

К тугоплавким относят светложгущиеся глины и изделия на их основе: фарфор, фаянс, некоторые виды технической керамики, кислотоупорные изделия.

Огнеупорными являются такие изделия, как динасы, шамотные, высокоглиноземистые и форстеритовые огнеупоры; большая часть технической керамики.

К высокоогнеупорным относят керамику из чистых оксидов и бескислородных соединений.

Огнеупорность чистых оксидов зависит от их температуры плавления. Из-за того что падение конуса при определении огнеупорности происходит в некотором интервале значений вязкости, огнеупорность не соответствует температуре плавления, что хорошо заметно у веществ, образующих вязкие расплавы, в частности при плавлении кремнезема (табл. 4.8).

При загрязнении чистых оксидов и при использовании природного сырья с примесями огнеупорность снижается, особенно тогда, когда компоненты, входящие в состав огнеупоров или сырьевых материалов, при нагревании образуют эвтектические расплавы. Поэтому огнеупорность рассматривают как косвенный показатель чистоты сырья и огнеупоров, но ее нельзя использовать для оценки верхнего температурного предела службы огнеупоров.

Взаимодействие составляющих огнеупор минералов зависит от поверхности их контакта или от размера зерен; это, в свою очередь, сказывается на огнеупорности, поэтому при оценке огнеупорности необходимо исследуемые препараты измельчать до размера менее 50 мкм, что становится гарантией от внесения ошибки в результаты измерений.

4.4.5. Постоянство объема при высоких температурах

Постоянство объема при высоких температурах — это свойство огнеупоров сохранять первоначальные размеры изделий в ходе длительного пребывания при высоких температурах, что обеспечивает их надежную службу в несущих конструкциях промышленных печей, топок и других тепловых агрегатов.

Постоянство объема при высоких температурах оценивают по дополнительной усадке или расширению огнеупоров, устанавливаемых при повторном обжиге до заданной для каждого вида огнеупоров температуре в зависимости от предъявляемых к ним требованиям и условиям службы. Показателем этого свойства является выраженные в процентах линейная усадка или расширение, обозначаемые соответственно знаками (—) и (+).

Под действием температуры в разных материалах может быть либо усадка, либо расширение. Уменьшение или увеличение во время эксплуатации объема отдельных огнеупорных изделий или всей футеровки может разрушить тепловой агрегат, в частности своды печей, горелок и т. п.

У большинства огнеупорных изделий в процессе действия высоких температур в результате продолжающегося спекания происходит уплотнение (дополнительная усадка), которое можно уменьшить введением расширяющихся добавок, например в глину — кварца, в корунд — металлического алюминия.

У немногих огнеупорных изделий отмечается дополнительное увеличение объема, обусловленное перекристаллизацией основного вещества в фазу с меньшей истинной плотностью. Обычно такое явление наблюдают в динасе при перекристаллизации оставшихся после обжига изделий кристаллов кварца в тридимит и кристобалит, при этом плотность его уменьшается с 2,65 до 2,3 г/см³.

Подобным же образом ведут себя минералы силлиманитовой группы, полукислые огнеупоры и корундовые на глиняной связке, что связано с присутствием в них кремнезема. Не только неполное протекание процессов минералообразования при обжиге может быть причиной увеличения объема. В огнеупорах, чаще всего алюмосиликатных, содержащих большое количество стекла, при их пережоге, когда происходит размягчение этого стекла, наблюдается увеличение объема при расширении газов, выход которых из закрытых пор был при спекании затруднен. Такие огнеупоры при увеличении объема находятся в пластичном состоянии, поэтому напряжения, связанные с увеличением объема, релаксируются и такое расширение не столь опасно, как при расширении динаса.

Во избежание дополнительного изменения объема необходимо обжиг вести так, чтобы все процессы были завершены, что достигается высокой температурой и длительной выдержкой. Поэтому шамотные, высокоглиноземистые и другие изделия обжигают при температурах, близких к температурам их предстоящей службы. Повышать эту температуру не следует из-за возникновения деформации, остекловывания и других видов брака огнеупорных изделий.

4.5. ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Керамика по своей природе, за редким исключением, является диэлектриком. При соответствующем выборе состава и технологического процесса изготовления керамика характеризуется малыми диэлектрическими потерями, значительным электрическим сопротивлением, высокой электрической прочностью.

Электрофизические свойства керамики оценивают следующими характеристиками: удельным объемным (ρ_v) и поверхностным сопротивлением (ρ_s); диэлектрической проницаемостью (ϵ); температурным коэффициентом диэлектрической проницаемости ($T\epsilon$); тангенсом угла диэлектрических потерь ($\tan\delta$); электрической прочностью ($E_{пр}$). Керамику пьезоэлектрическую, конденсаторную, ферромагнитную характеризуют также рядом дополнительных показателей.

4.5.1. Электрическая проводимость

Электрическая проводимость (ЭП) — это свойство материала проводить электрический ток под действием не изменяющегося во времени электрического поля. По значению ЭП согласно зонной энергетической теории твердые тела условно подразделяют на диэлектрики (менее $10^{-7} - 10^2$) и проводники (более $10^2 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$).

В атоме имеются определенные энергетические состояния электронов, образующие следующие зоны проводимости: заполненную (валентную), запрещенную (ΔE) и свободную (рис. 4.13). В нормальном состоянии атома часть уровней заполнена электронами, находящимися в устойчивом состоянии. При возбуждении атома электроны переходят из валентной зоны в зону проводимости, что возможно при получении ими энергии, большей ширины запрещенной зоны. У диэлектриков ширина запрещенной зоны выше 289 кДж/моль, а у металлов очень мала — 10^{-7} кДж/атом.

Согласно зонной теории твердого тела вещества с шириной запрещенной зоны ΔE 1,1 эВ относятся к числу полупроводников и проводников; носителями заряда в них служат свободные электроны, тогда как у диэлектриков запрещенная зона достаточно широка и нет электронов, которые могли бы свободно двигаться по кристаллу.

У высокотемпературных диэлектриков (оксидов) ширина запрещенной зоны превышает 5 эВ, поэтому вплоть до высоких температур в них маловероятно появление свободных электронов. В ионных кристаллах электрическая проводимость за счет электронов и дырок обеспечивается в основном присутствием примесей. Ион примеси, имеющий заряд выше чем основной ион, может отдать электрон в зону проводимости. Ионы примесей с зарядом меньшим, чем замещенные, могут захватывать электроны, принадлежащие основному иону. Образующаяся дырка на месте захваченного электрона может блуждать по кристаллу. При приложении внешнего поля ток будет обусловлен свободными электронами и дырками, образованными примесными ионами. В зависимости от природы преобладающего механизма ЭП называют соответственно электронно-дырочной (собственной), электронной (n-типа) или дырочной (p-типа).

Кристаллическая решетка оксидов состоит из ионов, за счет диффузии которых и осуществляется перенос электрического тока. В идеальном кристалле для осуществления диффузии ионов необходимо приложить большую энергию. В реальных кристаллах имеются дефекты, подразделяемые на точечные (атомные, электронные), нарушающие порядок на малых, соизмеримых с размерами элементарной ячейки расстояниях, и не изменяющие порядок на большом расстоянии, — это дислокации и границы кристаллов. Непосредственное участие в проводимости принимают точечные дефекты, хотя не исключено влияние в процессах переноса электрических зарядов и дефектов второй группы.

