

К. ф.-м. н. М. В. ДМИТРИЕВ

Дата поступления в редакцию
10.07 1998 г.

Украина, г. Одесса, Науч.-исследов. технологич. ин-т «Темп»

Оппонент к. т. н. Л. И. ПАНОВ

СТЕКЛОКЕРАМИКА С ПРОДУКТОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СТЕКЛА И НАПОЛНИТЕЛЯ: ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ

Рассчитана диэлектрическая проницаемость компонентов по величине измеренной диэлектрической проницаемости стеклокерамики различного состава.

The components dielectric permittivity in magnitude of measured dielectric permittivity of different composition glass ceramics has been calculated.

В работах [1–3 и др.] приведены методики расчета параметров стеклокерамического композиционного материала (СКМ). Было показано, что для расчета параметров СКМ пригодной является лишь формула Лихтенеккера и Ротера [2]. Однако простая подстановка в это уравнение параметров исходных компонентов без учета влияния на них условий получения СКМ дает результаты, существенно отличающиеся от экспериментальных данных.

В данной работе предлагается способ количественного определения диэлектрической проницаемости компонентов, сформированных в синтезированной композиционной стеклокерамике. Рассматривается СКМ на основе стекла, наполнителя и материала, кристаллизующегося при их частичном взаимодействии, содержащий по одному из этих компонентов, при разной доле пор и компонентов. Также проводится анализ влияния составляющих на диэлектрическую проницаемость СКМ.

Образцы для исследований готовились в виде таблеток по методике, описанной в работе [2].

Результаты эксперимента. Диэлектрическая проницаемость исследуемого трехкомпонентного пористого СКМ ($\epsilon_{3п}$) определялась согласно ОСТ 110303–86 по величине электрической емкости, измеренной с помощью прибора Е7-12 на частоте 1 МГц с учетом размеров образцов. Эти данные

приведены в **таблице** в зависимости от массовой доли стекла m_c , закладываемой при изготовлении образцов (доля наполнителя m_n равна $1-m_c$). Максимального значения $\epsilon_{3п}$ достигает при $m_c=0,5$. При таком составе величина линейной усадки Δl_0 также максимальна и ей соответствует отсутствие пор в изучаемом СКМ (см. [2, табл. 2]).

Наблюдаемое поведение величины диэлектрической проницаемости СКМ согласуется с зависимостями электросопротивления [2] и диэлектрических потерь [3] от содержания стекла. Оно объясняется ростом доли пор, механизмы образования которых объяснены в [2].

Результаты расчетов. В соответствии с [4] диэлектрическая проницаемость 3-компонентного пористого композита ($\epsilon_{3п}$) определяется выражением

$$\ln \epsilon_{3п} = y_{c3п} \ln \epsilon_{oc} + y_{n3п} \ln \epsilon_n + y_{ф} \ln \epsilon_{ф} + y_{п} \ln \epsilon_{п}, \quad (1)$$

где y – объемная доля (в индексах с – стекло, н – наполнитель, ф – новая фаза, п – поры);

$\epsilon_n, \epsilon_{ф}$ – диэлектрическая проницаемость наполнителя и новой фазы;

$\epsilon_{oc}, \epsilon_{п}$ – эффективная диэлектрическая проницаемость остаточного стекла и пор.

Величина ϵ_{oc} отражает диэлектрическую проницаемость стекла, оставшегося после ухода из него части окислов на формирование α -цельзиана.

Величина $\epsilon_{п}$ определяется диэлектрической проницаемостью газового наполнения и влиянием границ «газ – стекло», «газ – стекло+наполнитель» и «газ – наполнитель», образующихся в зависимости от соотношения «стекло:наполнитель».

Объемные доли составляющих определены в [2]. Известна также величина диэлектрической проницаемости оксида алюминия – 11 [1]. Для остальных компонентов ее нужно определить. Формулы для такого расчета в литературных источниках отсутствуют.

