3 — SrTiO_3 — BaTiO_3 ; a — параметры решетки двойной системы BaTiO_3 — SrTiO_3 ; b — то же, тройной системы; b — то же, двойной системы BaTiO_3 — CaTiO_3 .

Значения напряженностей поля и температур, обуславливающих заметное ухудшение электрических свойств титановой керамики, много ниже, чем в случае станнатной и цирконатовой керамики. Рис. 64 показывает, что в отношении обратимого эффекта ползучести и необратимого электрохимического старения наименее благоприятной является рутиловая керамика, затем следуют соединения двуокиси титана с кальцием, цирконием, а наиболее высокими электрическими свойствами отличается беститановая керамика.

Известно, что по величине теплоты образования двуокиси титана занимает промежуточное положение между двуокисью олова и двуокисью циркония (138 ккал/моль для SnO_2 , 219 ккал/моль для TiO_2 и 258 ккал/моль для ZrO_2). С другой стороны, и титан, и цирконий, и олово — поливалентные металлы, образующие не только высшие окислы, но и низшие.

Чем же в таком случае объяснять различную склонность соединений титана, циркония и олова к процессам окисления - восстановления?

Ответ на этот вопрос дают диаграмма состояния «металл (титан, цирконий, олово) — кислород», а также термодинамические данные о энергии перехода из одного состояния окисления металла в другое.

Как видно из рис. 110, в системе Ti—TiO₂ имеется область ограниченного твердого раствора высшего и низших окислов, для которой энергия перехода Ti⁴⁺ → Ti³⁺ весьма незначительна. В системах Zr—ZrO₂ и Sn—SnO₂ твердых растворов высшего и низшего окислов не обнаружено, а энергия перехода из одного состояния окисления в другое велика.

Таким образом, соединения циркония и олова, хотя и отличаются меньшей диэлектрической проницаемостью, чем соединения титана, но в то же время обладают большей стабильностью свойств в условиях постоянного электрического поля и восстановительной среды.

Как видно из рис. 111, добавки двуокиси циркония в рутитовую керамику способствуют значительному улучшению свойств последней, что можно объяснять увеличением энергии закрепления ионов кислорода в решетке, связанным с расширением запрещенной зоны.

Добавки в радиокерамику двуокиси олова сказываются по-разному, в зависимости от того, с каким соединением она связана. Из табл. 40 видно, что высокими электрическими свойствами обладают лишь станнаты кальция, стронция и бария. Прочие кислородные соединения олова, в том числе и свободная двуокись олова,

являются электронными полупроводниками с высокой электронной проводимостью. Поэтому наличие их в станнатной керамике, предназначенной для изготовления высокочастотных конденсаторов, является недопустимым.

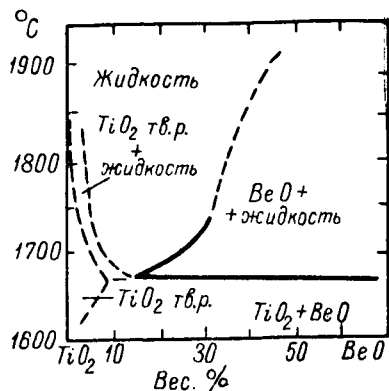


Рис. 109. Диаграмма состояния системы TiO₂—BeO [Л. 4]

Таблица 40

Электрические свойства различных соединений двуокиси олова [Л. 56]

Наименование соединения	tg δ при радиочастоте, t = 20° C
CaSnO ₃	< 0,0003
SrSnO ₃	~ 0,0006
BaSnO ₃	~ 0,0006
MgSnO ₃	0,0225
NiSnO ₃	0,0450
CoSnO ₃	0,0160
PbSnO ₃	0,0200
MnSnO ₃ CdSnO ₃ ZnSnO ₃ FeSnO ₃ CuSnO ₃	Полупроводники (ρ _V · до 10 ³ ом · см)

Рис. 112 показывает, что керамический материал Ц-70, представляющий собой твердый раствор титаната и цирконата кальция, имеет на порядок более высокое удельное объемное сопротивление, чем у рутиловой керамики Т-80.

В связи с указанным керамика Ц-70 находит применение для изготовления конденсаторов, используемых в условиях высоких

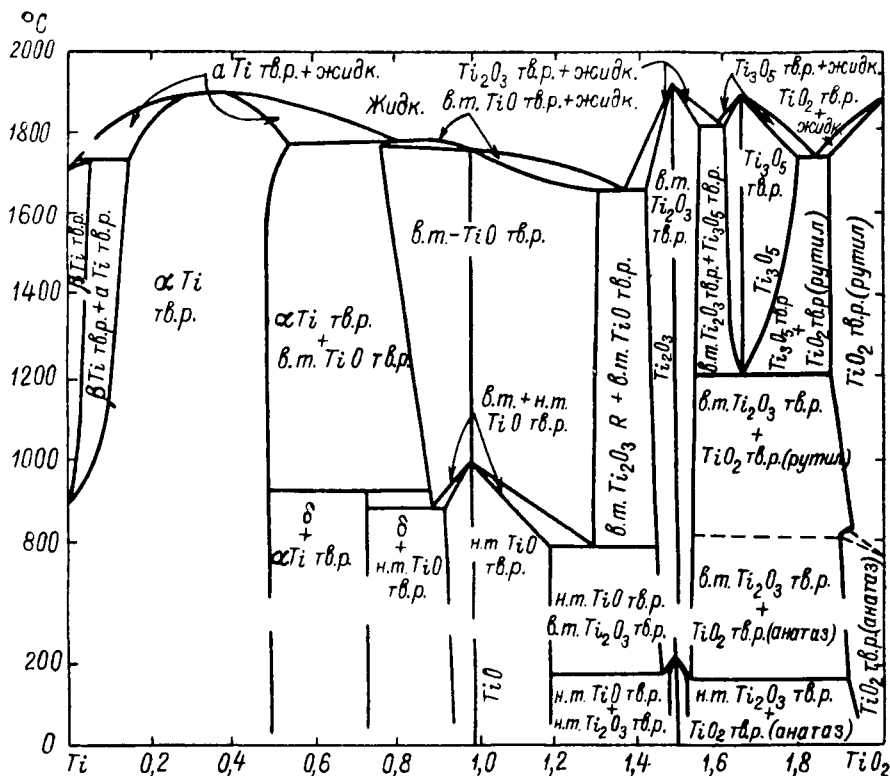


Рис. 110. Предполагаемая диаграмма состояния системы Ti—TiO₂ [Л. 37]

в. т. — высокотемпературная модификация; н. т. — низкотемпературная модификация; тв. р. — твердый раствор; жидк. — жидкость

температур, а также для специальных назначений, где требуется повышенное сопротивление изоляции, например симметрирующих конденсаторов дальних линий связи.

В случае термостабильной керамики существование твердых растворов необходимо для обеспечения заданного температурного коэффициента диэлектрической проницаемости. В такой керамике с известным приближением отмечается аддитивность свойств, в частности ТК ϵ , если компоненты, образующие твердый раствор замещения, отличаются близкими кристаллохимическими свойствами и близки друг другу по своей электрической природе.

Как видно из рис. 113, в системе $\text{CaSnO}_3\text{—CaTiO}_3$ при малой концентрации добавки имеет место вполне линейная концентрационная зависимость TK_ϵ , чего нет в системе $\text{TiO}_2\text{—ZrO}_2$ (см. рис. 38).

Совершенно особыми свойствами отличаются материалы на основе твердых растворов типа вычитания. Сюда относится керамика Т-900 на основе стронций-висмут-титаната. Эта керамика обладает очень высокой диэлектрической проницаемостью, хотя и не является сегнетоэлектриком. При поляризации этой керамики большое значение имеют релаксационные явления.

В случае сегнетокерамики существование твердых растворов замещения позволяет смещать температуру точки Кюри на заданную температуру (рис. 114).

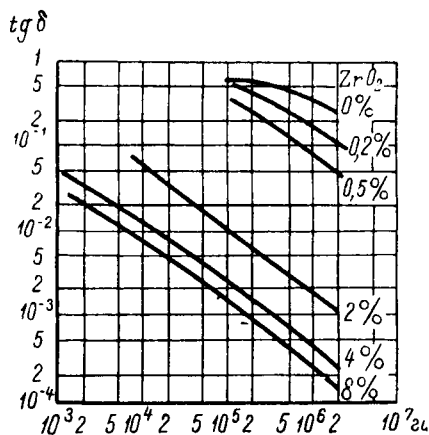


Рис. 111. Частотная зависимость $\text{tg } \delta$ для системы $\text{TiO}_2\text{—ZrO}_2$ [Л. 84]. Исходные компоненты — технически чистые; $t = 20^\circ \text{C}$

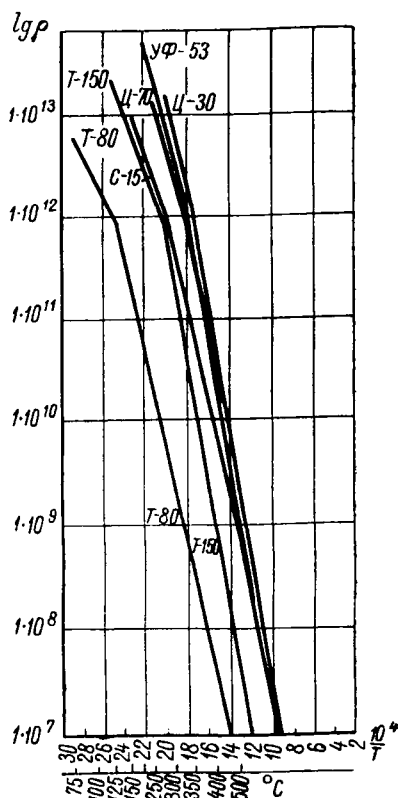


Рис. 112. Температурная зависимость удельного объемного сопротивления конденсаторных керамических материалов

На рис. 115 приведена температурная зависимость $\text{tg } \delta$ материалов с линейной и нелинейной поляризациями, а на рис. 116 — зависимость $\text{tg } \delta$ и емкости конденсаторов с сегнетоэлектрическими свойствами от напряженности электрического поля.

Главной особенностью керамики на основе твердого раствора замещения титаната бария и титаната свинца (Т-1700) является сравнительно высокое значение пьезомодуля $d_{31} \gg 1,5 \cdot 10^{-6}$ ед.

CGS-элс, превосходящее, как это видно из табл. 41, показатели кристаллического кварца.

Таблица 41

Сравнительные характеристики пьезоэлектриков

Наименование пьезоэлектрика	Пьезомодуль d , CGS-е/дин	Плотность γ	Диэлектрическая проницаемость ϵ	Модуль Юнга, дин/см ²
Кварц (срез X) . . .	$6,5 \cdot 10^{-8}$	2,65	4,5	$1 \cdot 10^{12}$
Сегнетовая соль (срез 45° к оси X) . . .	$18 \cdot 10^{-6}$	1,77	300	—
Фосфат аммония . .	$50 \cdot 10^{-8}$	1,8	10	—
Керамика Т-1700 . .	$4 \cdot 10^{-6}$	5,5	1700	$0,8 \cdot 10^{12}$

Особенностью технологии пьезоэлектрических деталей является необходимость их поляризации (выдержки под напряже-

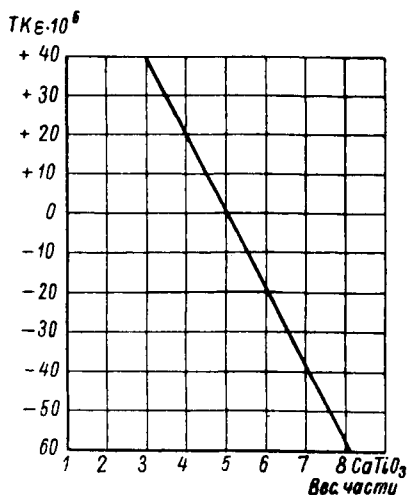


Рис. 113. Зависимость $TK\epsilon$ стannатной керамики от содержания титаната кальция в рецептуре (основа $CaSnO_3$ с минерализаторами)

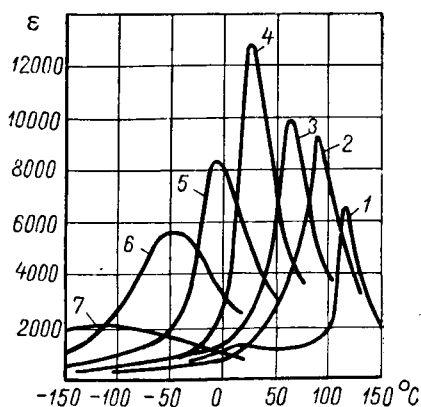


Рис. 114. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости для системы $BaTiO_3-BaZrO_3$; $f = 10^3$ гц; $E \approx 1$ в/мм [Л. 49]

1) 100%; 2) 90%; 3) 85%; 4) 80%; 5) 75%; 6) 70%; 7) 60% мол. $BaTiO_3$

нием постоянного тока) при напряженности поля порядка 1,5 кв/мм в течение около часа. неполяризованные детали из керамики Т-1700 не обнаруживают пьезоэлектрических свойств.