Таким образом, носителями электрического тока в керамике могут быть ионы, электроны и дефекты. Количественными характеристиками процесса переноса служат концентрация, подвижность или скорость перемещения (дрейфа) носителей. Дрейф носителей заряда происходит в направлении, противоположном направлению электрического поля, с некоторой средней скоростью v , которая значительно меньше средней скорости хаотического теплового движения носителей по решетке кристалла. Ток дрейфа, отнесенный к единице поверхности, перпендикулярной средней дрейфовой скорости, называют плотностью тока j (А/м²).

В отсутствие внешнего электрического поля носители заряда в керамическом теле находятся в хаотическом тепловом движении. Движение носителей имеет беспорядочный характер. Переноса заряда в каком-нибудь предпочтительном направлении в материале нет, так как сумма векторов скоростей всех носителей равна нулю.

При приложении к керамике постоянного электрического поля плотность тока j почти мгновенно (порядка 10^{-14} с) достигает постоянного равновесного значения. Это равновесие можно описать исходя из количества заряженных частиц n в единице объема и скорости их дрейфа v . Плотность тока j , переносимого частицами с зарядом Ze , где Z — их валентность, а e — заряд электрона, определяется уравнением

$$j = nZe v. \quad (4.5.1)$$

С другой стороны, в соответствии с законом Ома существует линейная связь между плотностью тока и напряженностью поля (E)

$$j = \sigma E. \quad (4.5.2)$$

Коэффициент пропорциональности σ , зависящий от природы материала, называют удельной проводимостью материала, которая является величиной, обратной его удельному электрическому сопротивлению $\rho = 1/\sigma$.

Плотность тока, скорость дрейфа частиц и напряженность поля — величины векторные и, следовательно, зависящие от направления, в котором их измеряют. Однако керамику можно полагать изотропной и ограничиться скалярной записью. Иными словами,

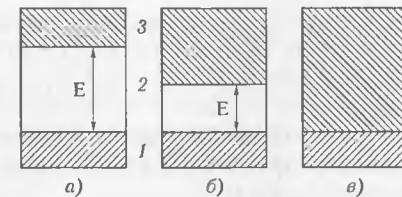


Рис. 4.13. Энергетические диаграммы твердых диэлектриков (а), полупроводников (б) и проводников (в): 1 — заполненная; 2 — запрещенная; 3 — свободная

можно считать, что удельная проводимость одинакова во всех направлениях. Из соотношений (4.5.1) и (4.5.2) получаем уравнение

$$\sigma = nZe\mu/E. \quad (4.5.3)$$

Скорость дрейфа частиц v пропорциональна напряженности электрического поля E , их отношение называют подвижностью носителей заряда μ

$$\mu = v/E. \quad (4.5.4)$$

Таким образом, подвижность можно определить как среднюю скорость дрейфа в поле с напряженностью, равной единице, а удельную проводимость, используя уравнения (4.5.3) и (4.5.4), можно представить как произведение концентрации носителей заряда, величины их заряда и подвижности

$$\sigma = nZe\mu. \quad (4.5.5)$$

ЭП в диэлектриках, как правило, связана с движением ионов, хотя под влиянием примесей, температуры и газовой среды могут наблюдаться явления, связанные с движением электронов, характерные для полупроводников.

Если ЭП материала обусловлена движением более чем одного типа носителей заряда, то соотношения, приведенные выше, можно использовать и для нахождения относительной доли удельной проводимости за счет каждого i -го типа носителей. Поэтому

$$\sigma_i = \mu_i(n_i Z_i e), \quad (4.5.6)$$

а общая удельная проводимость σ составит их сумму

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 + \dots + \sigma_i. \quad (4.5.7)$$

Долю общей удельной проводимости t_i , обусловленную движением носителей заряда i -го типа, называют числом переноса, которое равно

$$t_i = \sigma_i / \sigma. \quad (4.5.8)$$

Очевидно, что сумма отдельных чисел переноса равна единице

$$t_1 + t_2 + \dots + t_i = 1. \quad (4.5.9)$$

Поэтому для регулирования электрической проводимости керамики необходимо знать тип, концентрацию и подвижность каждого возможного носителя тока и их вклад в процесс электрической проводимости.

При повышении температуры в результате тепловых флуктуаций некоторые ионы покидают нормальные места в решетке, занимают положения в междоузлиях или выходят на поверхность кристалла либо, наоборот, переходят в междоузлия с поверхности. Концентрация термически активированных дефектов в ионном кристалле равна

$$n = N \exp(-U/RT), \quad (4.5.10)$$

где N — постоянная Авогадро; U — энергия образования пары дефектов; R — универсальная газовая постоянная; T — температура.

Как показывают расчеты, в ионных кристаллах преобладают дефекты Шоттки, подвижность которых с ростом температуры увеличивается

$$\mu = \mu_0 \exp(-Q/RT), \quad (4.5.11)$$

где Q — энергия активации подвижности.

Тогда ЭП при изменении температуры описывается уравнением

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-Q/RT), \quad (4.5.12)$$

где Q — энергия активации ЭП.

Данное уравнение характеризует удельную ЭП за счет собственных дефектов кристаллической решетки. При наличии примесей в кристалле общая ЭП будет складываться из ЭП собственных и примесных носителей заряда

$$\sigma = \sigma_1 \exp(-Q_1/RT) + \sigma_2 \exp(-Q_2/RT). \quad (4.5.13)$$

Поскольку $Q_1 > Q_2$, то при невысоких температурах преобладает примесная проводимость. Прологарифмировав выражение (4.5.13), получим в координатах $\lg \sigma - 1/T$ уравнение двух пересекающихся прямых (рис. 4.14). Из графика можно найти энергию активации примесных носителей зарядов

$$Q_1 = K_1 \lg \phi \text{ и собственных } Q_2 = K_2 \lg \phi.$$

Экспериментально установлено, что $Q_2/Q_1 = 1/2$. Предэкспоненциальный множитель σ_1 значительно больше, чем σ_2 (обычно $\sigma_2/\sigma_1 \approx 10^{-5}$). Температура начала заметной ЭП керамики зависит от количества примесей. Чем больше примесей, тем ниже эта температура.

