

Выпадение разных форм алюмосиликата лития сопровождается возникновением соответствующих для каждой разновидности экзотермических эффектов на термограммах исходных стекол.

В качестве сопутствующих фаз формируются незначительные количества ганита и рутила, которые образуются после завершения структурно-фазовых переходов в алюмосиликатах лития и вносят заметные коррективы в свойства стекол.

Л и т е р а т у р а

1. Алексеев А.Г. и др. Катализируемая регулируемая кристаллизация стекол литиевоалюмосиликатной системы, ч. 1. Л.-М., 1964.
2. Варгин В.В. и др. Катализируемая регулируемая кристаллизация стекол литиевоалюмосиликатной системы, ч. II. Л., 1971.
3. Торопов В.А., Барзаковский В.П. Высокотемпературная химия силикатных и других окисных систем. М., 1963.
4. Информационные сообщения. Расчет свойств силикатных стекол, М., 1956. 3 - 4.
5. Roy R., Roy D.M., Osborn E.F. - Amer. Ceram. Soc., 1950, 33, 152.
6. Heinglein E. - Fortschr. Miner., 1956, 34, 40.
7. Barren R.M., White E.A. - Chem. Soc., 1951, N5, 1267.

Л.М. Силич, В.И. Русак

ИЗМЕНЕНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{BaO}$ В ПРОЦЕССЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Установление влияния степени закристаллизованности на изменение диэлектрических свойств проводилось на образцах стекол

1 ($\frac{\text{BaO}}{\text{MgO}} = \frac{1}{6}$) и 2 ($\frac{\text{BaO}}{\text{MgO}} = \frac{1}{1}$), прошедших следующие температуры кристаллизации: на первой ступени 700, 730, 760, 790, 820, 850°C - 4 ч; на второй ступени 1100, 1150°C - 1 ч.

Исследования производились в диапазоне частот $10^6 - 10^8$; 10^{10} Гц на куметре "Тесла" типа ВМ-271.

Тангенс угла диэлектрических потерь и диэлектрическая проницаемость рассчитывались по формулам:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{Q_2 - Q_1 / C + 1,3/b}{Q_2 \cdot Q_1} \cdot \frac{1}{\frac{17,36}{d_2} - \frac{17,36}{d_1} / 1 - 0,04 D^2};$$

$$\varepsilon = 1 + \frac{25}{D^2} / \frac{d_1}{d_2} - 1/,$$

где Q_2, Q_1 - добротности контуров с образцом и без него; C - резонансная емкость; D - диаметр образца, см²; d_1 - толщина образца, см; d_2 - расстояние между обкладками воздушного конденсатора прирезонансной емкости, см; b - коэффициент, зависящий от частоты и емкости.

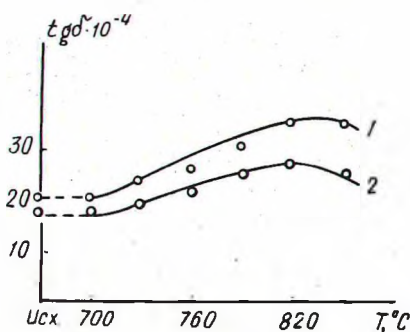


Рис. 1. Изменение тангенса угла диэлектрических потерь в зависимости от температуры одноступенчатой низко-температурной термообработки стекол 1 и 2 при частоте 10^6 Гц.

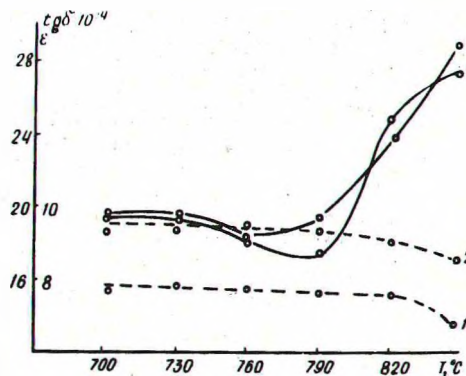


Рис. 2. Изменение $\operatorname{tg} \delta$ и ε закристаллизованного стекла 1 (1, 1') и 2 (2, 2') при частоте 10^6 Гц в зависимости от температуры кристаллизации: 1, 2 - $\operatorname{tg} \delta$; 1', 2' - ε .