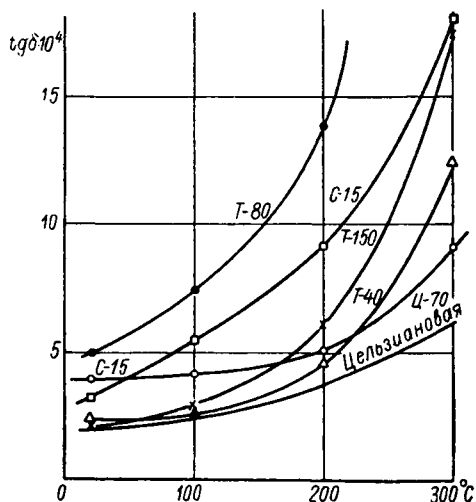


Рис. 115а. Температурная зависимость $\text{tg } \delta$ конденсаторных керамических материалов с линейной поляризацией при $f = 1 \cdot 10^6$ гц

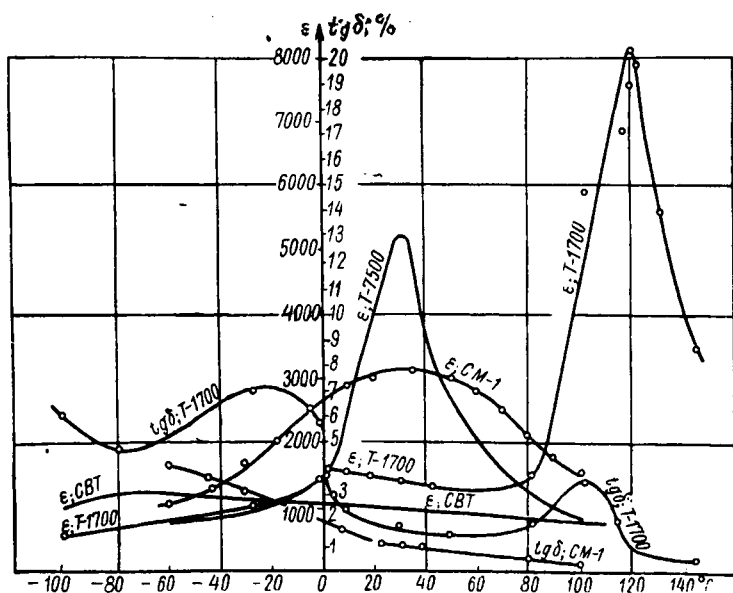


Рис. 115б. Зависимость диэлектрической проницаемости и $\text{tg } \delta$ материалов с нелинейной поляризацией от температуры при $f = 1000$ гц

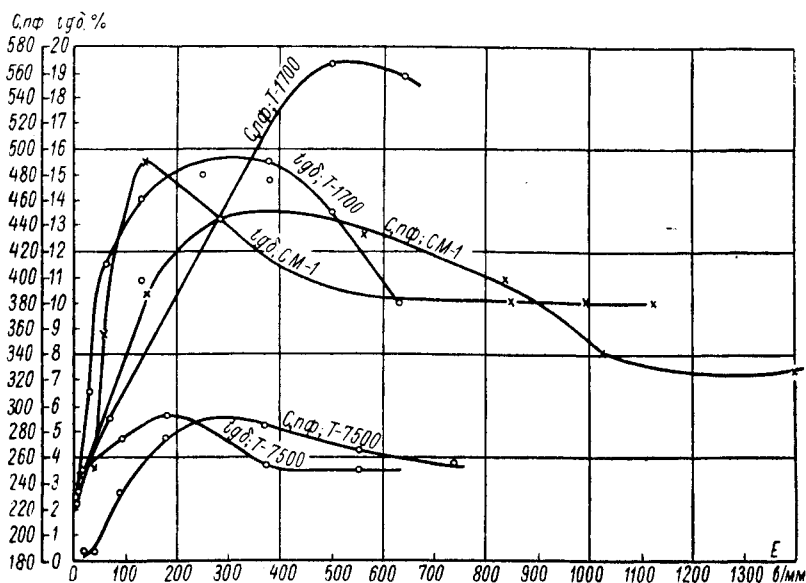


Рис. 116. Зависимость емкости и $\text{tg } \delta$ сегнетокерамических материалов от напряженности поля при частоте $f = 1000 \text{ гц}$

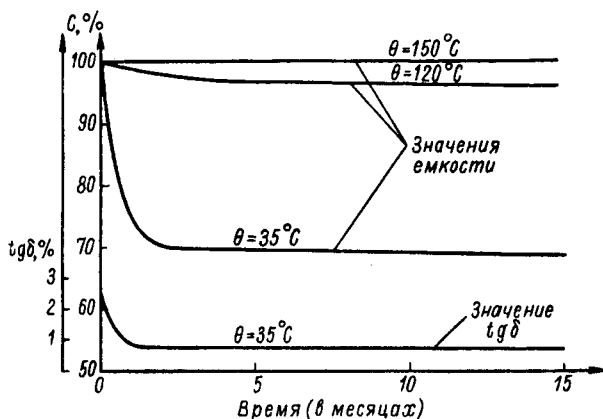


Рис. 117. Изменение емкости и $\text{tg } \delta$ конденсаторов из сегнетокерамики в зависимости от времени выдержки их при $t = 20^\circ \text{ C}$ [Л. 11]. Начальные значения емкости и $\text{tg } \delta$ отвечают измерениям сразу после нанесения электродов; θ — обозначение точки Кюри

При температурах, близких к точке Кюри, обнаруживается убывание диэлектрической проницаемости сегнетокерамики со временем до 30—40% от первоначального значения. Такое явление обуславливается электростатическим взаимодействием доменов и называется «старением» сегнетокерамики.

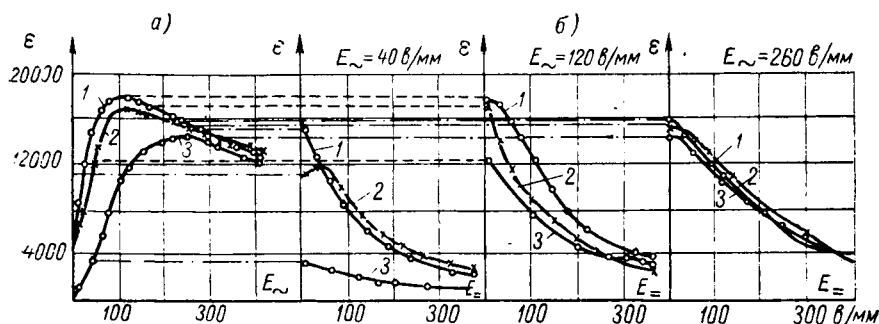


Рис. 118а. Зависимость диэлектрической проницаемости вариконда ВК-1 от напряженности поля [Л. 29]: а — переменного (\sim); б — постоянного смещающего поля при разных температурах

1) $t = +60^\circ \text{C}$; 2) $t = +20^\circ \text{C}$; 3) $t = -60^\circ \text{C}$

Воздействие повышенной температуры или напряженности поля свыше 1 кВ/мм восстанавливает первоначальное значение емкости образца. При температурах, близких к точке Кюри, процесс старения сегнетокерамики значительно более интенсивен, чем при температурах вдали от точки Кюри. С другой стороны, старение более резко выражено у материалов с острым максимумом диэлектрической проницаемости в ее температурной зависимости, нежели у материалов с размытым максимумом. В связи с этим керамика Т-7500 стареет в большей степени, чем керамика СМ-1 (рис. 117).

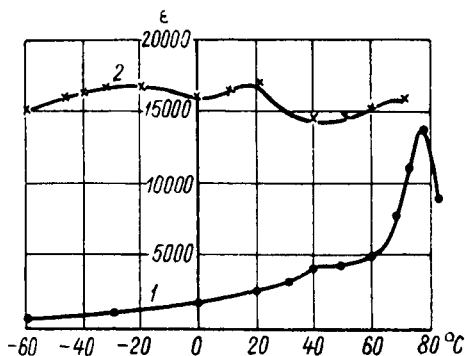


Рис. 118б. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости вариконда ВК-1 при различных напряженностях поля [Л. 29]

1) $E = 10 \text{ в/мм}$; 2) $E = 200 \text{ в/мм}$

Основными особенностями материалов ВК — варикондов являются высокие нелинейные свойства, резкая зависимость емкости от напряжения, что допускает их использование в различных типах электрического реле. Нелинейные свойства сегнетокерамики оцениваются коэффициентом нелинейности,

т. е. отношением максимального значения диэлектрической проницаемости, измеренной при некоторой напряженности поля $E_{\text{макс}}$, к начальному значению диэлектрической проницаемости, измеренной в очень слабом переменном поле — ниже 10 в/мм.

Вариконд отличается заметно большей нелинейностью, чем чистый титанат бария или керамика Т-7500 (рис. 118).

§ 6. Классификация радиокерамики

Утвержденный в 1957 г. ГОСТ 5458-57 «Материалы керамические радиотехнические» охватывает восемь классов радиокерамики.

В зависимости от величины диэлектрической проницаемости керамические материалы подразделяются на три типа:

1-й тип — высокочастотные керамические материалы с диэлектрической проницаемостью выше 12;

2-й тип — высокочастотные керамические материалы с диэлектрической проницаемостью ниже 9;

3-й тип — низкочастотные керамические материалы с диэлектрической проницаемостью выше 1000.

Классификация и свойства керамических материалов согласно ГОСТ приведены в табл. 42.

Рецептуру материалов, так же как и исходное сырье, ГОСТ 5458-57 не оговаривает. Различные заводы выбирают рецептуру керамики, исходя из местных условий — сырьевой базы, имеющегося оборудования, инструмента, кадров.

Известно, например, большое разнообразие вариантов рецептуры стеатита, причем некоторые его марки предназначаются главным образом для прессования и штампования, другие для горячего литья и т. п. В связи с указанным, количество керамических материалов, изготавливаемых на заводах радиотехнической промышленности, значительно больше, чем число классов и групп, записанных в общесоюзном стандарте. В результате работ по обобщению опыта отдельных заводов и выбору оптимальных составов в настоящее время могут быть рекомендованы типовые рецептуры (марки) материалов по каждому классу и группе ГОСТ.

Для изготовления высокочастотных конденсаторов применяются материалы классов, I, II, III, IV-а, IV-в, V.

Материалы класса I предназначаются для изготовления конденсаторов как низкого, так и высокого напряжения. Материалы классов II и III предназначаются главным образом для изготовления термостабильных конденсаторов низкого напряжения. Исходное сырье для керамики классов II и III (двуокись циркония, двуокись олова) является сравнительно дорогим и дефицитным, и выполнение крупногабаритных высоковольтных конденсаторов из этих материалов, как правило, не оправдывается.

Материалы класса VIII предназначаются для изготовления низкочастотных конденсаторов низкого и высокого напряжения, а также для пьезоэлектрических преобразователей и нелинейных элементов. К материалам класса VIII групп «а» и «б» относится сегнетокерамика; в группу «в» класса VIII входит несегнетоэлектрическая керамика с очень высокой диэлектрической проницаемостью (стронций-висмут-титанат Т-900). Материалы групп «а» и «в» класса VIII предназначаются для конденсаторов большой удельной емкости. При нормальной температуре диэлектрическая проницаемость керамики группы «а» в три-четыре раза больше, чем материалов группы «в», но у последних $\epsilon_g \delta$ в области рабочих температур значительно меньше. Это обстоятельство позволяет использовать материалы группы «в» класса VIII для изготовления импульсных конденсаторов и конденсаторов с пульсирующей составляющей рабочего напряжения.

Материалы класса VIII группы «б» предназначаются для изготовления элементов звукоснимателей, ультразвуковых излучателей и приемников, пьезометров и др.

Конденсаторы низкого напряжения изготавливаются методом прессования (при дисковой или пластинчатой их конфигурации), протяжки через мундштук (при трубчатой конфигурации), путем литья пленок. В связи с отсутствием или очень малым содержанием глинистых компонентов, в состав массы вводятся органические пластифицирующие добавки. Эти добавки облегчают оформление заготовок. При обжиге они выгорают и поэтому не влияют на характеристики готового изделия.

Основными методами оформления конденсаторов высокого напряжения являются литье в гипсовые формы, горячее литье в металлические формы, а также прессование.

Материалы классов IV, V и VII применяются для изготовления всевозможных установочных деталей, изоляторов, катушек индуктивности, а также высокочастотных конденсаторов небольшой емкости на низкие и высокие напряжения. Выбор области применения радиокерамики классов IV, V и VII устанавливается с учетом электрических и физико-механических свойств, а также с учетом технологических особенностей материала (пластичности массы, ее абразивности, температуры и интервала спекания).

Исходные данные для выбора метода оформления деталей из материалов классов IV, V и VII будут рассмотрены подробнее в § 8.