Керамика состоит из кристаллической, стеклоподобной и газовой фаз. Часто кристаллическая фаза является основной. Однако стеклоподобная фаза также оказывает влияние на

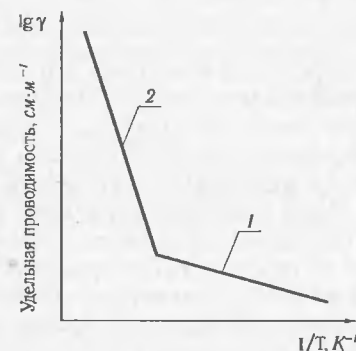


Рис. 4.14. Температурная зависимость удельной проводимости кристаллического диэлектрика. Проводимость: 1 — низкотемпературная примесная; 2 — высокотемпературная собственная

Таблица 4.9

Электрическое сопротивление различных видов керамики

Вид керамики	Минимальное электро-сопротивление (lg Ом·м) при температуре, °C			Основная фаза керамики	Минимальное электро-сопротивление (lg Ом·м) при температуре, °C		
	20	200	600		20	200	600
Стеатит низковольтный	10	7	3	Нитрид алюминия	19	17	14
Стеатит с низкими диэлектрическими потерями	11	9	5	Нитрид бора	19	16	14
Форстерит	11	9	5	Нитрид кремния	19	15	12
Цельзиан	12	11	7	Карбид кремния	6	Нет данных	Нет данных
Кордиерит	10	6	3	Натрий-кальциевое стекло	10	5	То же
Корунд	12	10	6	Боро-силикатное стекло	12	7	То же
Бромеллит	12	10	6	Кварцевое стекло	15	12	5
Кремнеземистый фарфор	11	6	2	Сапфир (монокристалл корунда)	14	12	8

электрические, механические и другие свойства, особенно при повышенных температурах. Наличие пор ухудшает электроизоляционные свойства керамики, особенно при повышенной влажности окружающей среды. Величины электрического сопротивления разных видов керамики приведены в табл. 4.9.

Через диэлектрик под воздействием постоянного поля протекает ток утечки, имеющий две составляющие. Первая — это ток, идущий по поверхности (поверхностный ток), вторая — это ток, проходящий через объем материала (объемный ток). Для сопоставления различных материалов по проводимости вводят понятия удельного объемного ρ_v и удельного поверхностного ρ_s сопротивлений.

Примеси снижают сопротивление в низкотемпературной области. Подобным же образом влияют стекловидная фаза и пористость.

ЭП силикатных стекол в составе керамики зависит от концентрации щелочных элементов и от их подвижности. Замечено, что при од-

новременном присутствии разных типов катионов щелочных металлов ЭП стекол резко снижается (рис. 4.15).

В результате адсорбции влаги и продуктов химического взаимодействия поверхности с влагой воздуха на поверхности стекла создается электропроводящий слой, что является нежелательным. Повышение температуры до 100–150°C сопровождается увеличением поверхностной электрической проводимости, которая достигает постепенно максимального значения в указанном интервале температур, а в дальнейшем снижается.

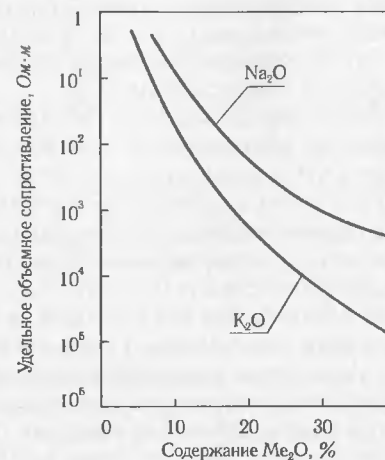


Рис. 4.15. Зависимость удельного объемного сопротивления стекол от содержания щелочных оксидов

4.5.2. Диэлектрическая проницаемость

Керамические диэлектрики находят применение главным образом в качестве резисторов и конденсаторов в радио- и электронных приборах, а также в качестве электроизоляторов. При этом наибольший интерес представляют такие свойства, как диэлектрическая проницаемость, диэлектрические потери и электрическая прочность. Поскольку диэлектрики используются часто в качестве конденсаторов в электронных приборах, рассмотрим работу конденсатора. Главной характеристикой конденсатора является электрический заряд Q , который может быть в нем сохранен

$$Q = CU, \quad (4.5.14)$$

где C — емкость; U — приложенное напряжение.

Емкость C учитывает как геометрические факторы, так и свойства материала. Емкость вакуумного плоского конденсатора с площадью пластин S и расстоянием между ними d определяется уравнением

$$C_0 = S\epsilon_0/d, \quad (4.5.15)$$

где ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость, или диэлектрическая постоянная вакуума.

Если между пластинами конденсатора вместо вакуума поместить керамический материал с диэлектрической проницаемостью ϵ_1 , то

$$C = C_0\epsilon_1/\epsilon_0 = C_0\epsilon, \quad (4.5.16)$$

где ϵ — относительная диэлектрическая проницаемость, показывающая, во сколько раз напряженность электрического поля в диэлектрике меньше напряженности внешнего электрического поля, в которое помещен диэлектрик.

На практике пользуются не абсолютной, а относительной диэлектрической проницаемостью ϵ , равной отношению абсолютной диэлектрической проницаемости вещества ϵ_1 к диэлектрической проницаемости вакуума ϵ_0 . Величина ϵ_0 составляет $8,854 \cdot 10^{-12}$ ф/м. Иными словами, относительная проницаемость показывает также, во сколько раз возрастает емкость вакуумного конденсатора C_0 при заполнении пространства между его пластинами диэлектриком. Следует отметить, что относительная диэлектрическая проницаемость всех материалов больше 1 (табл. 4.10).

Диэлектрик, введенный в конденсатор, взаимодействует с электрическим полем, поскольку он содержит носители зарядов, которые могут перемещаться. Перемещение последних внутри диэлектрика приводит к частичной нейтрализации приложенного поля. Так как $U=Q/C$, а $C=C_0\epsilon$, для конденсатора, содержащего диэлектрик, можно написать

$$U=Q/C_0\epsilon. \quad (4.5.17)$$

Таким образом, только часть полного заряда — свободный заряд (Q/ϵ) — вызывает появление некоторого электрического поля и напряжения на обкладках конденсатора, в то время как оставшаяся

Таблица 4.10
Относительная диэлектрическая проницаемость некоторых видов керамики

Вид керамики	Диапазон частот электрического поля, Гц	Относительная диэлектрическая проницаемость	Преобладающая поляризация
Нитрид бора	10^4-10^{10}	4,5	Электронно-упругая
Оксид магния	10^4-10^{10}	9,7	Ионно-упругая
Оксид алюминия	10^4-10^{10}	9,9	Ионно-упругая
Слюда	10^6-10^8	5,7-8	Ионно-упругая
Диоксид титана	10^4-10^7	110	Электронно-релаксационная
Титанат кальция	10^6	150	Ионно-релаксационная
Титанат бария	10^3-10^8	4000	Сегнетоэлектрическая
Стекло кварцевое	10^2-10^{10}	3,8	Электронно-упругая

часть — связанный заряд — нейтрализуется поляризацией диэлектрика. Общую плотность электрических зарядов D можно выразить как сумму напряженности электрического поля E и поляризации P

$$D=\epsilon_0 E+P=\epsilon E, \quad (4.5.18)$$

где $\epsilon=\epsilon_0\epsilon$; отсюда

$$P=\epsilon E-\epsilon_0 E=\epsilon_0(\epsilon-1)E. \quad (4.5.19)$$

Другой мерой степени поляризации под действием приложенного поля является электрическая восприимчивость

$$\chi=\epsilon-1=P/\epsilon_0 E. \quad (4.5.20)$$

Это выражение представляет собой отношение плотности связанных зарядов к плотности свободных зарядов. Поляризация определяется поверхностной плотностью связанных зарядов, равной дипольному моменту, умноженному на число диполей в единице объема материала

$$P=N \cdot \mu. \quad (4.5.21)$$

где N — число диполей на единицу объема; μ — средний дипольный момент.