Диэлектрическая проницаемость СКМ и его компонентов

m_c	$\epsilon_{3п}$	ϵ_n [1]	$\epsilon_{ф}$	ϵ_{oc}	$\epsilon_{п}$	ϵ_2	$\epsilon_{2п}$	$\epsilon_{2п}/\epsilon_{3п}$	$y_{c3п}/y_{c2п}$	$y_{фe}$
0,40	5,643	11	6,72	8,38	0,88	9,90	5,72	1,0136	0,879	0,047
0,42	6,081	”	”	”	0,90	9,85	6,18	1,0163	0,871	0,055
0,45	8,121	”	”	”	1,00	9,77	8,27	1,0183	0,878	0,065
0,50	9,349	”	”	”	—	9,64	9,64	1,0311	0,831	0,107
0,55	7,554	”	”	”	1,05	9,51	7,75	1,0259	0,860	0,088
0,60	4,980	”	”	”	1,05	9,38	5,10	1,0241	0,858	0,079

Для проведения расчетов допустим, что диэлектрическая проницаемость наполнителя и α -цельзиана не зависит от соотношения «стекло:наполнитель». Кроме того, предположим, что в области достаточно большого содержания стекла ($m_c > 0,5$), когда оно образует сплошную объемную матрицу, также постоянны величины ϵ_{oc} , $\epsilon_{п}$ и состав остаточного стекла. Для этой области составов поры окружены только стеклом, поскольку его объемная доля велика, и газовое наполнение пор одинаково.

Мера изменения состава стекла из-за образования α -цельзиана определяется отношением объемных долей остаточного и исходного стекла $y_{c3п} / y_{c2п}$ ($y_{c2п}$ — объемная доля стекла в двухкомпонентном — без α -цельзиана — пористом СКМ; рассчитана в работе [3]). Это отношение для $m_c = 0,55$ и $m_c = 0,60$ отличается на $\sim 0,2\%$ (см. таблицу), а для диапазона составов $0,4 \dots 0,6$ его величина практически не изменяется и равна $0,863 \pm 0,013$.

Учитывая это и слабую зависимость диэлектрической проницаемости стекла от его состава, можно считать, что величина ϵ_{oc} является практически одинаковой для всех исследуемых составов СКМ.

В связи с изложенным, согласно (1) для СКМ с $m_c = 0,50$, $m_c = 0,55$ и $m_c = 0,60$ (составы 1, 2, 3), запишем систему уравнений с тремя неизвестными (ϵ_{oc} , $\epsilon_{ф}$ и $\epsilon_{п}$):

$$\begin{cases} \ln \epsilon_{3п1} = y_{c3п1} \ln \epsilon_{oc} + y_{н3п1} \ln \epsilon_{п} + y_{ф1} \ln \epsilon_{ф}; & (2) \\ \ln \epsilon_{3п2} = y_{c3п2} \ln \epsilon_{oc} + y_{н3п2} \ln \epsilon_{п} + y_{ф2} \ln \epsilon_{ф} + y_{п2} \ln \epsilon_{п}; & (3) \\ \ln \epsilon_{3п3} = y_{c3п3} \ln \epsilon_{oc} + y_{н3п3} \ln \epsilon_{п} + y_{ф3} \ln \epsilon_{ф} + y_{п3} \ln \epsilon_{п}, & (4) \end{cases}$$

где индексы 1, 2 и 3 соответствуют составам 1, 2 и 3.

Из уравнений (3) и (4) следует, что при $i=2, 3$

$$\ln \epsilon_{п} = (\ln \epsilon_{3пi} - y_{c3пi} \ln \epsilon_{oc} - y_{н3пi} \ln \epsilon_{п} - y_{фi} \ln \epsilon_{ф}) / y_{пi}. \quad (5)$$

Так как $\epsilon_{п}$ для составов 2 и 3 одинаково, получим для диэлектрической проницаемости α -цельзиана:

$$\begin{aligned} \ln \epsilon_{ф} &= \left[\frac{y_{п2}}{y_{п3}} \ln \epsilon_{3п3} - \ln \epsilon_{3п2} + \ln \epsilon_{oc} \left(y_{c3п2} - \frac{y_{п2}}{y_{п3}} y_{c3п3} \right) \right] + \\ &+ \ln \epsilon_{п} \left(y_{н3п2} - \frac{y_{п2}}{y_{п3}} y_{н3п3} \right) \Big/ \left[\frac{y_{п2}}{y_{п3}} y_{ф3} - y_{ф2} \right]. \quad (6) \end{aligned}$$