Результаты исследования зависимости тангенса угла диэлектрических потерь исходных и закристаллизованных по различным режимам стекол представлены на рис. 1-4.

Кривые изменения температуры термообработки (рис. 1) показывают незначительные изменения тангенса угла диэлектрических потерь. Исходные стекла 1 и 2 при частоте 10^6 Гц имеют $\operatorname{tg} \delta = 18-20 \cdot 10^{-4}$. С повышением температуры термообработки до $820^\circ\text{C} - 4$ ч у стекла 1 тангенс угла диэлектрических потерь возрастает до 35, а у стекла 2 до $26 \cdot 10^{-4}$. Наблюдаемое возрастание диэлектрических потерь объясняется, по-ви-

димому, тем, что на этом этапе происходит интенсивная перестройка структуры стекла, связанная с уходом определенного количества ионов на построение кристаллических решеток. Кристаллы в этот период еще не упорядочены, элементы структуры их более подвижны, вследствие чего структура стекла становится как бы более "дефектной" [1, 2].

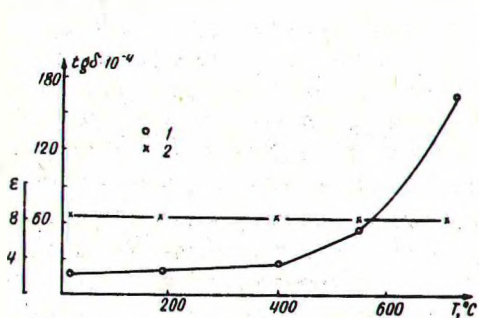


Рис. 3. Частотная зависимость $\text{tg } \delta$ закристаллизованного стекла 1 и 2.

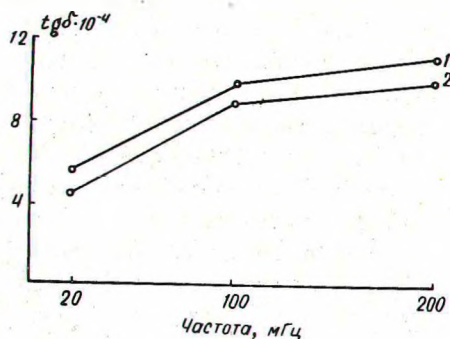


Рис. 4. Температурная зависимость $\text{tg } \delta$ и ϵ закристаллизованного стекла 2 при частоте 10^{10} Гц: 1 - $\text{tg } \delta$; 2 - ϵ .

Двухступенчатая кристаллизация стекол (рис. 2) приводит к снижению диэлектрических потерь в результате повышения количества кристаллической фазы, уменьшения дефектности структуры и площади фазовых границ. Однако повышение температуры первой ступени термообработки при постоянной вторичной вызывает некоторое повышение $\text{tg } \delta$ исследуемых стекол. Так, термообработка стекла 1 по режиму $850^\circ\text{C} - 4$ ч и $1150^\circ\text{C} - 1$ ч приводит к увеличению диэлектрических потерь от 18 до $30 \cdot 10^{-4}$ по сравнению с термообработкой $700^\circ\text{C} - 4$ ч и $1150^\circ\text{C} - 1$ ч. Примерно такие же закономерности увеличения $\text{tg } \delta$ наблюдаются и для состава 2 (см. рис. 2).

Повышение $\text{tg } \delta$, вероятно, обусловлено тем, что увеличение температуры первичной обработки выше 790°C способствует увеличению размеров кристаллов и накоплению дефектов как в самих кристаллах, так и на фазовых границах. Диэлектрическая проницаемость в процессе кристаллизации стекол изменяется незначительно (см. рис. 2) в связи с большим структурным изменением по сравнению с электропроводностью и диэлектрическими потерями.

