



УДК 519.713

© *О. В. Жилиндина, И. Е. Еремин, 2011*

МОДЕЛИРОВАНИЕ УПРУГОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ КЕРАМИК

Жилиндина О. В. – канд. техн. наук, ст. преп. кафедры «Информационные и управляющие системы», *Еремин И. Е.* – канд. физ.-мат. наук, доц. кафедры «Информационные и управляющие системы», тел. 39-46-52, e-mail: olgashest@mail.ru (АмГУ)

Любой керамический материал является композиционным диэлектриком. Эффективное моделирование поляризационных характеристик его отдельных композитов в области упругой электронной поляризации может быть выполнено с помощью кибернетической модели диэлектрической проницаемости. В работе предложена методика моделирования упругой электронной поляризации высокоглиноземистой керамики, представлены результаты компьютерного моделирования вещественных частотных характеристик комплексной диэлектрической проницаемости представителей высокоглиноземистой керамики.

Efficient modeling of polarization features of any ceramic material in an elastic electronic polarization domain can be realized with a cybernetic model of permittivity. In this work a modeling technique of elastic electronic polarization of high-aluminous ceramics is proposed and the results of computer modeling of real frequency characteristics of complex dielectric permeability for representatives of high-aluminous ceramics are given.

Ключевые слова: упругая электронная поляризация, высокоглиноземистая керамика, диэлектрический спектр.

Введение

Широкое внедрение современных наукоемких технологий в различные области производства существенно расширило перечень и повысило уровень требований, предъявляемых к эксплуатационным параметрам конструкционных, в том числе и электротехнических, материалов. При этом на сегодняшний день все острее становится проблема ограниченности сырьевых, энергетических и временных ресурсов, что зачастую затрудняет использование эмпирических способов поиска химических соединений, обладающих желаемыми свойствами. Сложившаяся ситуация объективно обуславливает необходимость предварительного компьютерного моделирования эксплуатационных характеристик подбираемых прототипов. Очевидно, что эффективность



подобных исследований целиком зависит от адекватности математических моделей, используемых для описания строения диэлектрических систем и происходящих в них процессов.

Известно, что при повышении требований к керамическим материалам в части диэлектрических, механических и термомеханических свойств были созданы и нашли широкое применение высокоглиноземистые материалы, которые содержат более 45 % Al_2O_3 . Они делятся на муллитокремнеземистые (45... 70 % Al_2O_3), муллитокорундовые (70... 95 % Al_2O_3) и корундовые (95... 100 % Al_2O_3) в зависимости от химического состава и преобладания кристаллических фаз. Керамику с содержанием 90... 94 % Al_2O_3 тоже часто относят к корундовым материалам.

Свойства высокоглиноземистых керамических материалов преимущественно определяются наличием в них фазы Al_2O_3 . При ее увеличении возрастают диэлектрические и механические свойства, которые достигают максимальных значений у корундовой керамики. Химический состав высокоглиноземистых материалов представлен в таблице 1.

Таблица 1

Компонентный состав высокоглиноземистых керамик

Материал	Содержание оксидов, % масс									
	Al_2O_3	SiO_2	MgO	B_2O_3	Na_2O	CaO	TiO_2	Fe_2O_3	K_2O	BaO
Микролит	99,34	0,05	0,48	–	0,10	0,03	–	–	–	–
ГБ-7	97,09	0,92	–	0,92	0,09	0,90	0,15	0,03	–	–
Уралит	79,94	13,95	1,42	0,64	0,65	2,71	–	0,35	0,34	–
УФ-46	76,32	16,23	1,88	–	0,58	1,80	–	0,03	0,70	3,16
МГ-2	60,14	22,32	2,54	1,87	0,29	2,34	–	0,40	0,38	10,10

Материалы рассматриваемого класса обладают высокими термостойкостью и износоустойчивостью. Благодаря комплексу высоких диэлектрических характеристик эти материалы могут применяться для изготовления аппаратных высоковольтных изоляторов (УФ-46), изоляторов свечей зажигания (уралит), проходных изоляторов, герметизированных конструкций, опорных и установочных деталей (МГ-2).

