

Физико-математические науки

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ
ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ КЕРАМИК ИЗ
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ КЫРГЫЗСКОЙ
РЕСПУБЛИКИБоркоев Б.М., Жердев А.М., Салиева К.Т.,
Кыдыралиева А.К.Кыргызско-Турецкий университет «Манас», Бишкек,
e-mail: bakutb2008@rambler.ru

Электропроводность сложных керамических материалов обычно складывается из электропроводности нескольких имеющих фаз. Сюда относятся поры (с низкой проводимостью), стекловидная фаза (имеющая заметную электропроводность при высоких температурах) и кристаллы изоляторов (с низкой проводимостью).

Электропроводность керамических материалов определяется, в первую очередь, электропроводностью стеклообразной прослойки [1-2, 4]. Электропроводность многих диэлектрических кристаллов (слода, кварц, муллит, алюминоксид – Al_2O_3), мала. Поэтому керамический материал может обладать значительной электропроводностью, главным образом, за счет аморфной фазы. Следовательно, те практические выводы, которые были сделаны для стекол, можно с успехом применить к керамическим материалам. Керамический материал, содержащий большое количество аморфной фазы с щелочными оксидами (например, фарфор), должен обладать значительной электропроводностью; наоборот, керамический ма-

териал, содержащий малое количество аморфной фазы – мелкокристаллический – должен обладать малой электропроводностью. Введением оксидов двухвалентных металлов (например, BaO , CaO) можно понизить электропроводность керамического материала, содержащего щелочные оксиды.

Керамики имеют различное содержание оксидов натрия, калия, кальция и магния, однако суммарное содержание в них оксидов одновалентных металлов не превышает 5%, такая же предельная концентрация и двухвалентных оксидов. Можно полагать, что при таких содержаниях заметно первые – не разрыхляют, а вторые – не уплотняют структуру аморфной фазы керамики [1-4]. Следовательно, можно ожидать, что концентрация носителей заряда в керамике будет пропорциональна содержанию в ней оксида натрия.

Проведенные нами эксперименты имели целью выяснить, как влияет материальный состав (тип используемой глины и плавней) керамики и содержание в них оксидов металлов на энергию активации электропроводности. Эта информация необходима для оценки электроизоляционных свойств керамики из местных компонентов и выбора составов для изготовления подвергающихся нагреву изделий.

Для экспериментов по определению электропроводности на переменном токе использовали образцы масс М7 (пегматитом), М3 (с полевым шпатом) и М23 (на основе фарфорового камня).

Материальный состав изученных масс приведен в табл. 1.

Таблица 1

Материальный состав керамических масс для изучения температурной зависимости электропроводности

Компоненты	Состав массы, в масс. %		
	М7	М3	М23
Глина Кара-Киче	50	60	45
Глина Ново-Райская	5	5	10
Пегматит	35		
Полевой шпат		15	
Фарфоровый камень ТП-5			37
Волластонит			5
Шамот		10	
Бой фарфора	10	10	
Стекло			3+2% ZnO
Температура обжига, °С	1140, 2ч.	1130, 2ч.	1120, 2ч.

Масса М7 (использовавшаяся ранее в производстве) с пегматитом содержала, по сравнению с массой М3 с более высоким отношением K_2O/Na_2O , повышенное количество оксида натрия. В массе М23 с фарфоровым камнем и волластонитом обнаружена дополнительная кристаллизация стеклофазы при обжиге при 900 °С, представляло интерес выяснить, как кристаллизация связки отразится на электропроводности керамики. Для повышения связности к порошкам фарфоровым камнем добавлялось 10% высокопластичной Ново-Райской глины и клей ПВА в качестве выгорающей временной технологической связки.

Подготовка образцов и техника проведения эксперимента. Из всех масс методом прессования готовились стандартные образцы (по 3-5 шт.) для определения удельного сопротивления. Обжиг образцов проводился в лабораторной муфельной печи при температурах, обеспечивающих их полное спекание (водопоглощение не более 0,2%). После об-

жига торцевые поверхности образцов шлифовались, и центральная часть их покрывалась слоем серебра для формирования контактных. Металлизированный слой закреплялся на керамике путем вжигания при температуре 850 °С с выдержкой 2 ч.

Для удаления сорбированной влаги образцы прогревались при температуре 150 °С, 2 ч. и теплыми помещались в установку. Нагрев печи производился с изотермическими выдержками через 20-50 °С до уменьшения разницы температур муфеля печи и центральной части образца не более 3 °С. Время достижения такого температурного равновесия колебалось от 30 (в интервале 40-200 °С) до 10-15 минут (при более высоких температурах). Температура внутри муфеля и в центре образца измерялась отдельными термометрами в комплекте с цифровыми приборами с точностью до 1 °С.