Диэлектрическая проницаемость после одноступенчатой низкотемпературной термообработки повышается у состава 1 от 7,86 до 8,04; у состава 2 — от 8,7 до 9,43; а после двухступенчатой обработки снижается у состава 1 — от 8,02 до 6,67, а у состава 2 — от 9,58 до 8,48.

Повышение частоты до 10^8 Гц приводит к возрастанию величины $\text{tg } \delta$ в исследуемых закристаллизованных стеклах (рис. 3), очевидно, за счет усиления релаксационных потерь, которые обусловлены тепловой ионной поляризацией слабосвязанных ионов в кристаллических фазах, а также межповерхностной поляризацией, вызванной разностью электрических и механических свойств на границе фаз 3. Дальнейшее возрастание $\text{tg } \delta$ при переходе на СВЧ, по-видимому, вызывается появлением резонансных потерь, обусловленных упругими ионными колебаниями. [4].

Температурная зависимость $\text{tg } \delta$ закристаллизованного стекла 2 при частоте 10^{10} Гц (рис. 4) свидетельствует о высокой стабильности диэлектрических потерь при повышенных температурах. Диэлектрические потери возрастают незначительно до 600°C ($80 \cdot 10^{-4}$) и затем несколько более резко до температуры 700°C . Сохранение относительной стабильности диэлектрических потерь до температуры 600°C , связанное с тем, что тепловая ионная поляризация лежит выше этой температуры, весьма характерно для бесщелочных стекол [4].

Поскольку закристаллизованное стекло 2 представляет собой гетерогенную структуру, а в качестве основной кристаллической фазы формируется целльзиан, характеризующийся плотной катионной упаковкой [3, 4], возрастание диэлектрических потерь по мере роста температуры может быть также связано с вкладом релаксационных диэлектрических потерь, обусловленных поверхностными явлениями на границе фаз.

С повышением температуры диэлектрическая проницаемость закристаллизованного стекла 2 остается практически постоянной.

Таким образом, в результате исследования диэлектрических свойств стекол, исходных и закристаллизованных, в зависимости от различных режимов термообработки установлено:

1. Диэлектрические потери стекол системы $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{BaO}$ на частотах $10^6 - 10^{10}$ Гц находятся в тесной зависимости от степени закристаллизованности. На начальных ступенях кристаллизации наблюдается некоторое возрастание диэлектрических потерь, связанное с усилением дефектности структуры стекла в целом. Накопление кристалличес-

кой фазы приводит к падению диэлектрических потерь на всех частотах.

2. Диэлектрические потери исходных и закристаллизованных стекол возрастают при переходе к СВЧ за счет усиления тепловой ионной поляризации слабосвязанных ионов и релаксационных потерь, вызываемых упругими ионными колебаниями. Для закристаллизованного стекла при повышении частоты от 10^6 до 10^{10} Гц характерно возрастание релаксационных потерь, обусловленных контактными явлениями на границе фаз. С повышением температуры на СВЧ в закристаллизованном стекле усиливается степень проявления низкочастотных релаксационных процессов.

Л и т е р а т у р а

1. Сканава Г.И. Физика диэлектриков. М.-Л., 1949.
2. Сканава Г.И. К вопросу о времени релаксации и функции распределения квазидиполей в ионных кристаллах с дефектной структурой. - "Изв. АН СССР, Сер. физич." 24, 1960, 2, 124 - 131.
3. Машкович М.Д., Варшал Б.Г. Диэлектрические свойства ситаллов в системе $BaO - SiO_2$. "Неорганические материалы", 5, 1969, 2, 335 - 339.
4. Машкович М.Д. Электрические свойства неорганических диэлектриков в диапазоне СВЧ. М., 1969.