Керамика по классу VI, предназначенная для внутриламповой изоляции, отличается очень малым тангенсом угла потерь при высоких температурах, не содержит глинистых веществ и имеет пористую структуру. Для ее изготовления, как указывалось в § 2, служат пористый алюминоксид, а также некоторые марки стеатита и ультрафарфора. Пористость обусловлена требованиями к точности размеров изделий и минимальной между-

Классификация и свойства керамических

материалов согласно ГОСТ 5458-57

Тип материала	Класс	Группа	Диэлектрическая проницаемость при температуре $+20 \pm 5^\circ \text{C}$	Температурный коэффициент емкости образца	Тангенс угла ди потерь, не		Электрических более		Удельное объемное сопротивление при $t = +100 \pm 5^\circ \text{C}$, Ом·см, не менее	Электрическая прочность, кВ/мм, не менее	Предел прочности при статическом изгибе, кг/см ² , не менее	Температурный коэффициент линейного расширения, не более	Рекомендуемая область применения
					при темпе		ратуре						
					$+20 \pm 5^\circ \text{C}$	$+80 \pm 5^\circ \text{C}$	$+100 \pm 5^\circ \text{C}$	после увлажнения					
1. Высокочастотные материалы с диэлектрической проницаемостью выше 12	I	a	130—190	$-(1300 \pm 200) 10^{-6}$	0,0006	0,0008	0,0010	0,0008	10^{11}	6	800	$12 \cdot 10^{-6}$	Для контурных и разделительных конденсаторов, не определяющих стабильность частоты
		б	65—100	$-(700 \pm 100) 10^{-6}$	0,0006	0,0008	0,0012	0,0008	10^{11}	8	800	$8 \cdot 10^{-6}$	Для контурных, термокомпенсирующих и разделительных конденсаторов
	II	a	31—50	$-(80 \pm 30) 10^{-6}$	0,0006	0,0008	0,0010	0,0008	10^{11}	8	700	$8 \cdot 10^{-6}$	Для конденсаторов высокой стабильности
		б	17—30	$-(50 \pm 20) 10^{-6}$	0,0006	0,0008	0,0012	0,0008	10^{11}	8	700	$8 \cdot 10^{-6}$	
	III	—	12—30	$+(30 \pm 20) 10^{-6}$	0,0006	0,0008	0,0012	0,0008	10^{11}	8	700	$8 \cdot 10^{-6}$	
	2. Высокочастотные материалы с диэлектрической проницаемостью ниже 9	IV	a	Не более 7,5	$+(110 \pm 30) 10^{-6}$	0,0010	0,0012	Не нормируется	0,0012	10^{12}	20	1400	$8 \cdot 10^{-6}$
б			Не более 8	0,0020		0,0030	0,0022		10^{12}	20	1400	$8 \cdot 10^{-6}$	Для крупных установочных деталей
в			Не более 7,5	$+(60 \pm 20) 10^{-6}$	0,0006	0,0008	0,0008		10^{12}	20	800	$3 \cdot 10^{-6}$	Для катушек индуктивности высокой стабильности, в. ч. конденсаторов
V		—	Не более 9	$+(110 \pm 30) 10^{-6}$	0,0012	0,0018	0,0015	10^{12}	20	2000	$6 \cdot 10^{-6}$	Для мелких и среднегабаритных деталей с высокой механической прочностью и термостойкостью	
VI		—	Не более 7,5	Не нормируется		0,0012*	Не нормируется	10^{12} *	Не нормируется	600	$6 \cdot 10^{-6}$	Для изоляторов, применяемых внутри вакуумных приборов	
VII		—		$+(200 \pm 100) 10^{-6}$	0,0050	0,0070	Не нормируется	0,0060	10^{11}	18	600	$6 \cdot 10^{-6}$	Для установочных деталей, не определяющих стабильность аппаратуры

* Измерение должно производиться при температуре $+300 \pm 10^\circ \text{C}$.

Тип материала	Класс	Группа	Диэлектрическая проницаемость при температуре $+20 \pm 5^\circ \text{C}$	Температурный коэффициент емкости образца	Тангенс угла ди потерь, не	
					при темпе	
					$+20 \pm 5^\circ \text{C}$	$+80 \pm 5^\circ \text{C}$
3. Низкочастотные материалы с диэлектрической проницаемостью выше 1000	VIII	a	Не менее 2800	Не нормируется	0,04	0,05
		б	Не более 2000	Не нормируется	0,04	0,05
		в	Не менее 1000	*	0,005	0,005

электродной емкости; пористость способствует также повышению термостойкости внутриламповых изоляторов. Основным методом их изготовления — прессование.

§ 7. Принципы конструирования керамических деталей

Керамические электроизоляционные детали, в зависимости от назначения, разделяются на следующие группы:

- 1) конденсаторы низкого напряжения;
- 2) конденсаторы и изоляторы высокого напряжения;
- 3) установочные детали и катушки индуктивности.

Разнообразие режимов современной высокочастотной аппаратуры определяет необходимость применения широкой номенклатуры конденсаторов — керамических, слюдяных, пленочных и др. Главной особенностью керамических конденсаторов является наличие ряда групп по температурному коэффициенту емкости, который может иметь заданные значения в соответствии со специальными требованиями. Удельная емкость ряда типов керамических конденсаторов очень велика, в связи с большой диэлектрической проницаемостью керамики. Размеры керамических конденсаторов могут быть весьма малыми — порядка нескольких миллиметров.

* Изменение диэлектрической проницаемости в интервале от -60 до $+100^\circ \text{C}$ не более $\pm 35\%$ по отношению к диэлектрической проницаемости при температуре $+20 \pm 5^\circ \text{C}$.

Для материалов класса VIII группы «б», в случае, когда они предназначаются для изготовления преобразователей, производится измерение пьезомодуля d_{31} , величина которого должна быть не менее $1,5 \cdot 10^{-6}$ (система CGS).

электрических более	пратуре		Удельное объемное сопротивление при $f = +100 \pm 5^\circ \text{C}$, $\text{ом}\cdot\text{см}$, не менее	Электрическая прочность, $\text{кв}/\text{мм}$, не менее	Предел прочности при статическом изгибе, $\text{кг}/\text{см}^2$, не менее	Температурный коэффициент линейного расширения, не более	Рекомендуемая область применения
	$+100 \pm 5^\circ \text{C}$	после увлажнения					
Не нормируется	0,07		10^{10}	2	500	$12 \cdot 10^{-6}$	Для конденсаторов низкой частоты и постоянного тока
	0,10		10^{10}	3	500	$12 \cdot 10^{-6}$	Для пьезоэлектрических преобразователей и конденсаторов низкой частоты
	0,007		10^{11}	6	500	$12 \cdot 10^{-6}$	Для конденсаторов низкой частоты и постоянного тока

Емкость их не изменяется в течение длительного времени. Изделия могут изготавливаться в массовом производстве при сравнительно низкой стоимости.

Оценка качества керамических конденсаторов производится на основании двух важнейших показателей:

- 1) стабильности свойств в разнообразных эксплуатационных условиях;
- 2) удельных значений емкости и реактивной мощности, определяющих габариты конденсаторов.

Стабильность электрических характеристик керамических конденсаторов зависит от ряда эксплуатационных условий: а) температуры, б) влажности, в) механических воздействий, г) атмосферного давления, д) величины рабочего напряжения, е) частоты тока.

Требование о повышении стабильности характеристик конденсаторов тесно сопрягается с вопросом о расширении предельных эксплуатационных условий по температуре, влажности, частоте и др. Это понятно, так как чем выше стабильность конденсатора, тем в более широком интервале эксплуатационных условий он может быть применен. Очевидно также, что конструирование конденсаторов для радиоаппаратуры производится, исходя из условий предельных режимов по указанным показателям. Климатические условия (температура, влажность), в частности, приобретают существенное значение в случае, например, радиоприемников народного потребления высокого класса, телевизионных приемников, промышленных высокочастотных установок, особенно если они используются в южных или приморских районах Советского Союза.

Как отмечалось выше, одной из основных особенностей керамических конденсаторов является их высокая цикличность. Изменение емкости этих конденсаторов находится в пределах погрешности определения малых изменений емкости, а потому, в отличие от слюдяных и ряда других, трудно говорить о необратимом изменении их емкости.

В зависимости от значений $TКЕ$ материала керамические конденсаторы делятся на группы и окрашиваются защитными покрытиями того или иного цвета, как это можно видеть из табл. 43.

Таблица 43

Значения $TКЕ$, окраска и вид керамики для отдельных групп конденсаторов

Группа конденсаторов	Номинальное значение $TКЕ$ конденсатора ($1/^\circ\text{C}$)	Окраска конденсатора	Наименование материалов, применяемых для изготовления конденсаторов
К	$-(1300 \pm_{300}^{200}) 10^{-6}$	Зеленая	Т-150
Д	$-(700 \pm 100) 10^{-6}$	Красная	Т-80; Ц-70
Л	$-(80 \pm 30) 10^{-6}$	Белая	Т-40
М	$-(50 \pm 30) 10^{-6}$	Голубая	Т-20; Т-40
Р	$+(30 \pm 30) 10^{-6}$	Серая	С-15
С	$+(120 \pm 30) 10^{-6}$	Синяя	Ш-15; УФ-53
Н	Не нормируется	Оранжевая	СМ-1; Т-7500; Т-1700; Т-900

Допускаемые значения $TКЕ$ конденсаторов, как правило, несколько больше, чем образцов материалов. Это объясняется влиянием на $TКЕ$ конденсаторов эмали-лака, а также условий технологии и конструкции, в частности толщины стенки, которая для различных типов и номиналов конденсаторов варьирует в широких пределах. Температурный коэффициент емкости керамических конденсаторов не остается строго постоянным в широком интервале температур.

На рис. 119 показана температурная зависимость $TКЕ$ конденсаторов разных групп.

Частотный предел многих видов керамических конденсаторов низкого напряжения не превышает 10 Мгц . Предел по частоте таких конденсаторов определяется величиной $\text{tg}\delta$ керамического материала при с. в. ч., а также индуктивным сопротивлением выво-

дов, согласно общеизвестным соотношениям для частоты, емкости и индуктивности.

На рис. 120 и 121 * приведена зависимость кажущейся емкости трубчатых и дисковых конденсаторов низкого напряжения от частоты. При частотах более 10^7 гц кажущаяся емкость возрастает с частотой в соответствии с увеличением сопротивления индуктивности конденсатора, особенно при большой емкости, согласно выражению:

$$\frac{1}{\omega C_{\text{каж}}} = \omega L - \frac{1}{\omega C_{\text{ист}}};$$

$$C_{\text{каж}} = \frac{C_{\text{ист}}}{1 - \omega^2 LC_{\text{ист}}}$$

В связи с указанным, для частот до 500 Мгц рекомендуется применение конденсаторов специальной конструкции — дисковых, с плоскими укороченными выводами. Этот тип конденсаторов с особо малой индуктивностью обозначается КДУ (конденсаторы дисковые для ультракоротковолновой аппаратуры).

Относительная влажность окружающего воздуха является одним из существенных факторов, влияющих на стабильность кера-

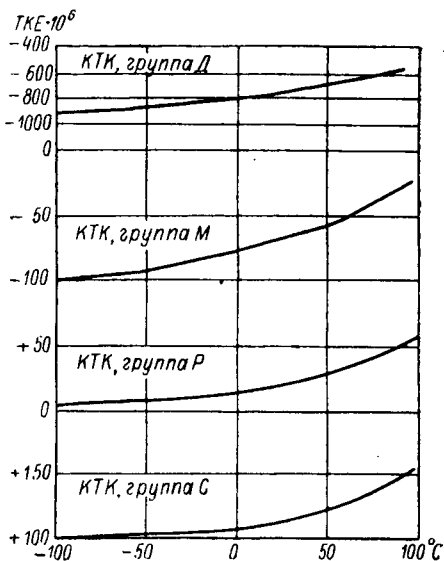


Рис. 119. Температурная зависимость ТКЕ керамических конденсаторов типа КТК групп Д, М, Р и С [Л. 82]

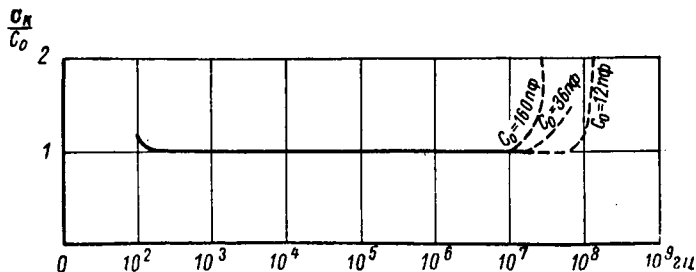


Рис. 120. Зависимость кажущейся емкости C_k конденсаторов типа КТК от частоты; C_0 — емкость конденсатора при частоте 10^8 гц. Длина проволочного вывода 10—12 мм

мических конденсаторов. При высокой влажности воздуха увеличивается тангенс угла потерь, снижается сопротивление изоляции

* Рис. 120 и 121 даны по исследованиям А. А. Тюльпанова и Н. П. Трухиной.

и изменяется емкость конденсатора. Если междуэлектродные промежутки конденсатора не покрыты эмаль-лаком, то изменение электрических характеристик особенно заметно. Путем надлежащего выбора защитного эмаль-лака можно значительно снизить влияние влажности на указанные электрические характеристики.

Особую важность имеет вопрос об электрической прочности керамических конденсаторов, используемых в условиях высоких температур или высоких влажностей воздуха при постоянном напряжении и низких частотах. В этом случае необходимо считаться не только с электрической прочностью при кратковременном воздействии напряжения, но и с долговременной электрической прочностью конденсатора, обусловленной химической формой пробоя

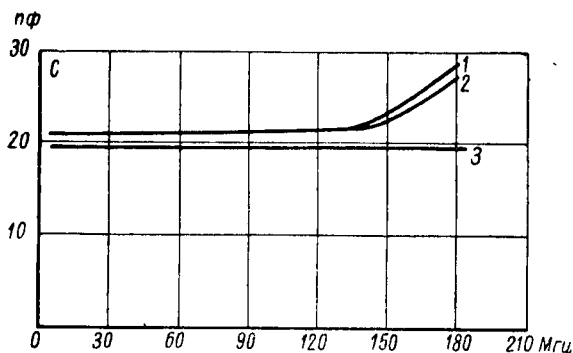


Рис. 121. Зависимость емкости конденсатора от частоты

1 — трубчатый конденсатор при длине выводов 5 мм; 2 — трубчатый конденсатор при длине выводов 1,5 мм; 3 — дисковый конденсатор при длине выводов 5 мм

диэлектрика, его старением. При форсированных режимах особенно неблагоприятными, с точки зрения долговременной прочности, являются конденсаторы из титаносодержащей керамики.