Корундовые материалы наряду с высокими механическими свойствами обладают также отличными электроизоляционными и диэлектрическими характеристиками [1].

Исходные математические описания

В работах [2, 3] было показано, что наиболее эффективным математическим описанием процесса упругой электронной поляризации идеального ионного кристалла является модель вынужденных колебаний совокупности всех орбиталей отдельных электронных пар составляющих его частиц, которая может быть представлена в следующем виде:



$$\begin{aligned} \frac{d^2 \mu_l(t)}{dt^2} + 2\beta_l \frac{d\mu_l(t)}{dt} + \omega_{0l}^2 \mu_l(t) &= \frac{2e^2}{m_e} E(t) \quad l = \overline{1, L}; \\ \frac{d^2 \mu_f(t)}{dt^2} + 2\beta_f \frac{d\mu_f(t)}{dt} + \omega_{0f}^2 \mu_f(t) &= \frac{2e^2}{m_e} E(t), \quad f = \overline{L+1, L+F}; \\ E(t) &= E_0(t) - \frac{2}{3\varepsilon_0} \sum_{i=1}^{L+F} \mu_i(t) N_i, \end{aligned} \quad (1)$$

где: $\mu_l(t)$ и $\mu_f(t)$ – функции, описывающие изменения дипольных моментов электронных пар соответственно отрицательного и положительного ионов; L и F – количества электронных пар в конфигурации каждого из ионов; β_l, β_f и ω_{0l}, ω_{0f} – коэффициенты затухания и частоты их собственных колебаний; e и m_e – заряд и масса электрона; $E_0(t)$ и $E(t)$ – функции напряженности внешнего и эффективного полей; N_i – концентрации ионов; ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума.

На основании выражений (1) непосредственно вытекают уравнения комплексной поляризуемости $\alpha_k(j\omega)$ электронных пар, а также кибернетическая модель комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon(j\omega)$:

$$\begin{aligned} \alpha_k(j\omega) &= \frac{2e^2/m_e}{\omega_{0k}^2 - \omega^2 + j2\beta_k\omega}, \quad k = \overline{1, K}; \\ \varepsilon(j\omega) &= 1 + \frac{2}{3\varepsilon_0} \sum_{i=1}^K \alpha_i(j\omega) N_i. \end{aligned} \quad (2)$$

В свою очередь, динамические параметры рассматриваемых физических процессов могут быть определены аналитически с помощью формул:

$$\omega_{0k}^2 = \frac{Q_k e^2}{4\pi\varepsilon_0 m_e r_k^3}; \quad 2\beta_k = \frac{4e^2 \omega_{0k}^2 \mu_0}{6\pi c m_e}; \quad r_k = \frac{n_k^2 \hbar^2}{Q_k e^2 m_e}, \quad k = \overline{1, K}, \quad (3)$$

где: Q_k – эффективный заряд атомного остатка, влияющий на конкретную электронную пару; r_k – радиус ее орбитали; μ_0 – магнитная проницаемость вакуума; c – скорость света в вакууме; n_k – главное квантовое число орбитали; \hbar – постоянная Планка.

В свою очередь, расчет эффективных зарядов, действующих на внутренние электроны аниона кислорода (Q_1), а также все электроны катиона, может быть выполнен в рамках метода описания линейной комбинации атомных орбиталей Слэтера. При этом эффективность определения параметров электронной конфигурации внешних (оптических) электронов иона O^{2-} требует модификации этой базовой методики к виду:

$$Q_k = Q - (2 \cdot \sigma + (2k - 3) \cdot \sigma^*), \quad k = \overline{2, 5}, \quad (4)$$

где: Q – полный электрический заряд атома кислорода, равный 8; σ – стандартные величины экранирующих вкладов для его внутренних электронов; σ^* – значения экранирующих вкладов оптических электронов, оптимизируемые для конкретного кристаллического оксида.