Подставим сюда выражение для диэлектрической проницаемости остаточного стекла, полученное из (2):

$$\ln \epsilon_{oc} = (\ln \epsilon_{3п1} - y_{н3п1} \ln \epsilon_{п} - y_{ф1} \ln \epsilon_{ф}) / y_{c3п1}. \quad (7)$$

Тогда получим, что

$$\begin{aligned} \ln \epsilon_{ф} &= \left[\frac{y_{п2}}{y_{п3}} \ln \epsilon_{3п3} - \ln \epsilon_{3п2} + \ln \epsilon_{п} \left(y_{н3п2} - \frac{y_{п2}}{y_{п3}} y_{н3п3} \right) \right] + \\ &+ M (\ln \epsilon_{3п1} - y_{н3п1} \ln \epsilon_{п}) / [KL], \quad (8) \end{aligned}$$

где для упрощения введены обозначения:

$$L = \frac{y_{п2}}{y_{п3}} y_{ф3} - y_{ф2}; \quad (9) \quad M = \frac{y_{c3п2}}{y_{c3п1}} - \frac{y_{п2}}{y_{п3}} \frac{y_{c3п3}}{y_{c3п1}}; \quad (10)$$

$$K = 1 + \frac{y_{ф1} \left(\frac{y_{c3п2}}{y_{c3п1}} - \frac{y_{п2}}{y_{п3}} \frac{y_{c3п3}}{y_{c3п1}} \right)}{L} = 1 + y_{ф1} \frac{M}{L}. \quad (11)$$

В результате расчета получено: $L = -0,06267$, $M = 0,7353$, $K = -0,2554$.

Теперь можем определить величину диэлектрической проницаемости α -цельзиана. Она составила 6,72, что соответствует диапазону диэлектрической проницаемости 6,5...7 для цельзиановой керамики, синтезируемой при температуре до 1400°C [5, с. 182].

Теперь по формуле (7) можем определить диэлектрическую проницаемость остаточного стекла ϵ_{oc} для состава 1 ($m_c = 0,5$) и получим $\epsilon_{oc} = 8,38$.

Для проверки предположения о независимости величины ϵ_{oc} от соотношения «стекло:наполнитель» определим ее значения при $m_c = 0,55$ и $m_c = 0,60$.

Из (5), исключая $\epsilon_{п}$, получим выражение, справедливое для этих двух составов:

$$\begin{aligned} \ln \epsilon_{oc} &= \left[\ln \epsilon_{3п3} - \frac{y_{п3}}{y_{п2}} \ln \epsilon_{3п2} + \ln \epsilon_{п} \left(\frac{y_{п3}}{y_{п2}} y_{н3п2} - y_{н3п3} \right) \right] + \\ &+ \ln \epsilon_{ф} \left(\frac{y_{п3}}{y_{п2}} y_{ф2} - y_{ф3} \right) \Big/ \left[y_{c3п3} - \frac{y_{п3}}{y_{п2}} y_{c3п2} \right]. \quad (12) \end{aligned}$$

В результате расчета также получим $\epsilon_{oc} = 8,38$, что подтверждает правильность сделанного предположения.

Найденные величины $\epsilon_{ф}$ и ϵ_{oc} позволяют оценить эффективную величину диэлектрической проницаемости пор в СКМ.

Теперь по формуле (5) для составов 1 и 2 можем рассчитать диэлектрическую проницаемость пор. Как и предполагалось, она одинакова и равна 1,05. Это значение выше диэлектрической проницаемости газового наполнения пор, которая более близка к единице. (По-видимому, различие обусловлено влиянием границы «газ — стекло».)

Аналогичный расчет $\epsilon_{п}$ можем провести для составов $m_c = 0,40$; $0,42$; $0,45$.