Длительное воздействие высокой влажности и конденсация влаги на поверхности конденсатора практически могут наблюдаться в условиях субтропического и тропического климата при температурах 10—60° С. Пленка влаги на поверхности конденсатора способствует миграции ионов серебра с анода в направлении к катоду, в связи с частичным образованием гидрата окиси серебра AgOH . В результате на границе с катодом идет образование дендритов металлического серебра, а на границе с анодом — черной закиси серебра, а также частичное восстановление ионов Tl^{+4} .

До последнего времени считалось, что только герметизация конденсаторов позволяет избежать электрического пробоя при длительной эксплуатации их в условиях высокой влажности. Однако ряд исследований показал, что конденсаторы открытого типа могут быть надежными при условии плотной структуры керамики,

качественных металлических и защитных покрытий и правильного выбора рабочей напряженности поля (рис. 122).

При длительном воздействии постоянного поля и температуры свыше 100—125° С обнаруживается прогрессирующее уменьшение сопротивления изоляции и увеличение $\text{tg}\delta$ титаносодержащей керамики, вызывающее в ряде случаев пробой конденсатора.

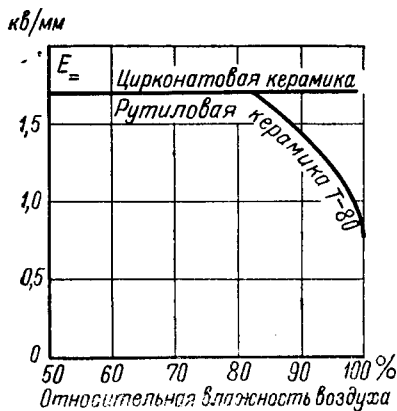


Рис. 122. Зависимость допустимой напряженности поля от относительной влажности воздуха для конденсаторов типа КТК из цирконатовой (беститановой) керамики и рутитовой керамики Т-80 при постоянном напряжении и серебряных электродах

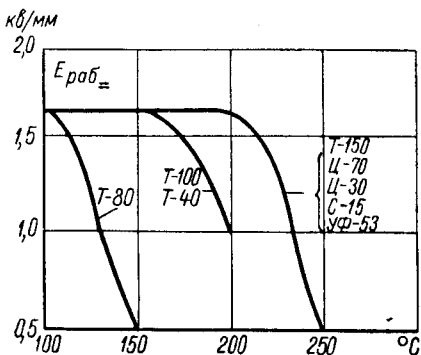


Рис. 123. Допустимая напряженность электрического поля в зависимости от температуры для конденсаторов типов КТК и КДК, изготовленных из различных материалов при серебряных электродах

Из рис. 123 видно, что чем выше рабочая температура конденсатора, тем ниже допустимая при длительной эксплуатации напряженность поля. На рис. 124 изображена зависимость рабочей температуры конденсатора от толщины стенки и междуэлектродного промежутка при неизменном значении рабочего напряжения. Из рис. 123 следует, что титаносодержащая керамика успешно используется в области относительно слабых электрических полей и ограниченных рабочих температур. Беститановые конденсаторные материалы рассчитаны на значительно более жесткие эксплуатационные режимы.

Область применения керамического конденсатора определяется особенностями диэлектрика, конструкцией конденсатора, а также характеристиками вспомогательных конструктивных материалов. Одним из таких вспомогательных материалов, обеспечивающих возможность армировки конденсатора, является припой, который предопределяет механическую прочность крепления выводов конденсатора и сохранность его герметичности. С увеличением рабочей температуры эти характеристики конденсатора резко снижаются, главным образом вследствие рекристал-

лизации мягких припоев. Особенно неблагоприятны в этом отношении обычные свинцово-оловянные припои ПОС-40, ПОС-60 и др.

В связи с указанным, пайка герметизированных конденсаторов, а также конденсаторов с укороченными выводами или предназначенных для рабочих температур до 125—150°С производится новыми видами мягких припоев, содержащих серебро: № 25 и 27.

Стабильность емкости низковольтных керамических конденсаторов до последнего времени принято было проверять в связи с изменением температуры (ТКЕ), после вибрации, после температурных циклов и, в отдельных случаях, после длительного воздействия напряжения в тропических условиях.

Опыт широкого применения керамических конденсаторов в радиоаппаратуре новых видов показал, что конденсаторы, вполне удовлетворяющие требованиям в отношении цикличности, могут обнаружить внезапное, казалось бы ничем не вызванное, изменение полного сопротивления. Явление, обуславливающее указанный дефект конденсаторов, получило наименование эффекта мерцания.

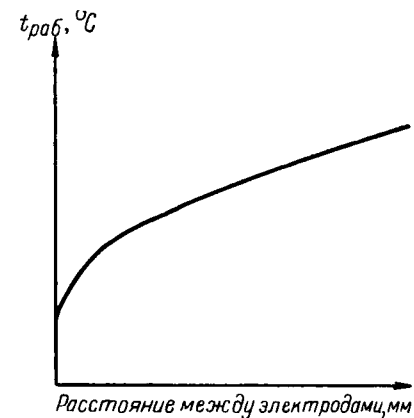


Рис. 124. Зависимость допустимой рабочей температуры керамических конденсаторов от расстояния между электродами

Эффект мерцания конденсатора проявляется в том, что в приемной аппаратуре высокого класса возникают шумы и трески, а в генераторе, в контур которого включен мерцающий конденсатор, возникают неожиданные скачки частоты, достигающие 10—100 гц и даже более. Вопросу мерцания конденсаторов в последнее время уделяется большое внимание, причем трудность изучения этого явления связана с его хаотичностью и кажущейся незакономерностью.

Можно считать вполне доказанным, что явление мерцания не связано с процессами в диэлектрике и обуславливается дефектами тонкого серебряного слоя, образующего электроды, наносимого методом вжигания или распыления. Эффект мерцания наблюдается в конденсаторах самых различных типов — слюдяных, стекломалевок и других, имеющих в качестве электродов металлический слой, нанесенный методом вжигания или распыления металла. Явление мерцания отсутствует у конденсаторов со сплошными электродами из фольги.

Роль металлических электродов в эффекте мерцания особенно хорошо выявляется в том, что дефект может быть устранен с по-

мощью дополнительной металлизации и вновь создан путем нарушения целостности металлического слоя зачисткой абразивом. Процесс улучшения, а также ухудшения качества конденсатора в отношении наличия мерцания, таким образом, может быть экспериментально повторен сколько угодно раз.

При помещении мерцающего конденсатора в высокий вакуум, в автоклав высокого давления, в трансформаторное масло эффект мерцания обычно не исчезает. Это показывает, что ионизационные процессы при мерцании не имеют основного значения. Включение последовательно с заведомо немерцающим конденсатором

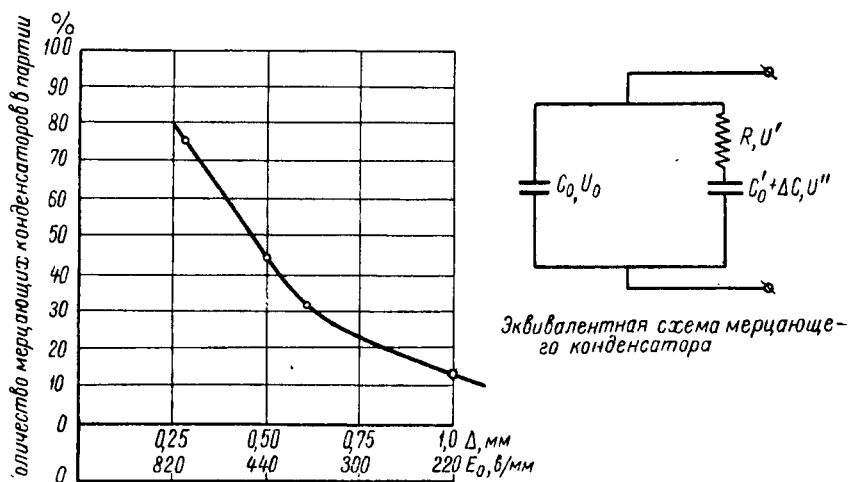


Рис. 125. Зависимость мерцания емкости конденсаторов типа КТК группы Д от толщины стенки и напряженности высокочастотного поля [Л. 82]

электрода явно дефектного мерцающего конденсатора не приводит к появлению эффекта мерцания такой модели. Отсюда можно сделать вывод, что изменение электропроводности металлического слоя само по себе нельзя рассматривать как причину мерцания.

При осмотре посеребренной поверхности керамики с помощью микроскопа, а в ряде случаев и невооруженным глазом, обнаруживаются участки малой толщины с обособленными частицами металла. В связи с процессами автоэлектронной эмиссии, электрическое сопротивление этих участков непостоянно. Это служит причиной хаотичности явления в целом. При процессах подключения обособленных частиц несколько увеличивается общая площадь электрода.

Суть эффекта мерцания может быть иллюстрирована упрощенной эквивалентной схемой, показанной на рис. 125. Дефектный участок электрода с сопротивлением R включен последовательно с емкостью диэлектрика C_0' , и это предопределяет все те закономерности, с которыми практически сталкиваются при эксплуатации

низковольтных конденсаторов. Чем меньше диэлектрическая проницаемость керамики и чем больше толщина диэлектрика, тем большее падение напряжения U'' приходится на участок C'_0 , тем меньшее падение напряжения U' приходится на участок R дефектного электрода и тем менее вероятны в нем процессы автоэлектронной эмиссии.

Действительно,

$$\frac{U'}{U''} = \frac{R}{\frac{1}{\omega C'_0}}; \quad \bar{U}_0 = \bar{U}' + \bar{U}'';$$

тогда

$$U' = U_0 R \omega C'_0 \sqrt{\frac{1}{1 + R^2 \omega^2 C_0'^2}}.$$

Последовательное включение в мерцающем конденсаторе сопротивления и емкости обязательно обуславливает хаотическое изменение не только реактивной, но и активной составляющей полного сопротивления конденсатора, вызывает увеличение $\text{tg} \delta$.

Детальный расчет эквивалентной схемы мерцающего конденсатора был сделан К. С. Полуляхом и Б. А. Куликом [Л. 58].

Так как в условиях резонанса

$$C = \frac{1}{L \omega^2},$$

то в случае скачкообразного изменения емкости

$$C + \Delta C = \frac{1}{L (\omega + \Delta \omega)^2}.$$

Совместное решение этих уравнений дает:

$$\Delta C = -\frac{1}{L} \cdot \frac{2\omega \Delta \omega + \Delta \omega^2}{(\omega + \Delta \omega)^2 \omega^2}.$$

Если частота тока $f = 2 \cdot 10^6$ гц, индуктивность $L = 85$ мкн, а изменение угловой частоты контура в результате мерцания конденсатора $\Delta \omega = 350$, то ΔC составляет $-0,0043$ пф.

Если принять толщину стенки плоского конденсатора равной $0,03$ см, а диэлектрическую проницаемость $\epsilon = 80$, то такое изменение емкости может быть вызвано ничтожно малым изменением площади электрода конденсатора:

$$S = \frac{4\pi dC}{\epsilon} = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ мм}^2.$$

Для выявления эффекта мерцания первоначально был предложен метод, основанный на биении частот двух гетеродинов. В настоящее время разбраковка конденсаторов по стабильности емкости производится на приборе типа ИСК, принцип действия которого сводится к преобразованию высокочастотных колебаний, возникающих при подключении дефектного конденсатора к источ-

нику высокого напряжения технической частоты (по типу индикатора частичных разрядов).

Рис. 125 показывает, что при существующем способе серебрения трубчатых керамических конденсаторов процесс мерцания имеет место при очень малой напряженности высокочастотного поля. Сообразуясь с этим, необходимо применять специальные конструкции конденсаторов, рассчитанные на напряженности поля, отвечающие данным рис. 125, т. е. порядка 200—400 в/мм высокой частоты. Особенностью трубчатого конденсатора высокой стабильности типа КТН является сквозное серебрение внутренней поверхности трубки, что обеспечивает более качественное покрытие. Оба междуэлектродных промежутка вынесены на наружную поверхность трубки, причем, ввиду большей толщины ее стенки, существенную роль в смысле электрической изоляции приобретает торцовая поверхность.

При малых значениях емкости целесообразно использование дисковых конденсаторов взамен трубчатых. Металлизация с четким ровным краем может быть осуществлена в этом случае сравнительно просто, а напряженность поля на зазоре меньше в связи с большой толщиной диэлектрика.

Таким образом, требования к допустимой напряженности поля, исходящие из условий: а) отсутствия мерцания конденсаторов, б) увеличения их рабочей температуры и в) надежной работы при высокой влажности, — совпадают.

Новый тип керамических конденсаторов КТН (конденсатор трубчатый незащищенный) по габаритам приблизительно соответствует конденсаторам КГК, однако проще по технологии, а в отношении ряда важнейших показателей — выше качеством.

Удельная емкость плоского конденсатора определяется толщиной стенки, устанавливаемой из технологических возможностей, электрической прочности материала и из рассмотренных выше рабочих условий конденсатора:

$$C_V = \frac{C}{V} = \frac{\epsilon S}{4\pi \Delta S \Delta} = 8,85 \cdot 10^{-2} \frac{\epsilon}{\Delta^2} [нф/см^3],$$

где C — емкость конденсатора;

V — объем;

Δ — толщина стенки.