Установка для измерения электропроводности керамики. В проведенных исследованиях температурной зависимости электропроводности использо-

валась специально изготовленная печь, позволяющая нагревать керамические образцы, изготовленные согласно ГОСТ 24409-80, в интервале температур 20...800 °С. Измерения проводились на постоянном токе, сила тока через образец определялась по показаниям цифрового прибора В7-21.

Установка для измерения электропроводности керамик на переменном токе. Для реализации этого метода был разработан и изготовлен генератор низких частот. Эффекты, связанные с электролизом керамики, могут быть устранены лишь при равенстве за период колебания зарядов, протекающих через образец в прямом и обратном направлениях. Для этого необходима строго одинаковая длительность действия прямого и обратного напряжений одной амплитуды.

Был выбран вариант – длительность действия на образец одной полярности напряжения 11-12 с, регистрация силы протекающего через образец тока производилась через 8-10 с после смены полярности.

Величина прикладываемой к образцу разности потенциалов выбрана равной 30 В. Выбор такого напряжения, с одной стороны, затруднял измерение очень малых токов через образец при низких температурах, но ограничивал, с другой стороны, силу тока (<15 мА) при высоких температурах.

Для повышения надежности контактов между прижимными электродами (нержавеющая сталь) и металлизированными участками на поверхности керамики, на металлизацию наклеивались (токопроводящим клеем на основе коллоидного серебра) отрезки тонкой серебряной проволоки.

Измерения электропроводности керамик. Отсчеты силы протекающего при данной температуре через образец тока проводился как при прямой, так и обратной разности приложенных к образцу потенциалов. Средние абсолютных значений силы тока I через образец за период использовались для расчета его электрического сопротивления R

$$R = U/I,$$

где U приложенная к образцу разность потенциалов, удельного сопротивления $\rho = (R\pi d^2)/4h$ (Ом·см), где d – диаметр контактных площадок (см), h – толщина образца (см), и удельной электропроводности $\sigma = 1/\rho$.

Как и другие, термически активируемые процессы, удельное сопротивление ρ и проводимость σ стекол и керамик связаны с энергией активации экспоненциальной зависимостью: $\sigma = 1/\rho = \sigma_0 \cdot \exp(-Q/2RT)$, если энергия Q измеряется в Дж/моль (для молекул типа Na_2O , содержащей два иона натрия) [1]. Часто эту энергию относят к одному иону и измеряют в электрон-вольтах, тогда $\sigma = 1/\rho = \sigma_0 \cdot \exp(-E_a/kT)$, где k – постоянная Больцмана ($0,8617 \cdot 10^{-4}$ эВ/К). Логарифмируя последнее равенство, получим линейное уравнение

$$\ln \sigma = (-E_a/kT) + \ln \sigma_0.$$

Логарифм сопротивления ρ также обратно пропорционален абсолютной температуре T $\ln \rho = (A/kT) + C$, где A и C – постоянные (закон Раша – Хинриксена [5]).

Фактически, из экспериментальной зависимости электропроводности как функции обратной абсолютной температуры рассчитываем некоторую эффективную энергию активации E_a , которая даже для твердых стекол имеет сложный смысл.

Обработка результатов экспериментов проводилась с использованием электронных таблиц Excel.

Если по экспериментальным данным построить зависимость $\ln \sigma$ ($\sigma = 1/\rho$) от $1/kT$ (k – постоянная Больцмана ($0,8617 \cdot 10^{-4}$ эВ/К)), то угловой коэффициент аппроксимирующей прямой $|k|$ равен E_a , в электрон-вольтах (энергия активации, по определению, величина положительная).

Значения E_a по результатам измерений температурной зависимости электропроводности на постоянном токе и переменном токе низкой частоты приведены в табл. 2.

Сопоставление данных температурной зависимости электропроводности образцов массы М7 и М3 при измерениях на постоянном токе и на переменном токе низкой частоты показывает:

– при измерениях на постоянном токе отчетливо выделяются две области зависимости $\ln \sigma$ от $1/kT$, с заметно различающимися углами наклона аппроксимирующих прямых, и соответственно, значениями E_a – низкотемпературная (до 300-400 °С) и высокотемпературная (с более низкими значениями E_a). Для большинства изученных в керамик в высокотемпературную область происходит, когда плотность тока через образец превышает 10 мкА/см².

При измерениях на переменном токе низкой частоты во всем диапазоне температур зависимость $\ln \sigma$ от $1/kT$ достаточно хорошо (с коэффициентом определенности R^2 выше 0,999) аппроксимируется одной прямой. Изменения E_a в пределах изученного температурного диапазона не наблюдается.

– для масс М7 и М3 значения E_a по измерениям на переменном токе, и на постоянном в низкотемпературной области, достаточно близки (табл. 2).

В то же время данные по энергии активации E_a , полученные на переменном токе для массы М23 ($0,88$ эВ), заметно ниже, чем на постоянном токе (1,0 эВ).