Средний дипольный момент частицы пропорционален локальному электрическому полю E^1 , действующему на эту частицу

$$\mu=\alpha \cdot E^1, \quad (4.5.22)$$

где α — поляризуемость.

Отсюда

$$P=N \cdot \alpha \cdot E^1, \quad (4.5.23)$$

где $E^1=E+4\pi P/3$.

Поляризация P связана с диэлектрической проницаемостью соотношением

$$P=[(\epsilon-1)/4\pi]E. \quad (4.5.24)$$

Подставив в уравнение значение P из уравнения (4.5.23), получаем

$$\epsilon=1+4\pi N\mu/E=1+4\pi N\alpha E^1/E, \quad (4.5.25)$$

или $(\epsilon-1)/(\epsilon+2)=4\pi N\alpha/3$ (уравнение Клаузиуса—Мосотти).

Измеряемая диэлектрическая проницаемость обычно является результатом нескольких поляризационных процессов (механизмов), различных по своей природе и времени установления.

Способность диэлектрика к поляризации и механизмы поляризации имеют важное практическое значение, так как они обуславливают емкость конденсатора с диэлектриком и накопленный в нем электрический заряд.

У керамических диэлектриков встречаются различные механизмы (виды) поляризации.

Электронная поляризация (C_{Σ} , Q_{Σ}) представляет собой упругое смещение и деформацию электронных оболочек атомов и ионов. Время ее установления около 10^{-15} с, поэтому ее называют мгновенной. Она проявляется при всех частотах вплоть до 10^{14} – 10^{16} Гц и до резонансных частот не связана с потерями энергии.

Ионная поляризация (C_U , Q_U) характерна для твердых тел с ионным строением и обуславливается смещением упруго связанных ионов на расстояния, меньшие постоянной решетки. Время установления ионной поляризации 10^{-13} с.

Ионно-релаксационная поляризация ($C_{и.р.}$, $Q_{и.р.}$, $\tau_{и.р.}$) наблюдается в ионных диэлектриках с неплотной упаковкой ионов.

Электронно-релаксационная поляризация ($C_{э.р.}$, $Q_{э.р.}$, $\tau_{э.р.}$) возникает за счет возбужденных тепловой энергией избыточных электронов или дырок.

Электронно-релаксационная поляризация характерна главным образом для диэлектриков с высоким показателем преломления, большим внутренним полем и электронной проводимостью. Примером могут служить диоксид титана, загрязненный примесями, содержащими ионы Nb^{5+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} ; диоксид титана с анионными вакансиями и примесью ионов Ti^{3+} ; ряд соединений на основе оксидов металлов переменной валентности — титана, ниобия, висмута.

При электронно-релаксационном механизме поляризации диэлектрическая проницаемость имеет сравнительно высокие значения, а в температурной зависимости ϵ имеется максимум.

Миграционная поляризация (C_M , Q_M , τ_M) является дополнительным механизмом поляризации, проявляющимся в твердых телах с неоднородной структурой при макроскопических неоднородностях и наличии примесей. Она проявляется при низких частотах и связана со значительным рассеиванием электрической энергии. Причинами такой поляризации служат проводящие и полупроводящие включения в материале диэлектрика, наличие слоев с различной проводимостью и др.

К миграционной относят также и ионно-релаксационную поляризацию, при которой перемещение ионов происходит на расстояния, превышающие период решетки.

Наконец, наряду с поляризацией диэлектрика, возникающей под действием внешнего поля и исчезающей после его удаления, существует и самопроизвольная (спонтанная) поляризация ($C_{сп.}$, $Q_{сп.}$, $\tau_{сп.}$). Она возможна только у особой группы твердых диэлектриков, сходных по этому свойству с сегнетовой солью ($NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$) и поэтому получивших название сегнетоэлектриков, например метатитанат бария $BaTiO_3$, цирконат свинца $PbZrO_3$ и др. В веществах с самопроизвольной поляризацией имеются отдельные области (домены),

обладающие электрическим моментом еще до приложения внешнего поля. Ориентация электрических моментов внутри домена одинаковая, но между доменами она различна. Наложение внешнего поля способствует преимущественной ориентации электрических моментов доменов в направлении поля, что дает эффект очень сильной поляризации. В отличие от других видов поляризации при некотором значении напряженности внешнего поля наступает так называемое насыщение, и дальнейшее усиление поля уже не вызывает возрастания поляризованности. Поэтому диэлектрическая проницаемость при самопроизвольной (спонтанной) поляризации зависит от напряженности электрического поля. В температурной зависимости ϵ наблюдается один или несколько максимумов. В переменном электрическом поле материалы с самопроизвольной поляризацией характеризуются значительным рассеянием энергии в виде теплоты.

Изменение ϵ при изменении температуры характеризуется температурным коэффициентом диэлектрической проницаемости, который равен

$$TK_{\epsilon} = \epsilon^{-1} d\epsilon/dt. \quad (4.5.26)$$

Диэлектрическая проницаемость ϵ зависит от напряженности электрического поля. По этому признаку все диэлектрики подразделяют на линейные и нелинейные.

Для линейных диэлектриков с безынерционными механизмами поляризации (электронной, ионной) и в отсутствие электрической проводимости зависимость заряда конденсатора от напряжения показана на рис. 4.16,а и для материалов с релаксационными (замедленными) механизмами поляризации — на рис. 4.16,б. Площадь эллипса пропорциональна количеству энергии, рассеиваемой диэлектриком за один период изменения напряжения вследствие наличия у него релаксационных механизмов поляризации. Для нелинейных диэлектриков — сегнетоэлектриков — в этих условиях кривая зависимости заряда от напряжения имеет вид петли гистерезиса (рис. 4.16,в).

На рис. 4.16 приведены также зависимости ϵ от напряженности электрического поля, подчеркивающие различие линейных и нелинейных диэлектриков. Если емкость конденсатора с линейным диэлектриком зависит только от его геометрических размеров и не меняется в случае приложенной разности потенциалов, то для нелинейного диэлектрика она становится управляемой электрическим полем. Поэтому нелинейные диэлектрики называют активными (управляемыми) диэлектриками.

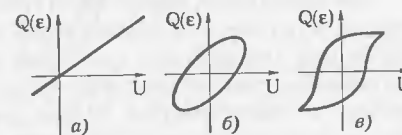


Рис. 4.16. Зависимость электрического заряда (Q) на обкладках конденсатора от приложенного напряжения (U)

Ионные диэлектрики разделяют на две группы:
— с ионным и электронным механизмом поляризации;
— с ионным, электронным и релаксационным механизмами поляризации.

К первой подгруппе преимущественно относят кристаллические вещества с плотной упаковкой ионов (слода, кварц, корунд, рутил и др.); ко второй — материалы с неплотной упаковкой частиц в решетке (фарфор и др.).