Из формулы следует, что изменение толщины диэлектрика в большей степени сказывается на удельном значении емкости пластинчатых конденсаторов, нежели трубчатых.

Если рабочее напряжение конденсаторов достаточно велико и приходится считаться с возможностью электрического пробоя, то в выражение для удельной емкости должна войти толщина стенки, которая определится рабочим напряжением и рабочим значением напряженности электрического поля для данного вида керамики:

$$\Delta = \frac{U}{E} [в/см]; \quad C_V = 8,85 \cdot 10^{-2} \frac{\epsilon E^2}{U^2} [нф/см^3].$$

Выражение для удельной реактивной мощности высокочастотного конденсатора может быть представлено в следующем виде:

$$P_V = \frac{P_p}{V} = \frac{4,5 \cdot 10^{11}}{k^2 U^2 f \epsilon \operatorname{tg}^2 \delta} [\text{ва/см}^3],$$

где U — напряжение высокой частоты эффективного значения в вольтах;

f — частота в герцах;

ϵ — диэлектрическая проницаемость;

k — коэффициент, зависящий от допустимой температуры нагрева конденсатора, теплоотдачи и конфигурации конденсатора:

$$k = \frac{S_\theta}{2\sigma(t_2 - t_1)S} = \frac{1}{2\sigma(t_2 - t_1)k'},$$

где σ — коэффициент теплоотдачи;

t_1 и t_2 — соответственно температура поверхности конденсатора и окружающей среды;

k' — отношение активной поверхности охлаждения к поверхности, определяющей электрическую емкость (площади одного из электродов).

Согласно выражению для удельной реактивной мощности при малых напряжениях и низких частотах необходимо применять керамику с повышенным значением диэлектрической проницаемости, чтобы обеспечить не слишком тонкую стенку конденсатора. Напротив, при очень высоких напряжениях и коротких волнах следует использовать керамику с малым значением диэлектрической проницаемости, чтобы не получить слишком толстую стенку. Ничтожно малое значение $\operatorname{tg} \delta$ материала даже в последнем случае позволяет при высокой диэлектрической проницаемости иметь приемлемую по толщине стенку конденсатора.

Удельная емкость выпускаемых промышленностью трубчатых конденсаторов типа КТК невелика и составляет для группы Д до 1600 нф/см^3 , а для группы М — до 160 нф/см^3 . Казалось бы, что удельная емкость дисковых конденсаторов КДК должна быть больше в связи с отсутствием канала, не заполненного диэлектриком. Однако значительная толщина стенки конденсаторов КДК определяет значение их удельной емкости, в два-три раза меньшее, чем для конденсаторов КТК. Тем не менее, перспективными с точки зрения увеличения удельной емкости оказались не трубчатые керамические конденсаторы, а плоские. Такое положение обусловлено особенностями технологии трубчатых конденсаторов, толщина стенки которых должна быть тем больше, чем больше их диаметр. Поэтому изготовление концентрически расположенных трубчатых конденсаторов невыгодно с точки зрения их удельной емкости. Наоборот, многослойные плоские конденсаторы выполняются из одинаковых элементов очень малой толщины, подобно слюдяным конденсаторам.

Рядом исследований было установлено, что плоские многослойные керамические конденсаторы с толщиной стенки элемента до 0,3—0,4 мм могут быть получены обычными методами прессования. Дальнейшее уменьшение толщины пластин плоского конденсатора до 0,1—0,2 мм потребовало создания особой технологии их изготовления; такие конденсаторы получили название пленочных.

Высокочастотные пластинчатые и пленочные конденсаторы, выполненные из керамики по группам: К, Д, М, Р, С, обозначаются КП — керамические пластинчатые (пленочные). Низкочастотные пластинчатые и пленочные конденсаторы, выполняемые из сегнетокерамики, обозначаются КПС — керамические пластинчатые (или пленочные) сегнетоэлектрические. Конфигурация конденсаторов КП и КПС не дисковая, а эллиптическая, так как в последнем случае упрощается операция серебрения заготовок в массовом производстве.

Предельная емкость в единице выпускаемых в производстве конденсаторов КП составляет 1500 нф при удельной емкости до 10 000 нф/см^3 , а пластинчатых конденсаторов КПС — 40 000 нф при удельной емкости до 78 000 нф/см^3 . Пленочные конденсаторы из сегнетокерамики разработаны также емкостью до 1 000 000 нф в единице при удельной емкости до 300 000 нф/см^3 .

Малая толщина стенки новых видов миниатюрных керамических конденсаторов, предопределяющая их высокую удельную емкость, требует одновременного снижения величины рабочих напряжений. Это вызывается не только соображениями об электрической прочности тонкостенного диэлектрика, но также напряжением поверхностного разряда для элемента конденсатора, междуэлектродные промежутки которого гораздо меньше, чем в случае конденсаторов КТК и КДК.

В табл. 44 приведены основные характеристики однослойных и многослойных керамических конденсаторов низкого напряжения.

В последнее время разработан ряд новых конструкций конденсаторов низкого напряжения большой удельной емкости — стеклокерамические, получаемые горячим прессованием смеси керамического и стеклянного порошков, и конденсаторы-блоки, получаемые методом горячего литья (тип КЛГ).

При конструировании керамических конденсаторов высокого напряжения руководствуются теми же принципами, что и в случае высоковольтных изоляторов.

Напомним основные моменты, с которыми приходится считаться при проектировании высокочастотных изоляторов и изоляторов, предназначенных для использования при промышленной частоте или при постоянном токе.

1. Незначительное влияние влажности на напряжение искрового разряда при высоких частотах и резкое влияние влаги, адсорбированной поверхностью диэлектрика, на характер

Основные характеристики однослойных и многослойных керамических конденсаторов низкого напряжения [Л. 82]

Тип конденсатора	Назначение	Конструктивные особенности	Диэлектрическая проницаемость Группа по ТКЕ	Предельная емкость, пф	Количество элементов, шт.	Толщина стенки элемента (минимум), мм	Рабочее напряжение, в	Рабочая напряженность поля, кв/мм	Предельная удельная емкость, пф/см ²
КДК	Высоко- частотный	Дисковый одинар- ный	гр. С; $\epsilon = 7$ гр. Д; $\epsilon = 75$	10 130	1	1	500	0,5	50 650
КТК		Трубчатый одинар- ный	гр. С; $\epsilon = 7$ гр. Д; $\epsilon = 75$	100 1 000	1	0,3	500	1,7	160 1 600
КП		Пластинчатый много- слойный	гр. К; $\epsilon = 140$	1 500	до 5	0,3	250	0,85	10 000
		Пленочный много- слойный	гр. М; $\epsilon = 25$ гр. Д; $\epsilon = 75$	1 500 5 000	до 5 до 5	0,2 0,2	120 120	0,6 0,6	3 000 8 000
КПС	Низко- частотный	Пластинчатый много- слойный	гр. Н; $\epsilon \approx 4000$ (сегнетокера- мика)	40 000	до 5	0,3	250	0,85	78 000
		Пленочный много- слойный		1 000 000	до 10	0,15	60	0,45	300 000

электрического поля и, следовательно, на напряжение искрового разряда при низких частотах.

2. Начало искрового разряда в неоднородном высокочастотном поле при напряжениях значительно меньших, чем при низких частотах.

3. Термический эффект короны при высоких частотах, с которым не приходится сталкиваться при постоянном токе или низких частотах.

4. Возрастание диэлектрических потерь при высоких частотах по отношению к величине диэлектрических потерь при низких частотах пропорционально отношению частот при прочих равных условиях.

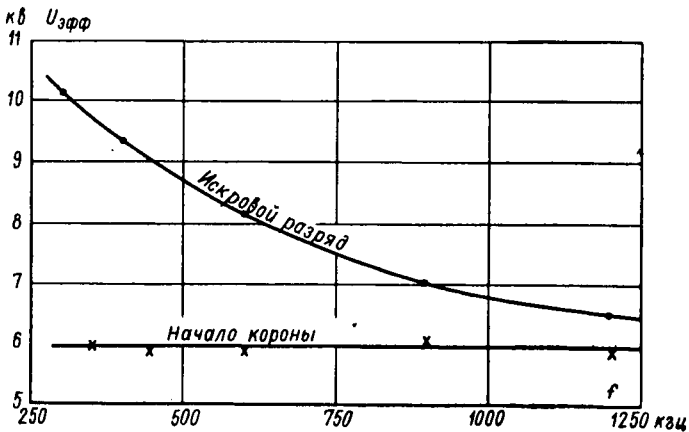


Рис. 126. Частотные зависимости напряжений начала короны и искрового разряда между кольцевыми электродами, расположенными на фарфоровом стержне диаметром 43 мм, при расстоянии между электродами 30 мм и диаметре провода 1 мм

Как видно из рис. 126, в неоднородных полях при высоких частотах возможна корона на поверхности твердого диэлектрика при напряжениях заметно ниже разрядных. В простейшем случае примером здесь может служить пластина из керамики с вставленными в отверстие электродами-болтами, отстоящими на достаточно большом расстоянии один от другого. Режимы испытаний деталей при высоких частотах должны сообразоваться с тем обстоятельством, что визуально корона не всегда может быть обнаружена и, следовательно, нельзя ограничиваться кратковременными испытаниями закрытых конструкций. Необходимы достаточно продолжительные контрольные испытания деталей или узлов под напряжением, чтобы выявить термический эффект короны. Чем более равномерно электрическое поле, тем ниже частота, при которой может быть еще обнаружен коронный разряд.

Если обратиться к конструкциям высоковольтных высококачественных изоляторов, то можно видеть, что в большинстве случаев для них характерно неоднородное поле, где не исключено развитие частичного разряда. К таким изоляторам относятся панели и платы с вставленными в отверстия электродами-болтами, цилиндрические стержни, снабженные хомутиками для крепления витков высоковольтных катушек индуктивности, различные втулки, антенные изоляторы, проходные и опорные изоляторы; наконец, в ряде типов высоковольтных высокочастотных конденсаторов, например трубчатых, где края серебряных электродов защищены глазурью, электрическое поле остается резко неоднородным.

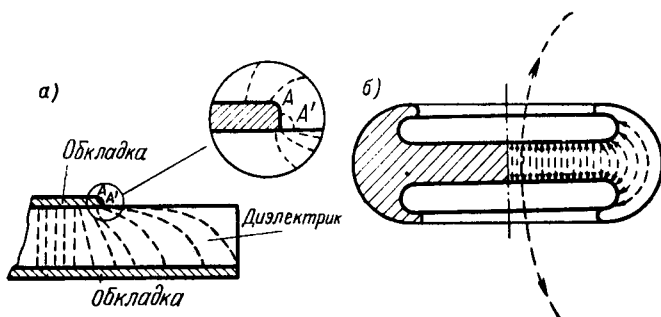
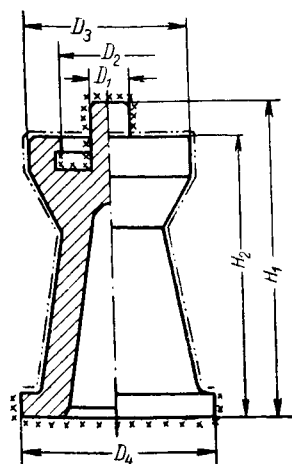


Рис. 127. Электрическое поле конденсатора [Л. 36]: *а* — неоднородное поле — резко выраженный краевой эффект, обуславливающий появление короны; *б* — однородное поле — отсутствие коронного разряда

Однородные электрические поля технически достаточно трудно исполнимы, к ним необходимо стремиться лишь в случае весьма высоких напряжений высокой частоты. Практически это достигается путем специальной конфигурации края электрода, как это показано на рис. 127, *б*. Выточка у края изолятора с металлизированной поверхностью экранирует острый край электрода, а утолщение диэлектрика позволяет снизить так называемую тепловую емкость, определяющую величину напряжения поверхностного разряда. Выточка совместно с утолщением диэлектрика позволяет рассредоточить силовые линии и этим ослабить напряженность поля у края электрода (ослабление краевого эффекта).

На рис. 128 показаны конструкции высоковольтных керамических конденсаторов и изоляторов. Изолятор чашечного типа (рис. 128в) имеет малую собственную емкость, благодаря чему нагрев материала в поле высокой частоты сводится к минимуму.

Изоляторы, предназначенные для использования в условиях повышенной влажности и постоянного напряжения, имеют глубокие выточки, как это показано на рис. 129. Защита междуэлектродных промежутков эмаль-лаком также значительно повышает электрические характеристики деталей (рис. 130).



Размеры, мм

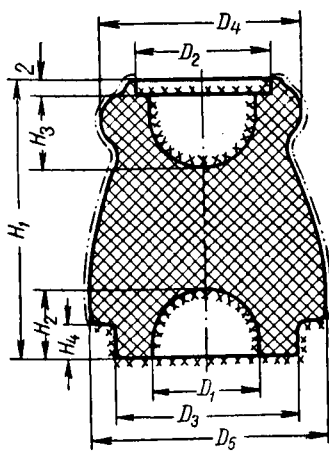
Испытательное напряжение $U_{исп}$, кВ (атмосферное давление 720—780 мм рт. ст.; $t = 20 \pm 5^\circ \text{C}$; относительная влажность не более 75%)

D_1	D_2	D_3	D_4	H_1	H_2	постоянного тока или амплитудное значение переменного тока частоты $f = 50$ гц	высокой частоты $f = 0,3 \pm 3 \text{ Мгц}$, амплитудное значение (непрерывный режим)
7	16	27	32	52	46	35	30
12	27	44	50	73	65	45	40
24	44	66	76	110	100	55	50
25	48	90	98	145	135	60	60

— — — Глазуровать
 x x x x x x x x x x Серебрить

Примечание. Величины рабочего напряжения постоянного тока и при частоте 50 гц не должны превышать 40% от испытательного напряжения, а при частотах свыше 100 кГц — 80% от испытательного напряжения.