Как показали вычислительные эксперименты, проведенные для других чистых оксидов, значения σ^* являются переменными величинами, опреде-

ляемыми видом катиона [4]. Кроме того, в работе [5] на базе совместного использования методов сканирования, аппроксимации и дефиниции, было показано, что оптимизированные значения экранирующих вкладов оптических электронов катиона кислорода могут быть достаточно эффективно описаны родственными квадратичными функциями:

$$\sigma_k^*(l) = -0,001(6) \cdot l^2 + 0,48(3) \cdot l + L_k, \quad (5)$$

$$\sigma_k^*(g) = 0,005 \cdot g^2 - 0,055 \cdot g + G_k, \quad (6)$$

где: l и g – соответственно номера рядов и групп; L_k и G_k – фиксированные коэффициенты, соответствующие конкретной группе или ряду. В свою очередь, практическое определение явного вида зависимостей (5) и (6) позволило получить следующие значения L_k и G_k для катионов атомов из первых 4 групп (II-VI ряд) периодической таблицы Д. И. Менделеева:

$$L_1 = 0,340; L_2 = 0,300; L_3 = 0,270; L_4 = 0,250, \quad (7)$$

$$G_2 = 0,480; G_3 = 0,520; G_4 = 0,557; G_5 = 0,590; G_6 = 0,620, \quad (8)$$

Таким образом, сформированная модель процесса упругой электронной поляризации ионного кристалла является практически адекватной физическим явлениям, происходящим в исследуемом типе веществ под воздействием переменного электрического поля с малой амплитудой.

Компьютерное моделирование частотных диэлектрических спектров

Поскольку упругая электронная поляризация является аддитивным свойством вещества, не зависящим от его структуры и агрегатного состояния, и складывается из поляризуемостей электронных оболочек отдельных ионов, составляющих конкретное химическое соединение, то для рассмотрения поляризационных характеристик композиционного материала можно воспользоваться совокупностью моделей, описывающих деформации электронных оболочек отдельных частиц, составляющих исследуемый образец.

При этом исходная модель (1), трансформированная для конкретного керамического материала, может быть представлена в общем виде как [4]:

$$\frac{d^2 \mu_{f,k}(t)}{dt^2} + 2b_{f,k} \frac{d\mu_{f,k}(t)}{dt} + \omega_{0f,k}^2 \mu_{f,k}(t) = \frac{2e^2}{m_e} E(t), \quad f = \overline{1, F}, k = \overline{1, K_f}; \quad (9)$$

$$E(t) = E_0(t) - \frac{2}{3\epsilon_0} \sum_{i=1}^F C_i \left(\sum_{j=1}^{K_i} \mu_{i,j}(t) N_{i,j} \right),$$

где: F – общее число разновидностей композитов, составляющих керамический образец; C_i – их процентное содержание в материале.

Вещественная частотная характеристика комплексной диэлектрической проницаемости композиционного материала будет описываться следующим набором выражений:



$$\varepsilon'(\omega) = 1 + \frac{2}{3\varepsilon_0} \sum_{i=1}^F \left(C_i \sum_{j=1}^{K_i} \alpha'_{i,j}(\omega) N_{i,j} \right);$$

$$\alpha'_{f,k}(\omega) = \frac{2e^2}{m_e} \frac{\omega_{0f,k}^2 - \omega^2}{(\omega_{0f,k}^2 - \omega^2)^2 + 4b_{f,k}^2 \omega^2}, \quad f = \overline{1, F}, k = \overline{1, K_f}. \quad (10)$$

В свою очередь мнимая частотная характеристика комплексной диэлектрической проницаемости композиционного материала может быть получена с помощью выражений:

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{2}{3\varepsilon_0} \sum_{i=1}^F \left(C_i \sum_{j=1}^{K_i} \alpha''_{i,j}(\omega) N_{i,j} \right),$$

$$\alpha''_{f,k}(\omega) = \frac{2e^2}{m_e} \frac{2b_{f,k} \omega_{0f,k}}{(\omega_{0f,k}^2 - \omega^2)^2 + 4b_{f,k}^2 \omega^2}, \quad f = \overline{1, F}, k = \overline{1, K_f}. \quad (9)$$

При этом численные значения динамических параметров процесса упругой электронной поляризации анионов кислорода и катионов, составляющих конкретные оксидные керамики, могут быть определены в рамках предлагаемой утилитарной методики их расчета.