Диэлектрическую проницаемость керамических диэлектриков, представляющих смесь фаз с различными значениями ϵ , можно в первом приближении определить на основе логарифмического закона смешивания

$$\epsilon_{см} = \varphi_1 \cdot \epsilon_1^x + \varphi_2 \cdot \epsilon_2^x, \quad (4.5.27)$$

где ϵ_1 и ϵ_2 — диэлектрические проницаемости фаз 1 и 2; φ_1 и φ_2 — объемные доли этих фаз; x — константа, характеризующая распределение фаз и принимающая значения от +1 до -1.

4.5.3. Диэлектрические потери

Диэлектрические потери энергии в диэлектриках наблюдаются как при переменном, так и при постоянном токе. Диэлектрические потери характеризуются величиной рассеиваемой энергии в единице объема — удельными потерями.

Потери энергии в диэлектриках являются результатом электрической проводимости по постоянному току, поляризации и процессов, связанных с неоднородной структурой, — наличием газовых включений, влаги и т. д.

При приложении к диэлектрику синусоидального тока в низкочастотной области поляризация будет успевать следовать за электрическим полем. Если частота становится выше собственной частоты колебаний заряженных частиц, то поляризация перестает следовать за изменениями электрического поля и диэлектрическая проницаемость начинает уменьшаться, а диэлектрические потери становятся максимальными. Потери, вызванные поляризацией электронов и ионов, при частотах меньше 10^{10} Гц, остаются незначительными.

Все диэлектрики обладают сквозной проводимостью $\sigma_{скв}$. У хороших диэлектриков ее значение очень мало (10^{-20} — 10^{-10} См·см⁻¹). Поэтому токи сквозной проводимости через диэлектрик весьма малы.

Для завершения поляризации требуется определенное время, и тем значительнее, чем больше заряженная частица. Например, поляризация электронного смещения и упруго-ионная или упруго-дипольная устанавливаются за время 10^{-15} — 10^{-12} с, ее принято называть безынерционной. Релаксационная поляризация, которую можно назвать инерционной, протекает медленнее ($\tau_p = 10^{-10}$ с), однако иногда время релаксации измеряется секундами или даже минутами.

Отставание поляризации по фазе (угол j) от электрического поля предопределяет рассеивание энергии в диэлектрике. Угол запаздывания увеличивается с ростом частоты ω , так как

$$t_\phi = \omega \tau, \quad (4.5.28)$$

но не может быть более $\omega/2$. При малых частотах поляризация слабо зависит от частоты.

При воздействии электрического поля на диэлектрик через него будет проходить ток i

$$i = i_0 + i_p + i_{скв}, \quad (4.5.29)$$

где i_0 — безынерционный ток; i_p — релаксационный ток; $i_{скв}$ — ток сквозной проводимости.

Общие потери в диэлектрике (рис. 4.17) составляют

$$W = W_{скв} + W_p = I_0 U \cos \phi = I U \lg \delta. \quad (4.5.30)$$

У хороших диэлектриков $\lg \delta$ весьма мал (10^{-5} — 10^{-4}).

Помимо потерь на поляризацию в реальных диэлектриках могут возникать диэлектрические потери, связанные с неоднородностью макроструктуры. Они обусловлены ионизацией газа в порах, резкими изменениями электрической проводимости в местах с резкой неоднородностью электрического поля. Чем выше диэлектрическая проницаемость керамики, тем при меньшем напряжении на электродах начнется ионизация газа в порах. В поле высокой частоты локальное увеличение проводимости может быть вызвано включениями с диэлектрической проницаемостью, отличной от проницаемости кристаллической фазы керамики, например стекловидной фазы.

Иногда качество диэлектрика характеризуют электрической добротностью Q — величиной, обратной $\lg \delta$

$$Q = 1/\lg \delta \quad (4.5.31)$$

и коэффициентом диэлектрических потерь

$$K = \epsilon \cdot \lg \delta. \quad (4.5.32)$$

Диэлектрические потери зависят от температуры. При некоторых температурах наблюдается максимум и минимум потерь (рис. 4.17).

В кристаллических веществах с плотной упаковкой ионов повышение потерь с температурой обусловлено

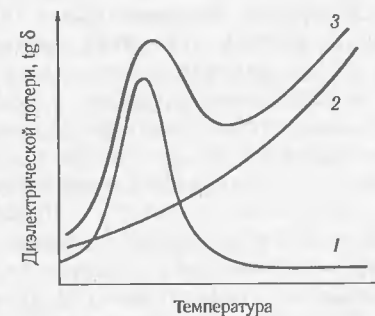


Рис. 4.17. Зависимость $\lg \delta$ полярных диэлектриков от температуры: 1 — дипольные потери; 2 — потери от электропроводности; 3 — общие потери

потерями за счет электрической проводимости. В диэлектриках с неплотной ионной упаковкой превалирует релаксационная поляризация, вызывающая повышенные диэлектрические потери. Наличие стеклофазы в керамике приводит к повышению $\text{tg}\delta$, так как стекло, особенно содержащее щелочные ионы, имеет высокие диэлектрические потери.

4.5.4. Электрическая прочность

Электрическая прочность диэлектриков характеризует их способность противостоять разрушению под воздействием электрического поля.

Всякий диэлектрик в электрическом поле теряет свойства изолирующего материала, если напряженность поля превысила критическое значение. Это явление носит название пробоя диэлектрика, а электрическое напряжение и напряженность поля, при котором происходит пробой изделия, соответственно — пробивным напряжением и пробивной напряженностью. Пробивное напряжение $U_{пр}$ выражают в вольтах (В), а пробивную напряженность $E_{пр}$ — в вольтах на метр (В/м).

При пробое образуется короткое замыкание между электродами. В месте пробоя возникает искра или электрическая дуга, которая может вызвать оплавление, обгорание или растрескивание, что приводит к разрушению детали.

Ориентировочные значения электрической прочности некоторых диэлектриков при частоте переменного тока 50 Гц составляют: слюда — 100–300, трансформаторное масло — 15–25, воздух — 2–5, кварц (монокристалл) — 100, ультрафарфор — 50 кВ/мм.

Различают тепловой, электрохимический и электрический пробои твердых диэлектриков.

Тепловой пробой сводится к нагреванию диэлектрика до температуры, при которой он расплавляется, растрескивается, сгорает и т. д. Его разделяют на два вида. Первый вид возникает тогда, когда энергия, выделяющаяся в диэлектрике за счет джоулевых или диэлектрических потерь, превышает рассеиваемую энергию. Второй вид возможен и без нарушения теплового равновесия. При этом пробивное напряжение определяется сочетанием активной проводимости и теплостойкости диэлектрика. Пробой второго вида вызывается механическими напряжениями, возникающими в толще диэлектрика при его нагреве в электрическом поле.

Для керамики в области температур $T > T_{кр}$ имеет место тепловой пробой второго вида. Пробивное напряжение, обусловленное нагревом диэлектрика, связано с частотой напряжения, условиями охлаждения, температурой окружающей среды и т. д.

Пробивное напряжение можно оценить по уравнению, предложенному Пасынковым

$$U_{пр} = K[\sigma b / f \cdot \text{tg}\delta_0 \cdot \alpha]^{1/2}, \quad (4.5.33)$$

где K — коэффициент, равный $1,15 \cdot 10^5$ (в системе СИ); σ — коэффициент теплопередачи диэлектрик — металл электрода; b — толщина; ϵ — диэлектрическая проницаемость; α — температурный коэффициент линейного расширения; f — частота; $\text{tg}\delta_0$ — тангенс угла диэлектрических потерь при температуре окружающей среды.