Рис. 128а. Высоочастотные опорные керамические изоляторы конического типа



Размеры, мм

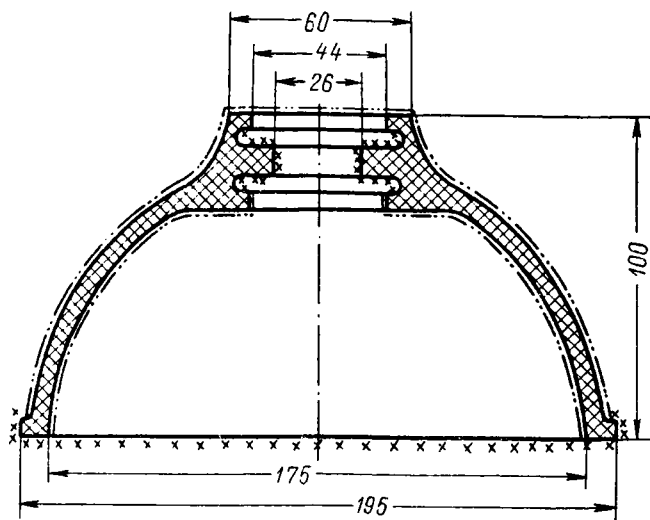
Испытательное напряжение $U_{исп}$, кВ (атмосферное давление 720—780 мм рт. ст.; $t = 20 \pm 5^\circ \text{C}$; относительная влажность не более 75%)

D_1	D_2	D_3	D_4	D_5	H_1	H_2	H_3	H_4	H_5	постоянного тока или амплитудное значение переменного тока частоты $f = 50$ гц	высокой частоты $f = 0,3 \pm 3 \text{ Мгц}$, амплитудное значение (непрерывный режим)
14	18	26	25	30	33	9	10	5		15	12
18	22	29	32	35	45	11	12	5		20	20
20	25	36	38	42	62	14	15	6		30	25

x x x x x x x x x x Серебрить
 - - - Глазуровать

Примечание. Величины рабочего напряжения постоянного тока и при частоте 50 гц не должны превышать 40% от испытательного напряжения, а при частотах свыше 100 кГц — 80% от испытательного напряжения.

Рис. 128б. Высоочастотные опорные керамические изоляторы боченочного типа



———— Глазуровать
 x x x x x Серебрить

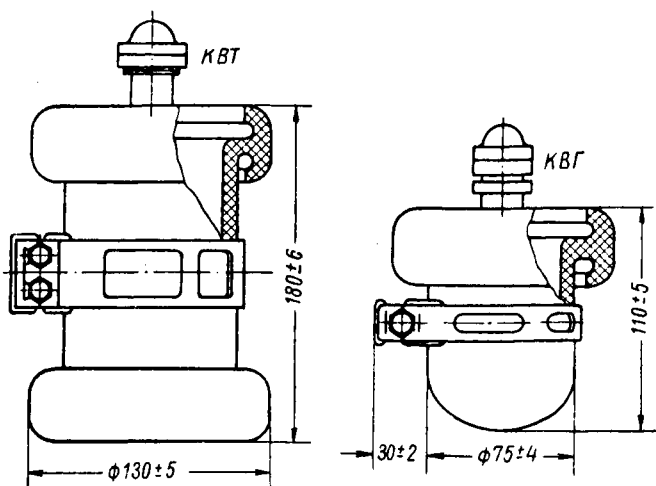
Испытательное напряжение $U_{исп}$ (при атмосферном давлении 720—780 мм рт. ст., $t = 20 \pm 5^\circ \text{C}$, относительной влажности не более 75%):

а) постоянного тока или амплитудное значение переменного тока частоты $f = 50 \text{ гц}$; 55 кв.

б) высокой частоты $f = 0,3 \div 3 \text{ Мгц}$, амплитудное значение (непрерывный режим) 50 кв.

Примечание. Величины рабочего напряжения постоянного тока и при частоте 50 гц не должны превышать 40% от испытательного напряжения, а при частотах свыше 100 кгц — 80% от испытательного напряжения.

Рис. 128в. Высокочастотный проходной керамический изолятор чашечного типа



Наименование конденсатора	Номинальная емкость, пф	Номинальная частота, кгц	Рабочее напряжение при номин. частоте, кв	Реактивная мощность, кВа	Максимальное постоянное рабочее напряжение, кв
			Максимальное значение при номинальной частоте		
КВТ	4300	30	8	100	12
КВГ	2200	60	8	90	12

Рис. 128г. Конденсаторы высокого напряжения большой реактивной мощности

Изоляторы, не защищенные эмалью и без выточек, при высокой влажности хорошо используются лишь при высоких частотах. На рис. 131 и 132 даны зависимости разрядных напряжений от атмосферного давления при разных видах напряжения.

При больших разрежениях атмосферы и высоких напряжениях, чтобы исключить резкое увеличение габаритов изоляторов, фидер и изолятор защищаются эластичной, плотно прилегающей к телу керамических изоляторов изоляцией.

Из практики аппаратных заводов известно, что узлы аппаратуры, собранные на керамических платах, обладают в ряде случаев неудовлетворительным сопротивлением изоляции.

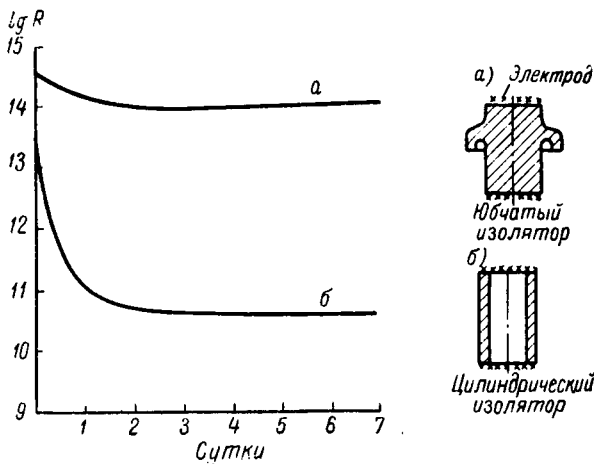


Рис. 129. Зависимость поверхностного сопротивления изоляторов разной формы от времени пребывания в атмосфере с относительной влажностью 98% [Л. 42]

Удельное поверхностное сопротивление керамики резко снижается при наличии на поверхности тонкого слоя грязного масла, следов пота и т. п. Как видно из рис. 133, влияние загрязнений особенно заметно проявляется при высокой относительной влажности воздуха. Для обеспечения высокого сопротивления изоляции керамических деталей необходимо принимать меры против их загрязнения в процессе монтажа, одновременно в этих целях могут применяться защитные органические покрытия.

Установочные керамические детали должны быть рассчитаны на сопряжение с металлической арматурой, и к ним предъявляются высокие требования в отношении точности размеров. В нормале «Детали установочные керамические. Допуски и общие технические требования» [Л. 88] приведены допуски на размеры керамических деталей в зависимости от их габаритов и принятых методов оформления. Наиболее жесткие допуски приняты для шлифованных деталей. Далее следуют прессованные детали,

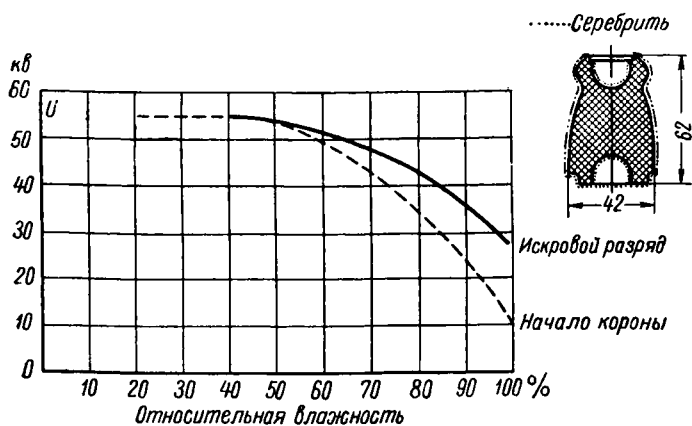


Рис. 130а. Зависимость разрядных напряжений боченочного изолятора от относительной влажности при постоянном напряжении

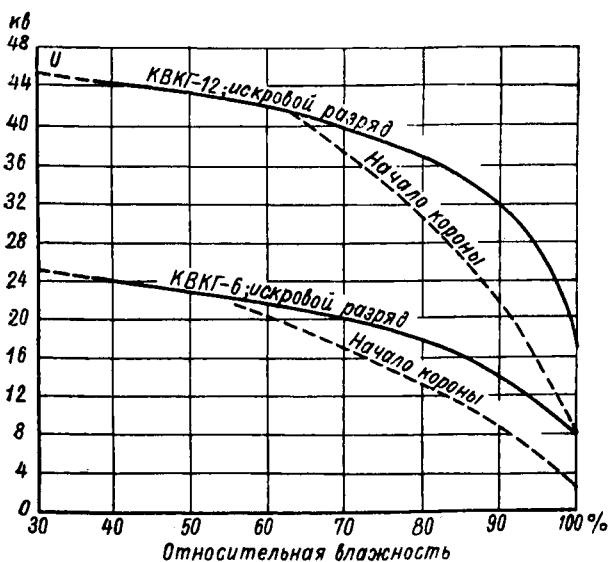


Рис. 130б. Зависимость разрядных напряжений при постоянном токе от относительной влажности воздуха для высоковольтных керамических конденсаторов горшочкового типа КВКГ-6 и КВКГ-12

получаемые горячим литьем и протяжкой через мундштук. Детали, выполняемые литьем в гипсовые формы и формованные на

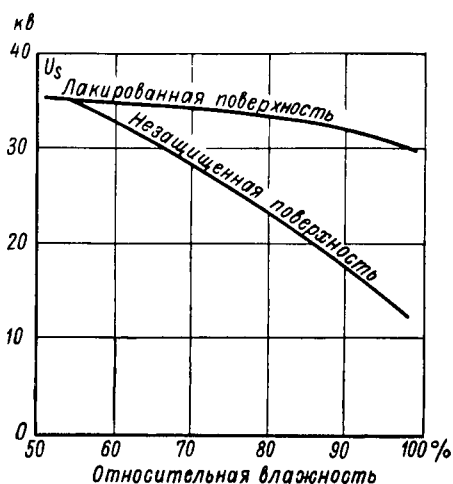


Рис. 130в. Зависимость напряжения поверхностного разряда от относительной влажности воздуха для бокового конденсатора КВКБ-12 с незащищенным междуэлектродным промежутком и защищенным эмаль-лаком при постоянном напряжении

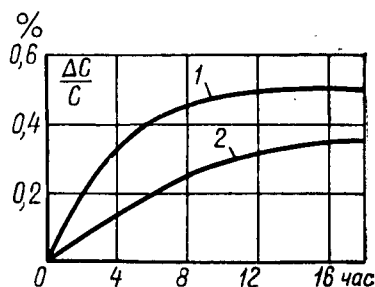


Рис. 130г. Зависимость относительного изменения емкости от времени пребывания керамических деталей во влажной среде [Л.2]

1 — незащищенная поверхность; 2 — поверхность, покрытая эмаль-лаком

вертикальных станках, отличаются наименьшей точностью размеров. Руководящие указания по конструированию керамических деталей приводятся в [Л. 87].

