

## Поляризационные процессы в гетерогенных структурах

В. А. Карнаков, Я. В. Ежова, С. Д. Марчук, Л. А. Щербаченко  
Иркутский государственный университет, г. Иркутск, Россия

*Представлены результаты экспериментального исследования электрических характеристик диспергированных слюд в области низких частот методом диэлькометрии. Изучены действительная  $\epsilon$  и мнимая  $\epsilon'$  части диэлектрической проницаемости образцов мелко-размерного флогопита в зависимости от гранулометрического состава, влажности и температуры.*

Диспергированные слюды обладают большой величиной удельной поверхности, образованной при разрушении кристаллов слюды. Плоские мелкие поверхности частиц слюды имеют множество электрически активных центров, полученных в результате механоактивации при диспергировании. Электрическое поле таких локальных центров способно определенным образом ориентировать молекулы воды, адсорбированные на поверхность слюды. Поле поверхности кристалла слюды эстафетно передается на большие расстояния вследствие значительной упорядоченности в распределении молекул в слоях слюды и возникновения дипольно-ориентированного и дипольно-индукционного взаимодействия, а также сил водородных связей. В таких полях минеральные частицы слюды покрываются пленками (связанной) ориентированной воды, толщина которых при значительной внешней влажности может достигать многих монослоев [1, 2].

Исследование диэлектрических свойств диспергированных слюд связано с изучением взаимодействия электрически активной поверхности кристалла слюды и полярных молекул воды. Последняя является ассоциативной жидкостью и характеризуется не только сложными анизотропными взаимодействиями, но и молекулярными водородными связями. Используемый в работе диэлектрический метод исследования электронной структуры, молекулярных взаимодействий и динамики молекул основан на изучении процессов поляризации вещества под действием внешнего поля.

Экспериментальные данные, полученные в ходе выполнения данной работы, показывают, что водные пленки способны значительно изменять электрофизические свойства диспергированных слюд. Изучение образцов мелкодисперсной флогопитовой слюды позволило обнаружить эффект зависимости диэлектрической проницаемости от гранулометрического состава частиц слюды. На рис. 1 представлены графики частотной зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь для трех значений крупности частиц мелко-размерного флогопита: молоткового помола, преобладающая крупность которого составляет 40—65 мкм, шарового помола с преобладающей крупностью 20—45 мкм и более мелкого струйного измельчения с преобладающей крупностью 5—20 мкм.

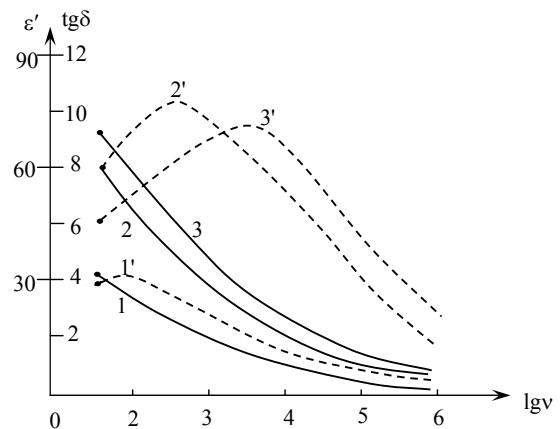


Рис. 1. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$  — сплошная линия) и тангенса угла диэлектрических потерь ( $\text{tg}\delta$  — штрихованная линия) мелко-размерного флогопита в зависимости от вида помола (увлажнение 5 мин):  
1-1' — молотковый помол; 2-2' — шаровый помол;  
3-3' — струйный помол

Образцы мелкодисперсной среды, полученные при шаровом и струйном помолах, имеют максимумы в частотной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg}(\delta) = f(\omega)$ , которые смещаются в сторону более высоких частот для образцов, состоящих из частиц меньшего размера. Диэлектрическая проницаемость мелко-размерного флогопита, полученного струйным помолом, в среднем в два раза больше, чем для частиц других видов измельчения, что свидетельствует о значительной электрической активности поверхности частиц слюды за счет их большей удельной поверхности.

Экспериментально установлено, что гидратация диспергированных слюд также значительно изменяет их диэлектрические свойства.

Молекулы воды, адсорбированные на поверхность частиц слюды, образуют слой воды, который благодаря водородным связям состоит из одинаково ориентированных полярных молекул.

При длительном увлажнении происходит последовательное наслаивание молекул воды с образованием нескольких мономолекулярных слоев, состоящих из ориентированных молекулярных диполей воды. Адсорбированный слой воды на поверхности частиц слюды благодаря водородным связям

представляет собой одинаково ориентированные диполи молекул, т. е. имеет ярко выраженную пространственную анизотропию. При длительном увлажнении идет процесс последовательного наслаивания молекул воды друг на друга и образования нескольких мономолекулярных слоев, состоящих из ориентированных диполей. Некоторые водные пленки могут быть настолько толстыми, что вода, формирующая их внешние слои, находится почти в свободном состоянии, т. е. представляет собой обычную объемную воду.

В пленках воды, находящихся в равновесном состоянии, положительные и отрицательные ионы примесей распределены равномерно и не создают результирующего макроскопического электрического поля (рис. 2). Под действием внешнего электрического поля эти заряды перераспределяются, образуя макродиполи, поляризация которых приводит к аномально большому значению диэлектрической проницаемости в широком диапазоне частот. Поляризация макродиполя по сравнению с дебаевской является медленным процессом. Пленки воды, обволакивающие минеральные частицы, способны объединяться в протяженные поверхностные кластеры.