Электрохимический пробой происходит тогда, когда в керамике развиваются электролитические процессы, обуславливающие необратимое уменьшение сопротивления изоляции. Этот пробой характерен в основном для керамических диэлектриков, содержащих титан. При длительном воздействии напряжения, особенно при повышенных температурах, происходит частичное восстановление ионов титана и увеличение проводимости.

Рост проводимости вызывает лавинообразное нарастание температуры диэлектрика, завершающееся тепловым пробоем первого вида.

Особенно облегчает развитие электрохимического пробоя серебро, способное диффундировать в керамику. Иногда от электрода к электроду прорастают металлические дендриты и завершающей стадией оказывается электрический пробой между ними.

Электрический пробой макроскопически однородных диэлектриков по Сканави, Фрейкелю и др. имеет ионизационный характер. Под действием внешнего электрического поля электроны могут получить энергию, превышающую энергию, теряемую ими при взаимодействии с решеткой. При этом стационарный режим электрической проводимости может быть нарушен. Электроны с высоким значением энергии, освобождаемая путем ударной ионизации новые электроны, создают электронную лавину, являющуюся причиной пробоя диэлектрика.

На значения электрической прочности реальных керамических диэлектриков, получаемых экспериментально, влияют неоднородности состава и структуры реальных диэлектриков и искажения поля в приэлектродной области образца.

При увеличении толщины образца электрическая прочность его снижается из-за ухудшения отвода теплоты от поверхности образца и усиления неоднородности структуры, при этом напряженность электрического поля, соответствующая разрушению диэлектрика, обратно пропорциональна квадратному корню толщины образца. Время развития пробоя для образцов различной формы при воздействии напряжения разного вида может лежать в пределах от долей секунды до десятков минут.

Электрический пробой протекает за весьма короткое время (10^{-7} – 10^{-8} с). На электрическую прочность диэлектриков влияет неоднородность материала (поры, включения), а также неоднородность приложенного электрического поля (форма электродов, тип электродов). При малых толщинах (до 0,5–1 мм) диэлектрика пробивная напряженность выше в 1,5–2 раза, так как неоднородность материала меньше, чем в материалах большей толщины.

В электрическом поле высокой частоты происходит локальное разрушение керамики за счет термомеханических напряжений, возникающих между сильно нагретыми за счет ионизационных потерь стенками поры и менее нагретым ее объемом.

4.5.5. Сегнето- и пьезосвойства

Сегнетоэлектрики — это кристаллические вещества, у которых в отсутствие внешнего электрического поля в определенном интервале температур и механических напряжений возникает спонтанная поляризация, направление которой может быть изменено электрическим полем и иногда механическими напряжениями.

Спонтанная поляризация возникает в веществе благодаря смещению подрешеток ионов в кристалле и происходит по особой полярной сегнетоэлектрической оси. При отсутствии внешних воздействий возникновение спонтанной поляризации в идеальном кристалле равновероятно по любому из возможных направлений. При переходе в сегнетоэлектрическое состояние кристалл распадается на отдельные области, называемые доменами, отличающиеся направлением спонтанной поляризации. Этот процесс обусловлен уменьшением свободной энергии кристалла. Однако процесс дробления прекращается, когда энергия доменных границ (доменных стенок) станет равной электростатической энергии доменов.

Возникновение спонтанной поляризации сопровождается электрострикционной или пьезоэлектрической деформацией, поэтому если в некоторой области кристалла есть внутренние механические напряжения, которые всегда имеются в реальном кристалле, то они могут быть ослаблены, когда кристалл распадается на домены.

Сегнетоэлектрики в отличие от обычных диэлектриков обладают резко выраженной зависимостью диэлектрической проницаемости от напряженности электрического поля (рис. 4.18). Значение диэлектрической проницаемости ϵ у сегнетоэлектриков обычно велико и

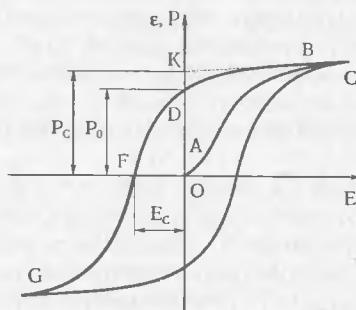


Рис. 4.18. Кривая поляризации и петля сегнетоэлектрического гистерезиса

имеет максимум температурной зависимости при некоторой строго определенной температуре.

При повышении температуры сегнетоэлектрик испытывает фазовый переход, сопровождающийся изменением симметрии кристаллической решетки и исчезновением спонтанной поляризации. Температуру, при которой происходит фазовый переход,

называют температурой Кюри (T_C). Вблизи фазового перехода обычно наблюдают высокую диэлектрическую проницаемость сегнетоэлектрика в зависимости от различных физических воздействий (температуры, механических напряжений, электрического поля).

Фазовые переходы подразделяют на переходы I и II рода. При переходе I рода скачком меняется состояние системы и наблюдается температурный гистерезис. При переходе II рода состояние системы меняется непрерывно, а скачок испытывают вторые производные термодинамических функций — диэлектрическая проницаемость, теплоемкость и т. д.

Выше температуры Кюри полярная фаза переходит в неполярную (параэлектрическую) и выше сегнетоэлектрического перехода диэлектрическая проницаемость описывается законом Кюри—Вейса

$$\epsilon - 1 = C / (T - T_C), \quad (4.5.34)$$

где C — константа Кюри (порядка 10^3 – 10^5 °C); T_C — температура Кюри.

Важнейшим свойством сегнетоэлектриков является наличие у них сегнетоэлектрического гистерезиса, т. е. явления отставания поляризации от изменения напряженности поля (см. рис. 4.18).

В относительно слабых электрических полях поляризация линейно зависит от поля (участок ОА). При увеличении напряженности поля наступает переориентация доменов. Поляризация при этом будет увеличиваться по нелинейному закону (АВ). При дальнейшем увеличении напряженности поля достигается такое состояние, при котором все домены ориентируются в одном направлении, кристалл становится однодоменным и наступает так называемое насыщение. Поляризация кристалла продолжает расти только за счет увеличения индуцированной поляризации (ВС), которая особенно велика вблизи точки фазового перехода. Кривая ОАВС называется начальной, или основной ветвью петли гистерезиса.

При уменьшении поля до нуля домены не возвращаются в исходное состояние, а остаются в ориентированном состоянии. Величина поляризации ОД называется остаточной поляризацией — P_0 . Экстраполяция участка СВ на ось ординат отсекает отрезок ОК, равный спонтанной поляризации или поляризации насыщения, — P_C .

Если изменить направление поля, то поляризация будет уменьшаться, изменит знак и при некотором поле вновь достигнет насыщения (DFG). При повторном изменении направления поля цикл завершится, образуя петлю. Напряженность поля (отрезок OF), при которой поляризация равна нулю, называется коэрцитивным полем (EC).