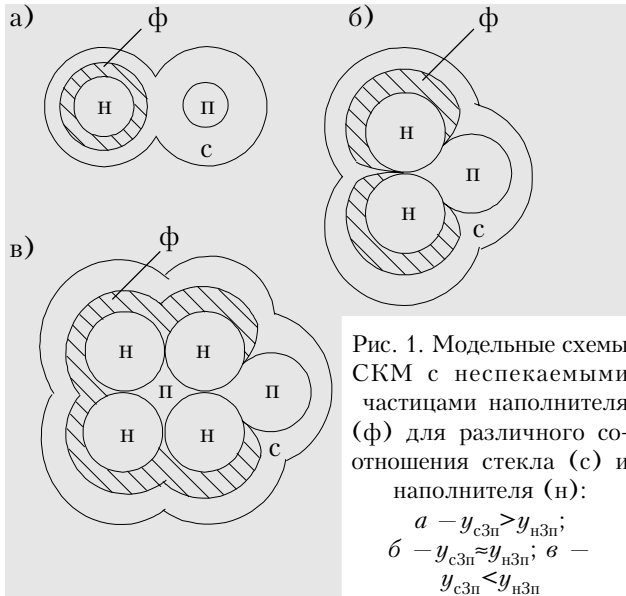
Наблюдаемое снижение $\epsilon_{п}$ при уменьшении доли стекла (см. таблицу) можно объяснить, рассматривая **рис. 1**. При достаточно большом m_c , когда $y_{c3п} > y_{н3п}$, окружением пор является только стекло (рис. 1, а). При сопоставимых долях стекла и наполнителя, когда $y_{c3п} \approx y_{н3п}$, поры соприкасаются и со стеклом, и с наполнителем (рис. 1, б). При преобладании доли наполнителя над долей стекла ($y_{н3п} > y_{c3п}$) в СКМ есть поры, окруженные только неспекаемыми частицами наполнителя, и поры, окруженные стеклом и наполнителем (рис. 1, в). Заметим, что свойства неспекенных частиц оксида алюминия, средний размер которых порядка 1 мкм, отличаются от объема материала из-за влияния приповерхностного нарушенного слоя, толщина которого соизмерима с размером частиц.

В общем случае эффективную диэлектрическую проницаемость пор в составе СКМ можно выразить уравнением Лихтенекера и Ротера:

$$\ln \epsilon_{п} = \sum_{i=1}^n y_{пi} \ln \epsilon_{пi} = y_{пс} \ln \epsilon_{пс} + y_{псн} \ln \epsilon_{псн} + y_{пн} \ln \epsilon_{пн}. \quad (13)$$

Здесь $y_{пс}$, $y_{пн}$, $y_{псн}$ — объемная доля пор, окруженных только стеклом, только наполнителем и стеклом с наполнителем, соответственно, а $\epsilon_{пс}$, $\epsilon_{пн}$, $\epsilon_{псн}$ — их диэлектрическая проницаемость.

Уменьшение $\epsilon_{п}$ при снижении m_c , по-видимому, можно объяснить тем, что $\epsilon_{пс} > \epsilon_{псн} > \epsilon_{пн}$. Это согласуется с ростом диэлектрических потерь в порах при уменьшении содержания стекла [3].



Для оценки вклада компонентов в диэлектрическую проницаемость СКМ определим диэлектрическую проницаемость такого же материала, но без новой фазы, при наличии пор ($\epsilon_{2п}$) и при их отсутствии (ϵ_2).

В соответствии с уравнением Лихтенекера и Ротера в СКМ без пор на основе только остаточного стекла и наполнителя диэлектрическая проницаемость определяется выражением

$$\ln \epsilon_2 = y_{с2} \ln \epsilon_{ос} + y_{н2} \ln \epsilon_n, \quad (14)$$

где $y_{с2}$, $y_{н2}$ — объемные доли стекла и наполнителя двухкомпонентного беспористого СКМ, соответственно; рассчитаны в работе [2].

Для пористого двухкомпонентного материала

$$\ln \epsilon_{2п} = (1 - y_n) \ln \epsilon_2 + y_n \ln \epsilon_n. \quad (15)$$

Результаты расчета приведены в таблице.

Обсуждение результатов. Рассчитанные параметры позволяют оценить вклад составляющих в диэлектрическую проницаемость СКМ.

Из сравниваемых параметров, как видно из таблицы, ϵ_2 принимает наибольшие значения. Его уменьшение при увеличении доли стекла обусловлено тем, что $\epsilon_{ос} < \epsilon_n$.