Следует отметить, что по данным табл. 2, воспроизводимость повторных определений энергий активации проводимости на переменном токе существенно выше, чем на постоянном токе.

Таблица 2

Значения E_a по результатам измерений температурной зависимости электропроводности на постоянном токе и переменном токе низкой частоты

Масса, № измерения	Постоянный ток			Переменный ток		
	температура °С	R^2	E_a , эВ	E_a , эВ	R^2	температура °С
М7-1	100-290	0,999	0,81	0,7702	0,9992	100-600
М7-2	100-460	0,999	0,7833	0,7621	0,9994	105-600
М3-1	80-300	0,9989	0,8435	0,8412	0,9991	103-600
М3-2	90-440	0,9957	0,8232	0,8338	0,9996	98-600
М3-3				0,8377	0,9992	93-600
М23-1	125-600	0,9996	1,01	0,9041	0,999	150-600
М23-2	120-540	0,9992	1,044	0,8823	0,9992	180-600
М23-3				0,8886	0,9997	110-650
М23-4				0,8866	0,9996	110-650

Из данных табл. 2 так же следует, что энергия активации носителей заряда в массе М3 с полевым шпатом (0.835 эВ) заметно выше, чем в массе М7 с пегматитом (0,79 эВ).

Таким образом, на основе проведенных исследований можно отметить следующее:

1. Энергия активации электропроводности в керамиках из местных компонентов (глина Кара-Киче, полевой шпат) несколько ниже, чем в типовом электрофарфоре.

2. Высокие значения энергии активации имеют керамики с фарфоровым камнем и добавками волластонита. Подобные массы можно рекомендовать для производства электроизоляционных изделий, предназначенных для работы при повышенных температурах (200-400 °С).

Список литературы

1. Кингери У.Д. Введение в керамику. – М.: Стройиздат, 1967. 498 с.
2. Августинник А.И. Керамика. – Л.: Стройиздат, 1975. 592 с.
3. Немилев С.В. Оптическое материаловедение: Оптические стекла. Курс лекций. – СПб: СПбГУ ИТМО, 2011. – 175 с.
4. Сканиви Г.И. Физика диэлектриков. Область слабых полей. Часть 1. – М.: ГТТИ, 1949. – 500 с.
5. Зальманг Г. Физико-химические основы керамики. – М.: Госстройиздат, 1959. – 396 с.

К НОВЫМ ОСНОВАМ ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ

Брусин С.Д., Брусин Л.Д.

e-mail: leobrusin@mail.ru

Книга авторов – лауреатов Международного научного фонда по фундаментальным исследованиям включает 3 раздела.

В разделе I проанализировано развитие фундаментальной науки и показано, что современное атомистическое учение с основой на постулате Демокрита (все в мире состоит из частиц и пустоты), привело науку к внедрению неверных гипотез и теорий, опирающихся на некорректно объяснимые эксперименты. Это, прежде всего, несостоятельность молекулярно-кинетической теории теплоты, невозможность поиска первоматерии в виде частицы, в том числе бозона Хиггса на БАК; ошибки в теории Большого

взрыва и расширения Вселенной, недостаточность понимания природы света; приведшего к дуализму в науке, отсутствие понимания природы магнетизма, базирующегося лишь на экспериментальных данных и, наконец, предложенное А. Эйнштейном решение кризиса теоретической физики, возникшего в конце 19 века, с помощью теории относительности.

В разделе II обосновывается необходимость перехода науки на новые основы, базирующиеся на постулате Аристотеля (в мире нет ни малейшего объема пустоты и все пространство между мельчайшими частицами заполнено материальной средой). Правильное название этой среды – эфир, который не имеет дискретных образований, принадлежит всем телам и частицам, и плотность его по мере удаления от них непрерывно убывает в соответствие с силами гравитации, определяемые законом Ньютона. При этом на основании раскрытых свойств эфира доказываются: 1) эфирная теория теплоты; 2) эфирная теория давления в газах; 3) эфирная теория магнетизма.

В раздел III включены следующие работы: 1. Раскрытие сущности опытов, объясняемых теорией относительности. 2. Что же такое свет. 3. Ошибка Эдвина Хабла. 4. Раскрытие тайны темной материи. 5. Непланетарная модель атома, вещество и антивещество. 6. Природа ядерных сил. 7. О природе электрона и позитрона; аннигиляция веществ. 8. Теоретические основы тепловой энергии. 9. Идеальные газы с позиций новых основ естествознания. 10. Теоретические доказательства законов термодинамики. 11. Вопросы магнетизма на новой основе естествознания. 12. К вопросу о физических основах гомеопатии. 13. Решение других научных проблем.

Кроме этого дается решение двух важнейших научно-технических задач:

1. Показана сущность процессов в большом адронном коллайдере и бесполезность получение на нем поставленных целей.

2. Раскрыта причина аварии на Саяно-Шушенской ГЭС.

Переход на новые основы естествознания даст новый успех прикладных решений.