По величине коэрцитивного поля судят о «жесткости» сегнетоэлектрика. Если коэрцитивное поле велико, то сегнетоэлектрик называют сегнетожестким, если мало — сегнетомягким.

В некоторых кристаллах при определенных температурах ионы одного сорта ориентируются не параллельно друг другу, как в сегнетоэлектриках, а антипараллельно, что приводит к антипараллельной ориентации дипольных моментов и появлению центра симметрии. Такие кристаллы, например PbZrO_3 , называют антисегнетоэлектриками. Ниже температуры перехода они являются неполярными.

Для антисегнетоэлектриков характерно образование двойных петель гистерезиса при воздействии внешнего поля. Когда напряженность поля достигает критического значения, происходит переход в сегнетоэлектрическое состояние.

При механическом воздействии F на обычный кристалл происходит его деформация S

$$F = E \cdot S, \quad (4.5.35)$$

где E — модуль упругости.

Если приложить механическое напряжение к граням некоторых кристаллов, в них помимо деформации S возникает поляризованность P и на поверхности противоположных граней появляются избыточные заряды; это явление называют прямым пьезоэффектом. Возникающий заряд Q пропорционален силе F

$$Q/S = d \cdot F = D, \quad (4.5.36)$$

где d — коэффициент пропорциональности; D — электрическая индукция; S — площадь поверхности граней измеряемого образца.

Существует и обратный пьезоэффект, когда приложенное электрическое поле U вызывает пропорциональную механическую деформацию ϵ — расширение или сжатие в зависимости от знака поля

$$\epsilon = d \cdot U, \quad (4.5.37)$$

где d — коэффициент пропорциональности.

Принято считать, что при действии сжимающих усилий возникает положительный заряд. Коэффициент пропорциональности, связывающий электрический заряд, который возникает на электродах, и механическое напряжение называют пьезоэлектрическим модулем $d_{ik} = D/F = \epsilon/E$ м/В. В зависимости от направления действия силы пьезомодуль обозначают индексами d_{11} , d_{12} и т. д.

Для пьезоэлектриков с различной структурой практическое значение имеют три пьезомодуля — d_{31} , d_{33} , d_{35} , связывающие заряды, которые возникают под действием силы в направлении, соответственно перпендикулярном направлению поля поляризации, параллельном направлению поляризации и напряжений сдвига.

Различают статический и динамический пьезомодули, характеризующие пьезосвойства при статических нагрузках или постоянных электрических полях, и при переменных нагрузках и переменных электрических полях.

Иногда используют и другие пьезоэлектрические коэффициенты. Например, коэффициент чувствительности пьезоэлемента, характеризующий напряженность электрического поля, создаваемого механическим напряжением

$$U = -g \cdot F. \quad (4.5.38)$$

Коэффициент g связан с величиной d и диэлектрической проницаемостью соотношением

$$g = d/\epsilon. \quad (4.5.39)$$

Более распространенной характеристикой пьезоэлектрического эффекта является коэффициент электромеханической связи k . Если приложено электрическое поле, то коэффициент k характеризует долю электрической энергии, преобразованную в механическую. Величина k меньше 1 (для кварца 0,1, для титаната бария — 0,4, для цирконата-титаната свинца — 0,5—0,7 и для сегнетовой соли — 0,9).

4.5.6. Магнитные свойства

В электро- и радиотехнике важную роль играют магнитные материалы — металлические и керамические, с помощью которых удается превратить электрическую энергию в механическую работу и наоборот. Основным препятствием для применения металлических магнитов, особенно при высоких частотах, являются вихревые токи, вызывающие в них большие потери электромагнитной энергии. Ограничить мощность вихревых токов удалось в магнито-диэлектриках, ферритах, обладающих высоким электрическим сопротивлением и очень низкой добротностью — более 1000 единиц. Однако ферриты имеют низкую намагниченность насыщения, что ограничивает их применение в мощном оборудовании электроэнергетики — генераторах, трансформаторах, к тому же некоторые из них более дороги, чем металлические магниты.

Магнитные свойства у ферритов вызваны образованием магнитных моментов в атомах, ионах, молекулах, например у переходных элементов, РЗЭ и актиноидов, имеющих частично заполненные внутренние электронные оболочки, или в атомах и молекулах металлов, содержащих нечетное число электронов. Таким образом, магнитный момент m_B атома, выражаемый в магнетонах Бора, складывается из орбитального момента и спинового момента электрона. В ферритах орбиты электронов связаны в решетке за счет химических связей так, что орбитальные моменты в значительной степени «заморожены». Поэтому главный вклад в величину их магнитного момента вносятся спинами электронов. Проявление свойств в микрообъемах материала оказывается заметным при согласованной ориентации элементарных магнитных моментов в виде магнитных доменов, которые образуются при температурах ниже магнитной точки Кюри. Таким

образом, основным свойством ферромагнитного состояния вещества является самопроизвольная (спонтанная) намагниченность без приложения внешнего магнитного поля. При неупорядоченном расположении доменов направления векторов их магнитных моментов различны и равновероятны, поэтому магнитный поток такого тела во внешнем пространстве равен нулю.

Магнитные материалы, в которых наблюдается взаимнопараллельное расположение спинов, называют ферромагнетиками; при антипараллельном расположении — антиферромагнетиками. При антипараллельном расположении спинов, если их суммарный магнитный момент не равен нулю, вещества относят к ферримагнетикам.

Под влиянием внешнего магнитного поля ферромагнетики начинают намагничиваться, что выражается в увеличении размеров тех доменов, магнитные моменты которых составляют наименьший угол с направлением магнитного поля (смещение границ доменов) и в повороте векторов магнитных моментов в направлении поля (процесс ориентации).

Керамические магнитные материалы — ферриты — относят к ферромагнетикам. Их свойства зависят от структуры.

Одной из особенностей ферритов, как и ферромагнетиков, является нелинейная зависимость их намагниченности I , а следовательно, и индукции B от напряженности магнитного поля H (рис. 4.19).

Между этими величинами существуют следующие соотношения

$$I = \chi H; \quad (4.5.40)$$

$$B = (1 + \chi) H; \quad (4.5.41)$$

$$\mu = 1 + \chi, \quad (4.5.42)$$

где χ — магнитная восприимчивость; μ — магнитная проницаемость.

Значения могут быть отрицательными и положительными. Вещества, имеющие положительную восприимчивость, называют парамагнетиками, а отрицательную — диамагнетиками. Диамагнетики и большинство парамагнетиков имеют незначительную (10^{-4} — 10^{-7})

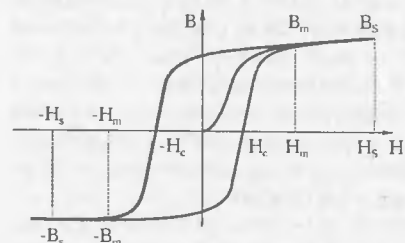


Рис. 4.19. Кривая намагничивания и петля гистерезиса ферромагнетика

восприимчивость. Небольшая часть ферромагнетиков и ферриты имеют высокое значение восприимчивости, иногда более 10^3 .