Из сопоставления величин $\epsilon_{2п}$ и $\epsilon_{3п}$ видно, что поры существенно снижают диэлектрическую проницаемость СКМ, что связано с их низкой диэлектрической проницаемостью.

Сравнивая величины $\epsilon_{2п}$ и $\epsilon_{3п}$ можно увидеть, что замена части стекла и наполнителя на α -цельзиан приводит к снижению диэлектрической проницаемости СКМ. Это обусловлено тем, что $\epsilon_{ф} < \epsilon_{ос}$ и $\epsilon_{ф} < \epsilon_n$.

Степень изменения диэлектрической проницаемости СКМ из-за образования α -цельзиана отражает отношение $\epsilon_{2п} / \epsilon_{3п}$, зависимость которого от массового содержания стекла идентична зависимости $y_{ф}$ (m_c).

По аналогии с формулами для $y_{ф}$, полученными в [2, 3], для нашего случая запишем:

$$y_{ф\epsilon} = \frac{\ln \frac{\epsilon_{3п}}{\epsilon_{2п}}}{\ln \epsilon_{ф} - k \ln \epsilon_n - (1 - k) \ln \epsilon_{ос}}, \quad (16)$$

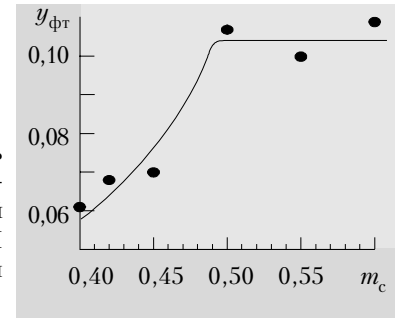


Рис. 2. Зависимость объемной доли α -цельзиана в твердой составляющей СКМ от массовой доли стекла

где k — объемная доля наполнителя в составе новой фазы; $k = 0,238$ [2].

При отсутствии пор числитель формулы следует заменить на $\ln(\epsilon_3 / \epsilon_2)$.

Полученные значения объемной доли α -цельзиана приведены в таблице. Они практически совпадают со значениями $y_{ф}$, рассчитанными в [2].

Рассмотрим влияние объемной доли стекла на $y_{ф}$. Для этого определим объемную долю α -цельзиана в твердой составляющей СКМ $y_{фг}$ по формуле

$$y_{фг} = y_{ф} / (1 - y_n). \quad (17)$$

Результаты расчета $y_{фг}$ представлены на рис. 2. Здесь видно, что объемная доля α -цельзиана в твердой составляющей СКМ практически не зависит от величины массовой доли стекла в области составов $m_c \geq 0,5$. По-видимому, это связано с компенсирующим действием роста толщины стекла вокруг частиц наполнителя и уменьшением количества последних: рост толщины стекла способствует увеличению $y_{фг}$, а уменьшение количества наполнителя — снижению ее за счет уменьшения суммарной площади прослоек α -цельзиана. При снижении доли стекла в области $m_c < 0,5$ наблюдается спад $y_{фг}$ (примерно вдвое в диапазоне 0,5...0,4) из-за недостатка стекла для обволакивания всех частиц наполнителя, т. к. доля $y_{с3п}$ уменьшается.

Таким образом, предложены способы определения диэлектрической проницаемости компонентов и проведен анализ их влияния на диэлектрическую проницаемость СКМ.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Дмитриев М. В. Влияние концентрации компонентов и пор на диэлектрическую проницаемость стеклокерамики // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. — 1997. — № 4. — С. 34–38.
2. Дмитриев М. В. Стеклокерамика с продуктом взаимодействия стекла и наполнителя: электросопротивление // Там же. — 1998. — № 3–4. — С. 56–61.
3. Дмитриев М. В. Стеклокерамика с продуктом взаимодействия стекла и наполнителя: диэлектрические потери // Там же. — 1999. — № 2–3. — С. 44–48.
4. Lichtenecker K., Rother K. Die herleitung des logarithmischen mischungsgesetzes des allgemeinen prinzipien der stationaren stromung // Physikalische Zeitschrift. — 1931. — Bd 32, N 6. — S. 255–267.
5. Балкевич В. Л. Техническая керамика. — М. : Стройиздат, 1984.