Детали самого различного назначения должны прочно соединяться с металлической арматурой. Соединение достигается различными способами — механическим (болты, развальцовка), с помощью цементов, с применением промежуточного слоя — стекла и посредством пайки металла и керамики, как правило, после металлизации ее поверхности. Пайка производится мягкими припоями, а в случае необходимости вакуумплотного соединения применяется твердая пайка, причем металлизация керамики выполняется не серебром, как

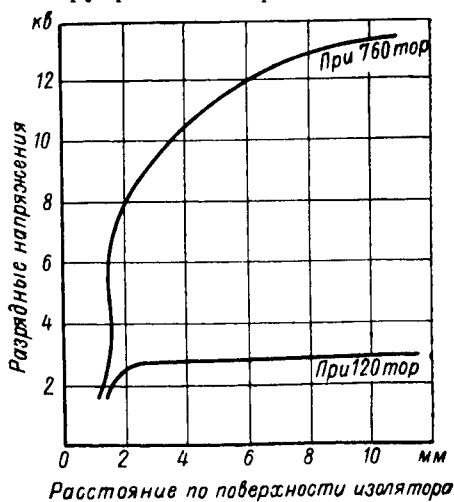


Рис. 131. Напряжение перекрытия по поверхности изолятора герметизированного конденсатора при разных атмосферных давлениях

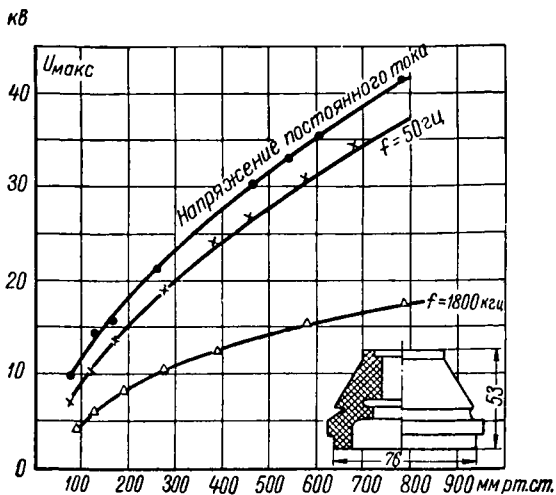


Рис. 132. Зависимость разрядных напряжений чашечного изолятора от атмосферного давления при постоянном напряжении, $f = 50 \text{ гц}$ и $f = 1,8 \text{ Мгц}$

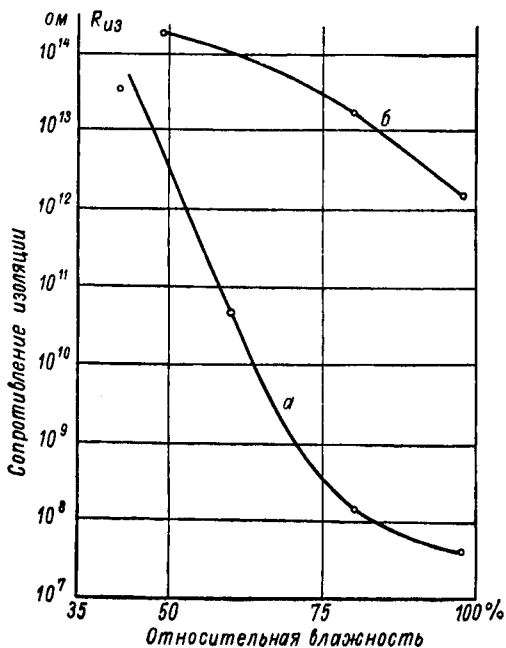


Рис. 133. Сопротивление изоляции керамической детали с загрязненной и очищенной поверхностью
 а — загрязненная поверхность после монтажа детали; б — поверхность очищена путем кипячения детали

обычно, а с помощью молибдена, титана, смесей карбидов и железа и других тугоплавких веществ [Л. 7, 54].

§ 8. Технологический процесс изготовления деталей из радиокерамики

Технологические процессы изготовления деталей из радиокерамики имеют целью решение трех основных задач:

1) обеспечение заданного химического и минералогического состава керамики;

2) обеспечение минимального содержания газовой фазы в плотной керамике;

3) обеспечение необходимой точности размеров деталей.

Заданный химический и минералогический состав керамики определяется условиями подготовки сырья, помола, обжига. В данном случае важнейшее значение имеют не только режимы отдельных операций, но и тип применяемого оборудования. Можно указать, что при помоле сырья нельзя допускать помола кремнезема из помольных барабанов, металлических включений, наличия неблагоприятной газовой среды при обжиге и др.

Минимальное содержание газовой фазы в керамике удается обеспечить путем таблетирования прессовочных порошков, применения вакуумирования пластичной массы и литейного шликера на воде и с органической связкой.

Точные размеры деталей достигаются при строгом учете усадочных коэффициентов, а также при правильном выборе инструмента и технологического режима, наиболее рационального для данной детали.

При выборе метода оформления керамических деталей оцениваются следующие условия:

- 1) конфигурация и размеры детали;
- 2) массовость изделия;
- 3) требования к точности размеров;
- 4) технологические особенности керамической массы (пластичность, абразивность);
- 5) требования к электрической прочности (плотность структуры).

Выбор метода оформления детали в зависимости от ее размеров ориентировочно может быть сделан в соответствии с данными табл. 45 [Л. 87].

При незначительных партиях изделий метод оформления не имеет столь серьезного значения, как в случае массового их производства.

Детали, к которым предъявляются высокие требования к точности размеров, изготавливаются методами, обеспечивающими стабильность усадочных коэффициентов, — сухим прессованием и горячим литьем.

Точность размеров керамических деталей зависит от абсолютной величины усадочных коэффициентов, габаритов изделия и правильного выполнения технологического процесса. Чем больше величина усадочных коэффициентов керамики, а также чем больше габариты изделий, тем абсолютная величина погрешности размеров изделия больше. Следует отметить, что относительная погрешность размеров детали уменьшается с увеличением габаритов.

Таблица 45

Выбор метода оформления керамических деталей в зависимости от их размеров и конфигурации [Л. 87]

Метод изготовления	Ориентировочные габаритные размеры при массовом производстве		Конфигурация деталей
Прессование	$S < 200 \text{ см}^2$	$h < 25 \text{ мм}$	При отсутствии механической обработки наиболее простая
Штампование	$S < 50 \text{ см}^2$	$h < 80 \text{ мм}$ $\Delta < 10 \text{ мм}$	Сравнительно сложная
Горячее литье	$L < 150 \text{ мм}$	$\Delta < 7 \text{ мм}$	Наиболее сложная (например детали с резьбой)
Протяжка через мунштук: а) обжиг с бом-зами б) обжиг с подвешиванием	$L < 250 \text{ мм}$ $L < 1000 \text{ мм}$	$r\varnothing < 150 \text{ мм}$ $\varnothing < 50 \text{ мм}$	Мелкие и крупногабаритные изделия — каркасы, оси, изоляторы, трубчатые конденсаторы
Формование в гипсовых формах	$\varnothing < 500 \text{ мм}$	$h < 500 \text{ мм}$	Крупногабаритные изоляторы и конденсаторы высокого напряжения
Литье в гипсовые формы	$L < 500 \text{ мм}$	$\Delta < 25 \text{ мм}$	

На рис. 134 показана зависимость абсолютных допусков и относительной погрешности размеров от габаритов изделий.

Абсолютная величина усадочных коэффициентов керамики зависит от ряда факторов:

- 1) физико-химических особенностей материала;
- 2) содержания пластифицирующих добавок (воды, парафина и др.);
- 3) давления при оформлении изделия;
- 4) характера сырьевых материалов.

Из физико-химических особенностей следует отметить структуру частиц сырьевых материалов. При пластинчатой структуре частиц (тальк, глина) наблюдается неодинаковость усадочных коэффициентов в направлении действия давления при оформлении изделия и перпендикулярно ему, поскольку пла-

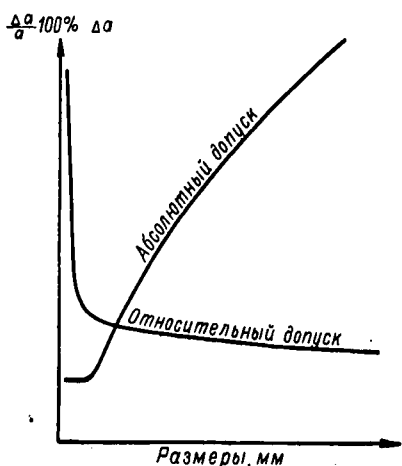


Рис. 134. Зависимость абсолютного и относительного допусков от размеров изделия

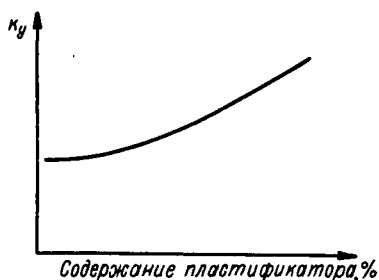


Рис. 135. Зависимость усадочного коэффициента керамических материалов от содержания в массе пластифицирующих добавок, в том числе воды

стинчатые частицы ориентируются определенным образом. При тонкозернистой структуре частиц (диоксид титана, диоксид олова) анизотропия почти не наблюдается.



Рис. 136. Зависимость усадочного коэффициента керамических материалов от удельного давления при оформлении изделий

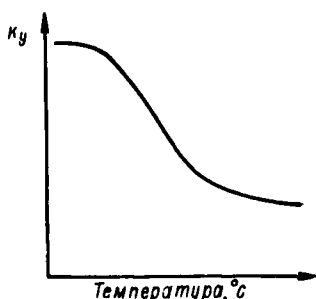


Рис. 137. Зависимость усадочного коэффициента керамических материалов от температуры предварительного обжига сырья

На рис. 135—137 показаны зависимости усадочных коэффициентов от содержания пластифицирующих добавок, от давления при оформлении изделий, а также от температуры предварительного обжига сырьевых материалов.

Из рассмотрения приведенных кривых следует, что в технологии деталей с точными размерами следует выбирать режим с минимальным содержанием пластифицирующих добавок, причем целесообразно летучие связки по возможности заменять нелетучими (например парафином) с тем, чтобы в процессе оформления изделий не нарушался состав связки.

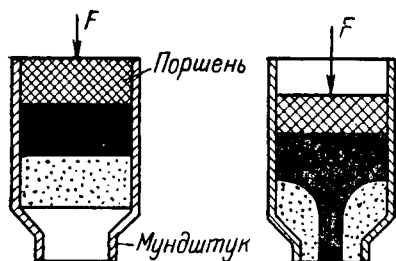


Рис. 138. Движение массы в цилиндре пресса при протяжке

Практически для получения изделий с точными размерами приходится изготавливать пробные образцы, проводить их обжиг, а затем определять усадочные коэффициенты деталей, отвечающие данной партии массы (сырью, степени помола), данному инструменту (мундштуки, прессформы) и данным режимам технологического процесса (давление при оформлении, содержание связки).

Как видно из изложенного, исключительное значение при оформлении изделий из непластичных видов керамики имеет правильный выбор пластифицирующих добавок.

Как видно из изложенного, исключительное значение при оформлении изделий из непластичных видов керамики имеет правильный выбор пластифицирующих добавок.

Таблица 46

Классификация пластифицирующих добавок

Наименование добавок	Область применения
Вода	Все методы оформления, кроме горячего литья
Водные связки — декстрин, крахмал, поливиниловый спирт, агар-агар, сульфитный щелок	Протяжка, прессование (поливиниловый спирт)
Термопластичные связки — парафин, церезин	Прессование, штампование, горячее литье
Масла — тунговое, льняное, деготь	Протяжка, штампование (деготь)
Поверхностно-активные вещества — олеиновая кислота, пчелиный воск	Штампование, горячее литье

В табл. 46 приводится классификация пластифицирующих добавок, применяемых в технологии радиокерамики.

Независимо от принятого метода оформления изделий качество заготовки с точки зрения плотности структуры, точности

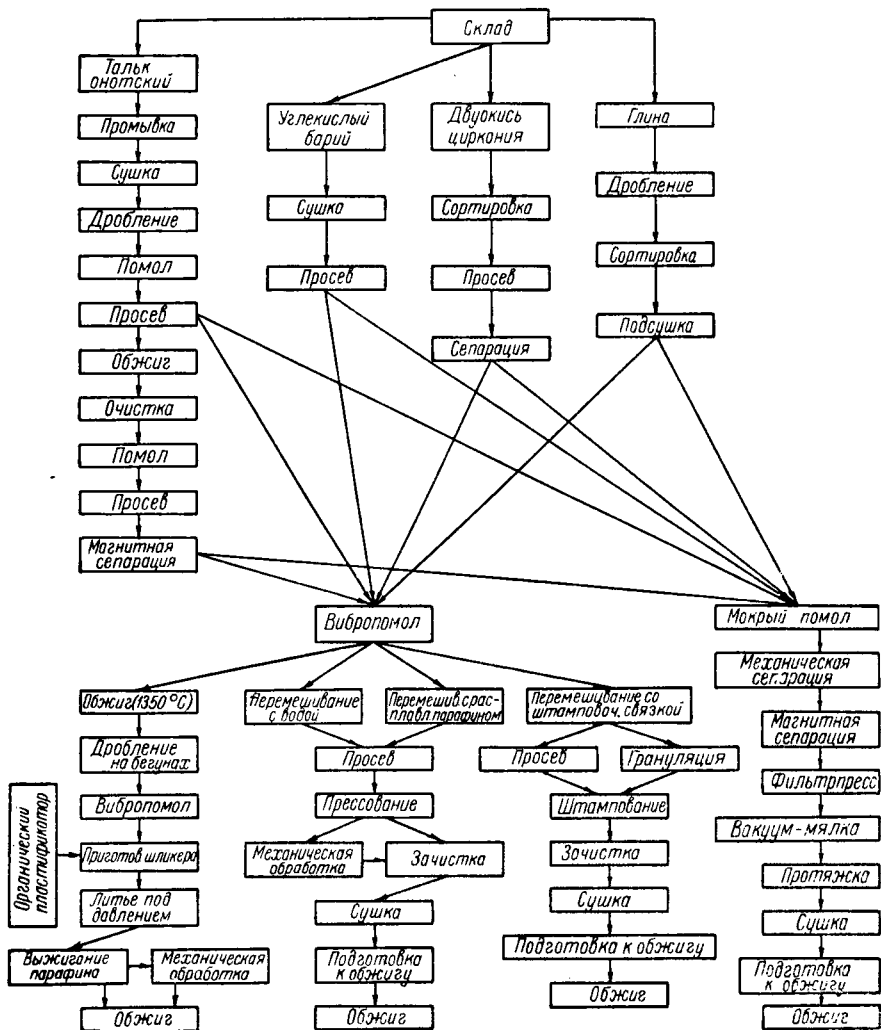


Рис. 139. Примерная технологическая схема изготовления деталей из стеатита

размеров определяется степенью равномерности распределения давления по объему изделия.

Равномерность распределения давления зависит от следующих факторов:

- 1) конфигурации изделия;
- 2) конструкции инструмента;
- 3) степени подготовки массы или прессовочного порошка.

Для тянутых изделий, как видно из рис. 138, решающее значение имеет диаметр заготовки для данной мощности пресса. При больших диаметрах уплотнение в центральной части заготовки недостаточно. Прессовка изделий с большими выступами и углублениями требует особых конструкций прессформ и большой текучести массы.