Исследование образцов технических керамик

Для проверки практической эффективности предложенной методики были рассмотрены результаты компьютерного моделирования вещественных частотных характеристик комплексной диэлектрической проницаемости представителей высокоглиноземистой керамики, таких, как Микролит, ГБ-7, МГ-2, Уралит, УФ-46.

При этом выбор объектов исследования обуславливался исключительно доступностью исходных данных для их компонентных составов и наличием контрольных данных физического эксперимента. Диэлектрические спектры керамик представлены на рис. 1–5.

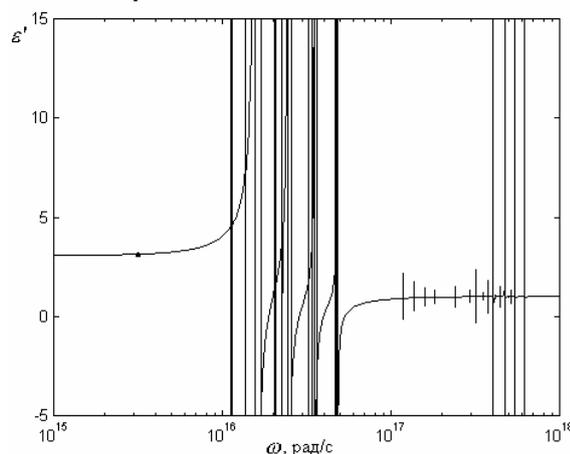


Рис. 1. Расчетный диэлектрический спектр Микролита

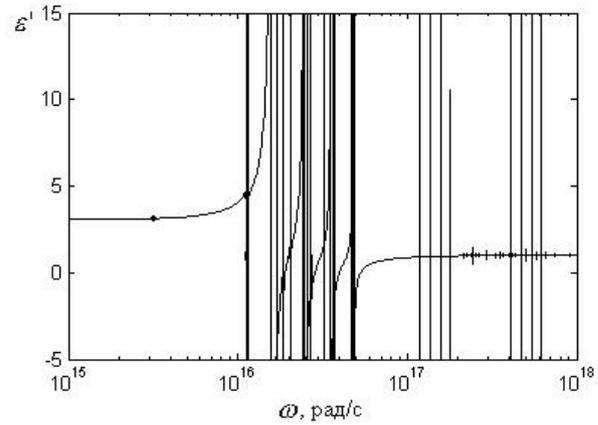


Рис. 2. Расчетный диэлектрический спектр ГБ-7

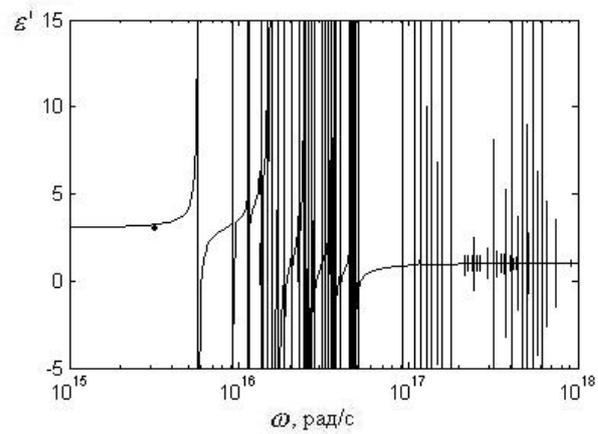


Рис. 3. Расчетный диэлектрический спектр МГ-2

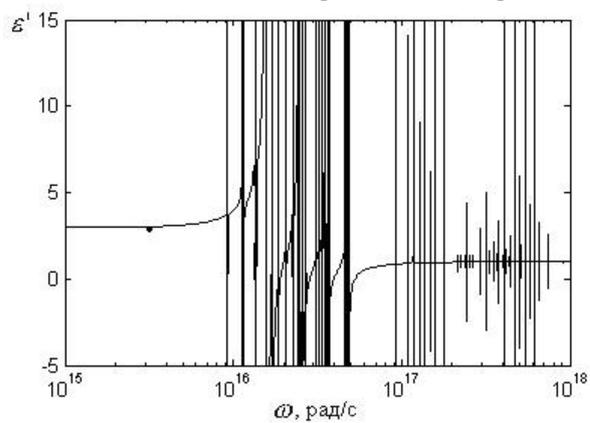


Рис. 4. Расчетный диэлектрический спектр Уралита

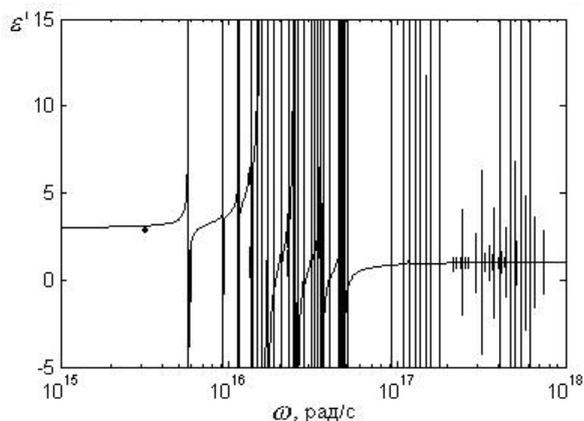


Рис. 5. Расчетный диэлектрический спектр УФ-46

В свою очередь для оценки погрешности результатов расчета $\varepsilon'_{\text{мод}}(\omega)$, измеряемых на базе сравнения их численных значений с контрольными величинами $\varepsilon'_{\text{контр}}(\omega)$, применительно к каждому из рассматриваемых образцов, определялись абсолютные и относительные значения.

Полученные в итоге результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2

Погрешность результатов расчетов

Образец	$\varepsilon'_{\text{контр}}$	$\varepsilon'_{\text{мод}}$	$\Delta_{\text{абс}}$	$\Delta_{\text{отн}}$
Микролит	3,100	3,141	0,041	1,32 %
ГБ-7	3,100	3,128	0,028	0,90 %
МГ-2	3,045	3,253	0,208	6,83 %
Уралит	2,863	3,021	0,158	6,67 %
УФ-46	2,832	3,119	0,287	10,13 %