Предел значения магнитной проницаемости при напряженности магнитного поля, стремящейся к нулю, называется начальной магнитной проницаемос-

тью μ_n . При определенной напряженности поля она достигает максимума μ_m и снижается до 1 при очень высоких полях.

Магнитная проницаемость существенно зависит от температуры. Температурный коэффициент начальной магнитной проницаемости должен быть по возможности мал в интервале рабочих температур.

Второй особенностью ферритов является магнитный гистерезис (см. рис. 4.19). Если приложено магнитное поле, намагниченность увеличивается, поскольку происходит движение доменных стенок. При этом происходит запаздывание магнитной индукции B по отношению к изменению напряженности внешнего поля H . При дальнейшем увеличении напряженности поля доменные стенки перемещаются легко до достижения максимальной проницаемости μ_m , после чего движение их становится затруднительным и ее значение уменьшается. При достаточно большом значении напряженности поля доменные стенки занимают стабильные положения, дальнейшее намагничивание соответствует выравниванию моментов в направлении поля и достигается намагниченность насыщения.

При уменьшении напряженности поля и изменении его направления на противоположное в материале наблюдается обратная картина. Для оценки свойств ферритов важное значение имеют коэрцитивная сила H_c , остаточная индукция B_m и форма петли гистерезиса. Различают материалы магнитомягкие и магнитожесткие ($H_c > 400$ А/м). Площадь, заключенная в петле гистерезиса, является мерой потерь энергии, вызванных необратимыми процессами при перемагничивании.

Для ферримагнетиков также характерно явление магнитоstriction, заключающееся в том, что под воздействием магнитного поля магнит изменяет свои линейные размеры, причем в разных направлениях по-разному. Если же такое тело деформировать, происходит изменение намагниченности (при растяжении намагниченность возрастает).

При переходе от статических магнитных полей к переменным (частотным) полям вектор индукции ферримагнетика также будет описывать динамическую петлю гистерезиса. С повышением частоты динамическая петля перемагничивания становится более широкой и увеличивается значение ее динамической коэрцитивной силы H_c .

Следует отметить, что ферриты проявляют многие свойства ферримагнетиков, но относят их к ферромагнетикам. Это объясняется тем, что в оксидах (MnO , FeO , $\alpha-Fe_2O_3$ и др.) наблюдается сверхобменное (косвенное) взаимодействие между катионами через ионы O^{2-} . Магнитные моменты катионов расположены антипараллельно так, что они взаимно компенсируются и проявляют свойства антиферромагнетика.

В ферритах со структурой шпинели ионы располагаются в тетраэдрических пустотах (А-положение) и октаэдрических (В-поло-

жение). В нормальной шпинели некоторые ферриты становятся антиферромагнетиками ($ZnFe_2O_4$, $CdFe_2O_4$), но с решеткой обращенной шпинели. У них проявляется сверхобменное взаимодействие между ионами подрешеток А и В, и результирующий момент намагниченности μ_S будет равен

$$\mu_S = [\sum \text{магнитных моментов в положении В (M}^{2+} + \text{Fe}^{3+})] - [\sum \text{магнитных моментов в положении А (Fe}^{3+})].$$

В ферритах со структурой граната ионы располагаются кроме положений А и В еще и в положении С (додекаэдрических пустотах). При этом магнитный момент будет выражаться формулой

$$\mu_S = \mu_A - \mu_B - \mu_C. \quad (4.5.43)$$

Магнитные моменты, создаваемые магнитоактивными ионами, в разных подрешетках могут иметь различную зависимость от температуры, т. е. при одних температурах большей может оказаться намагниченность в одной, а при других температурах — в другой подрешетке. Температуры (называемые точкой компенсации Нелля), при которых может иметь место скомпенсированный антиферромагнетизм, приведены в табл. 4.11.

Намагниченность ферромагнетика при увеличении температуры уменьшается. При достижении некоторой температуры ферромагнитные свойства резко ухудшаются, и при критической температуре ТС, называемой температурой, или точкой Кюри, ферромагнетик превращается в парамагнетик.

Электрическая проводимость ферритов колеблется в широких пределах (от $2 \cdot 10^2$ для магнетита до $10-11 \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-1}$ — для магнезио-марганцевого феррита, феррограната иттрия). Она находится в прямой зависимости от концентрации Fe^{2+} в феррите. Увеличение температуры спекания с 1100 до 1350°C никель-цинкового феррита приводит к увеличению количества Fe^{2+} в десятки раз (с 0,007 до 1,65% по объему), удельное сопротивление уменьшается с $6,3 \cdot 10^2$ до $4,6 \cdot 10^{-2} \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-1}$. Закаленные ферриты обладают

Таблица 4.11

Магнитные свойства ферритов

Характеризующий элемент	Точка Кюри, К	Точка компенсации, К	Магнитный момент
Феррошпинели литий-хром	588	478	2,47
	353	310	0,1
Феррогранаты гадолиний диспрозий иттербий	564	290	28,8
	563	220	29,6
	546	—	0—0,3

меньшим сопротивлением, чем охлажденные медленно, что также связано с количеством образующихся ионов Fe^{2+} .

Диэлектрическая проницаемость ферритов в зависимости от состава находится в пределах от нескольких десятков единиц до 10^4 и более.

С повышением частоты f и в сверхвысокочастотном диапазоне она составляет 10—15. Тангенс угла диэлектрических потерь у них достигает значения 10^{-1} и более. Диэлектрические свойства ферритов в основном зависят от содержания Fe^{2+} . С его увеличением диэлектрическая проницаемость растет.

4.6. ХИМИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ КЕРАМИКИ

Химической (коррозионной) стойкостью называют способность керамических материалов противостоять разрушающему действию агрессивных сред.

Коррозию керамики могут ускорять химические реакции, смачивание поверхности, растворение и пропитка пор, объемные изменения в керамике.

При коррозии обычно происходит взаимная диффузия ионов (атомов) керамики и агрессивной среды. Диффузия может и не сопровождаться разрушением керамического изделия, но свойства могут измениться настолько, что его дальнейшая эксплуатация в данной конструкции станет невозможной.

Химическая стойкость определяется свойствами корродиента, химическим составом и микроструктурой керамики, а также условиями процесса коррозии, особенно происходящими на границе керамики с агрессивной средой.

Агрессивные вещества, действующие на керамику, часто представлены жидкостями (растворы кислот, оснований, солей; расплавы солей, стекол, шлаков, металлов). Особенно большое значение для огнеупоров имеет шлакоустойчивость. Основная доля потерь в металлургических агрегатах приходится на разрушение огнеупоров жидкими шлаками. Коррозия жидкими агрессивными средами имеет место также в химических реакторах, в доменных, мартеновских, стекловаренных печах, в конвертерах, установках для непрерывной разливки стали и т. д.

Корродиентами для керамических материалов могут быть также различные газы, в том числе ионизированные (плазма): пары воды, продукты сгорания топлива (CO , CO_2), SO_2 , HCl , пары летучих оксидов и солей и др. Бескислородная керамика и керметы могут, кроме того, окисляться. Коррозия газообразными агрессивными средами происходит в химических реакторах, металлургических и стекловаренных печах, рекуператорах, в каналах МГД-генераторов, в керамических двигателях и т. д.