Предварительная подготовка прессовочного порошка (таблетирование, получение крупки) и тщательное вакуумирование массы и шликера позволяют улучшить качество заготовок.

В заключение на рис. 139 приведена общая схема технологического процесса изготовления керамических деталей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Августиник А. И., Физическая химия силикатов, Госхимиздат, 1947.
2. Аршанский М. Е., Керамические конденсаторы малой реактивной мощности, Госэнергоиздат, 1953.
3. Байков А. А., Физико-химические условия производства огнеупорных изделий, ГОНТИ, 1931.
4. Белянкин Д. С., Лапин В. В., Торопов Н. А., Физико-химические системы силикатной технологии, Промстройиздат, 1954.
5. Бережной А. С., ж. «Огнеупоры», 1948, № 6.
6. Birks J. V., Magnetic spectra, The Institution of Electrical Engineers, 1956, Oct.
7. Богородицкий Н. П. и Фридберг И. Д., Высокочастотные неорганические диэлектрики, Изд. «Советское радио», 1948.
8. Богородицкий Н. П. и Фридберг И. Д., Физические процессы в электрокерамике и рациональные пути ее развития, «Электричество», 1958, № 5.
9. Богородицкий Н. П., Кулик Б. А., Фридберг И. Д., Диэлектрические потери ионных кристаллов в связи с их структурой, Журнал технической физики, 1958, № 10.
10. Богородицкий Н. П. и Полякова Н. Л., Диэлектрические потери окиси алюминия, ДАН СССР, 1954, № 2.
11. Богородицкий Н. П. и Вербицкая Т. Н., Особенности поведения сегнетокерамики вблизи точки Кюри, ДАН СССР, 1953, № 3.
12. Богородицкий Н. П., Фридберг И. Д., Цветков Н. М., К вопросу об аномальной поляризации в поликристаллической двуокиси титана, Журнал технической физики, 1956, т. XXVI, № 9.
13. Богородицкий Н. П. и Фридберг И. Д., Конструирование и расчет высоковольтных высокочастотных конденсаторов, «Электричество», 1946, № 11.
14. Богородицкий Н. П. и Фридберг И. Д., Методы расчета рабочих напряжений высоковольтных высокочастотных изоляторов, Информационно-технический бюллетень НКЭП, 1940, № 39.
15. Богородицкий Н. П. и Фридберг И. Д., Диэлектрические потери в стеклах при высоких частотах, Журнал технической физики, 1937, № 18—19.
16. Богородицкий Н. П. и Фридберг И. Д., Радиотехнический фарфор, Известия электропромышленности слабого тока, 1939.
17. Богородицкий Н. П., Зеленкова И. Е., Прохватов В. Г., Фридберг И. Д., К вопросу о кислородных соединениях титана, ДАН СССР, 1955, т. 104, № 4.
18. Богородицкий Н. П. и Фридберг И. Д., Электрокерамика и свойства ионных кристаллов, «Электричество», 1951, № 5.
19. Богородицкий Н. П. и Фридберг И. Д., Новые разработки в области керамических конденсаторов низкого напряжения, «Электричество», 1955, № 6.

20. Богородицкий Н. П. и Волокобинский Ю. М., Электрические свойства диэлектрика с переменным числом релаксаторов, ДАН СССР, 1958.
21. Богородицкий Н. П. и Фридберг И. Д., Диэлектрические потери в высокочастотной керамике, Журнал технической физики, 1954, т. XXIV, № 7.
22. Богородицкий Н. П. и Фридберг И. Д., О характере температурной зависимости диэлектрических потерь при поляризации ионных соединений, Журнал технической физики, 1956, т. XXVI, № 9.
23. Breckenridge R. and Hosler W. R., The Physical Review, 1953, v. 91, N 4.
24. Будников П. П., Тресвятский С. Г., Черепанов А. М., Высокоолеупорные окислы и изделия из них. Физико-химические основы керамики, Промстройиздат, 1956.
25. Валеев Х. С., Электрические свойства стеатитовых материалов при повышенных температурах, «Электричество», 1955, № 4.
26. Weber B. C. and Schwartz M. A., Über Zirkonoxyd; seine Kristallpolymorphie und Eignung als Werkstoff für hohe Temperaturen. Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft, 1957, Bd. 34, N 12.
27. Weyl W. A., Atomistic Interpretation of the Mechanism of Solid State Reactions and of Sintering, Ceramic Age, 1952, Nov.
28. Weyl W. A. and Terhune N. A., Crystal Chemistry Applied to «Foreign Atoms» in Titanate Ceramics, Ceramic Age, 1953, Aug.
29. Вербницкая Т. Н., Нелинейные свойства сегнетокерамики, Известия Томского Политехнического института, 1956, т. 91.
30. Волькенштейн Ф. Ф., Об электронной электропроводности в диэлектриках при сильных полях. Журнал технической физики, 1939, т. IX, № 3.
31. Волькенштейн Ф. Ф., Электропроводность полупроводников, Гостехиздат, 1947.
32. Воробьев А. А. и Водопьянов К. А., Известия Томского Политехнического института, 1956, т. 91.
33. Вул Б. М., Гольдман И. М. и Разбаш Р. Я., Электрическая прочность титанатов металлов второй группы таблицы Менделеева, Журнал экспериментальной и теоретической физики, 1950, т. 20, № 5.
34. Gevers M. and du Pré F. K., Eine bemerkenswerte Eigenschaft technischer fester Dielektrika, Philips technischer Rundschau, 1947, Bd. 9, s. 91—96.
35. Grünewald H., Zur Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Titandioxyd vom Gehalt an anderswertigen Fremdionen, Annalen der Physik, 1954, Bd. 14, N 6.
36. Danzin A., An. de Radioelectr. 1951, VI, N 24.
37. De Vries R. C. and Roy R., Amer. Cer. Soc. Bul., 1954, v. 33, N 12, p. 370.
38. De Vries R. C., Roy R., Osborn E. F., Phase Equilibria in the System $\text{CaO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$, Journ. of the Amer. Cer. Soc., 1955, v. 38, N 5.
39. De Vries R. C. and Roy R., Phase Equilibria in the System $\text{BaTiO}_3-\text{CaTiO}_3$, Journ. of the Amer. Cer. Soc., 1955, v. 38, N 4, p. 142—146.
40. Dietzel A. und Tober H., Über Zirkonoxyd und Zweistoffsysteme mit Zirkonoxyd, Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft, 1953, Bd. 30, N 3, 4.
41. Дроздов Н. Г. и Чатинян Ю. С., Модуль упругости высоковольтного фарфора как характеристика механической прочности, «Электричество», 1955, № 4.
42. Закгейм Л. Н. и Полтева Н. Д., О влиянии формы изолятора на величину его поверхностного сопротивления, Журнал технической физики, 1954, т. XXIV, № 7.
43. Sachse H., Ferroelectrika, Berlin, 1956.
44. Seitz F., Imperfection in nearly perfect crystals, 1953.
45. Snyder N. H. and Koenig J. H., Wollastonite Bodies as low loss Dielectrics, Am. Cer. Soc. Bul., 1952, v. 31, N 7.

46. Иоффе В. А. и Хвостенко Г. И., Аномальная дисперсия диэлектрической проницаемости в полевых шпатах, ДАН СССР, 1958, т. 118, № 4.
47. Иоффе В. А., Диэлектрические потери в силикатных стеклах, Журнал технической физики, 1954, т. XXIV, № 4.
48. Иоффе В. А., О природе диэлектрических потерь в натрово-алюмосиликатных стеклах, Журнал технической физики, 1957, т. XXVII, № 7.
49. Казарновский Д. М., Сегнетокерамические конденсаторы, Госэнергоиздат, 1956.
50. Kingery W. D., Journ. of the Am. Cer. Soc., 1954, v. 37, N 2, p. 107—110.
51. Кирпичев М. В., Михеев М. А., Эйгенсон Л. С., Теплопередача, Госэнергоиздат, 1940.
52. Кислина А. Н., Изменение электрической прочности и микротвердости при старении кристаллов эквимольярных твердых растворов щелочно-галлоидных солей, Труды Всесоюзной конференции по физике твердых и жидких диэлектриков, Днепропетровск, 1956.
53. Кобленц А., Оуэнс Г., Транзисторы. Теория и применения, ИЛ, 1956.
54. Коль В., Технология материалов для электровакуумных приборов, Госэнергоиздат, 1957.
55. Косман М. С. и Гессе И. А., Диэлектрическая проницаемость окиси цинка с примесью окиси висмута, Труды Всесоюзной конференции по физике твердых и жидких диэлектриков, Днепропетровск, 1956.
56. Coffeen W. W., Dielectrical properties of stannats, Journal of the Amer. Cer. Soc., 1953, v. 36, N 7, p. 207—214.
57. Ксендзов Я. М., Влияние примесей на электрические свойства рутила, Изв. АН СССР, серия физическая, 1958, т. XXII, № 3.
58. Кулик Б. А., Исследование процессов мерцания емкости низковольтных керамических конденсаторов, Ленинград, 1953.
59. Curtis C. E., and Sowman H. G., Phase Equilibria in the System ZrO_2-SiO_2 , Journ. of the Am. Cer. Soc., 1953, v. 36, N 6.
60. Лискер К. Е., О некоторых особенностях электрических свойств керамических диэлектриков на основе окислов циркония и ниобия, Журнал технической физики, 1958, № 11.
61. Лушчик Ч. Б., Исследование центров захвата в щелочно-галлоидных кристаллофосфорах, Труды Тартуского университета, Тарту, 1955.
62. Мантров М. И. Тепловые расчеты высоковольтной изоляции, «Вестник электропромышленности», 1946, № 3.
63. Михеев М. А., Основы теплопередачи, Госэнергоиздат, 1949.
64. Мотт Н., Герни Р., Электронные процессы в ионных кристаллах, ИЛ, 1950.
65. Osborn E. F., Fluoride Models, Ceramic Age, 1952, Nov.
66. Пирятинский А. З., К вопросу об электрическом пробое технических диэлектриков, Журнал технической физики, 1952, т. XXII, № 10.
67. Полякова Н. Л., Некоторые физико-химические условия получения высокочастотной установочной керамики и ее свойства, Доклады научно-технического совещания по радиокерамике, Ленинград, 1955.
68. Реймеров Л. И., Электронно-релаксационные процессы в двуокиси титана, Журнал технической физики, 1958, № 11.
69. Ryschkewitsch E., Oxydkeramik der Einstoffsysteme von Standpunkt der Physikalischen Chemie, Berlin, 1948.
70. Сарафанов В. И., Электрическая прочность титанатов металлов II группы таблицы Менделеева при постоянном и переменном ($f = 50$ гц) напряжении, Журнал экспериментальной и теоретической физики, 1954, т. 27, № 5 (11).
71. Сканава Г. И., Физика диэлектриков (область слабых полей), Гостехиздат, 1949.
72. Сканава Г. И., К вопросу о тепловом и электрическом пробое твердых диэлектриков, Труды совещания по твердым диэлектрикам, Известия Томского Политехнического института, 1956, т. 91.

73. Сканави Г. И., Ксендзов Я. М., Тригубенко В. М. и Прохватиллов В. Г., Несегнетоэлектрические диэлектрики с высокой диэлектрической проницаемостью, Журнал экспериментальной и теоретической физики, 1957, т. 33.
74. Смоленский Г. А. и Исупов В. А., Сегнетоэлектрики, Изд. ЛДНТП, 1957.
75. Тареев Б. М., Дежкин С. П., Илькевич Ю. А., Курбатова Г. Е. и Попова В. Н., Материалы для диэлектрических усилителей, Труды Всесоюзного заочного энергетического института, 1955, № 6.
76. Ферсман А. Е., Избранные труды, т. IV, Изд. АН СССР, 1958.
77. Фок В. А., К тепловой теории пробоя, Труды Ленинградской физико-технической лаборатории, 1928, № 5, 52.
78. Форти Л. Д., Непосредственное наблюдение дислокаций в кристаллах, Металлургия, 1956.
79. Frank H., Brown J. and Duwez P., The Zirconia-Titania System, Journ. of the Amer. Cer. Soc., 1954, v. 3—7, N 3.
80. Френкель Я. И., Вязкое течение в кристаллических телах, Журнал технической физики, 1946, 16, № 29.
81. Freyman, Absorbtion dipolaire Debye de composes mineraux et organiques, Archiv des Science, 1956, v. 9, 53.
82. Фридберг И. Д., Новое в области керамических конденсаторов низкого напряжения, Доклады научно-технического совещания по радио-керамике, Ленинград, 1955.
83. Fröhlich H., Pertes Debye dans les solides ioniques, Archiv science, 1957, v. 10, fascicule special.
84. Herspning A., Fortschritte in der Entwicklung verlustarmer Kondensatorkeramiken, Elektrotechnische Zeitschrift, 1956, Jg. 77, N 1.
85. Hippel A., Dielectric Materials and Application, 1954.
86. Шалыт С. С., Электрические свойства полупроводников, серия «Полупроводники», Изд. ЛДНТП, 1957, вып. 1.
87. Информационный сборник № 3 радиотехнической промышленности. Детали установочные керамические. Руководящие указания по конструированию, 1952.
88. Ведомственная нормаль радиотехнической промышленности № 886-51. Детали установочные керамические. Допуски и технические требования, 1951.
89. Ведомственная нормаль радиотехнической промышленности. Детали установочные керамические. Конструирование инструмента, 1953.
-

D1

43