Заключение

Анализ возможной причины увеличения погрешности моделирования, объективно зависящей от композиционного состава керамик, позволяет выявить следующие обстоятельства.

Наименьшая погрешность компьютерного моделирования достигается для образцов, состоящих из композитов, значения σ^* которых определены методом сканирования.

В свою очередь σ^* , соответствующие оксидам, найденные методами аппроксимации и дефиниции, приводят к некоторому искажению реальной картины перераспределения зарядов между катионом и анионом.

Однако принимая во внимание, что выявленная погрешность моделирования диэлектрических спектров композиционных оксидных керамик не пре-



вышает 25 % их реально наблюдаемых поляризационных свойств, предлагаемая методика расчетов может быть признана достаточно эффективной.

Библиографические ссылки

1. *Костюков Н. С.* Диэлектрики и радиация / Кн. 1: Радиационная электропроводность / Костюков Н. С., Муминов М. И. и др. – М.: Наука, 2001.
2. *Костюков Н. С., Еремин И. Е.* Моделирование диэлектрического спектра кварца в области установления процессов электронной поляризации // Известия высших учебных заведений. – Физика. – 2008. – Т. 51. – № 11.
3. *Еремин И. Е., Еремина В. В., Костюков Н. С., Моисеенко В. Г.* Упругая электронная поляризации конденсированных диэлектриков // Доклады Академии наук. – 2010. – Т. 432. – № 5.
4. *Еремин И. Е., Жилиндина О. В.* Моделирование упругой электронной поляризации композиционных электрокерамик // Информатика и системы управления. – 2008. – № 1 (15).
5. *Еремин И. Е., Жилиндина О. В.* Методика расчета экранирующих вкладов оптических электронов аниона кислорода // Вестник Тихоокеанского государственного университета. – № 4 (15). – 2009.