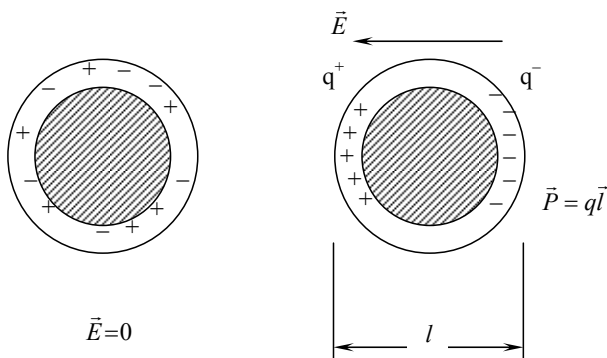


Рис. 2. Модель макродиполя слюдяной частицы:

$E$  — напряженность электрического поля;  $l$  — плечо диполя,  $\vec{P}$  — электрический момент диполя,  $q$  — заряд диполя

Диспергированные слюды представляют собой резко неоднородный диэлектрик. В таком ди-электрике на границе фазы адсорбированных водных пленок и минеральных слоев под действием электрического поля происходит накопление зарядов и возникает межслоевая поляризация, что приводит к появлению значительной абсорбционной емкости образцов. Так, при суточном увлажнении образцов диспергированного флогопита его абсорбционная емкость достигает  $10^5$  пФ и аномально больших — до  $10^4$ — $10^5$  ед. значений абсорбционной диэлектрической проницаемости. Со временем, особенно в первые 3—4 ч после увлажнения, гидратированные образцы активно отдают "лишнюю воду", что приводит к уменьшению их диэлектрической проницаемости. В течение 10—12 последующих суток абсорбционная электрическая емкость и диэлектрическая проницаемость образцов диспергированного флогопита струйного помола уменьшаются весьма незначительно, сохраняя большие значения. Временная зависимость

абсорбционной емкости и диэлектрической проницаемости мелкоразмерного флогопита после суточного увлажнения приведена в таблице.

$T$ , мин	$C_{abc} \cdot 10^5$ пФ	$\epsilon' \cdot 10^4$
3	46,0	180
25	12,0	40
60	9,0	110
100	6,0	82
135	9,2	28
170	4,0	12
230	2,1	6
300	1,2	3,1
360	1,0	2,9

Для изучения влияния гидратации на электрические свойства диспергированного флогопита его опытные образцы нагревались до  $363^\circ\text{C}$ . Измерение частотной зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь исследуемых образцов проводили непосредственно сразу после прогрева, а также через сутки и четверо после. Эти результаты представлены на графиках (рис. 3).

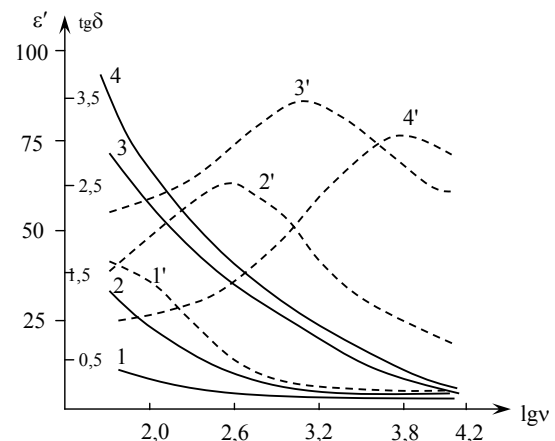


Рис. 3. Изменение диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  (сплошная линия) и тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg} \delta$  (пунктирная линия) мелкоразмерного флогопита после прогрева:

1-1' — прогрев при  $363^\circ\text{C}$ ; 2-2' — через сутки после прогрева; 3-3' — через четверо суток после прогрева; 4-4' — исходный образец

Таким образом, установлено, что максимум тангенса угла диэлектрических потерь с течением времени смещается в область высоких частот, что свидетельствует об увеличении толщины абсорбционных пленок воды на электрически активных минеральных частицах. По этой же причине сразу после нагревания тангенс угла диэлектрических потерь в максимуме на частоте 80 Гц составляет  $\text{tg} \delta = 1,5$ , а через четверо суток  $\text{tg} \delta \approx 3,4$  на частоте 1000 Гц. Итак, с течением времени потери энергии на образце увеличились более чем в два раза.

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

1. Абсорбционные пленки воды, расположенные на электрически активных поверхностях кристаллов слюды, определяют полностью электрические свойства исследуемых материалов, внося огромный вклад в значения диэлектрической проницаемости.

2. Изучена зависимость диэлектрической проницаемости от гранулометрического состава минеральных частиц флогопитовой слюды. Времена релаксации поляризации диспергированного флогопита растут пропорционально размерам частиц, а низкочастотная диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon'$  — обратно пропорционально, что позволяет применять диэлектрические методы для определения гранулометрического состава мелкодисперсной слюды.

3. Гидратированная мелкоразмерная флогопитовая слюда обладает большой поляризационной способностью, что ведет к увеличению абсорбционной емкости и рез-

кому росту диэлектрической проницаемости (до  $10^4$ — $10^5$  ед.).

#### Л и т е р а т у р а

1. Байборodin Б. А., Карнаков В. А., Ежова Я. В., Щербаченко Л. А. Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского ГТУ, 4. — С.-Петербург, 2002. С. 128—131.

2. Байборodin Б. А., Щербаченко Л. А. и др. // Вестник Иркутского регионального отделения АНВШ. № 1(4). С. 5—8.

Статья поступила в редакцию 31 августа 2005 г.

## Polarization process in heterogeneous structure

V. A. Karnacov, Ya. V. Eghova, S. D. Marchuk, L. A. Sherbachenco  
Ircutsk State University, Ircutsk, Russia

*The representation of result experimental research ( investigation) electrical characteristic dispersion misa in area of low frequencies dielectric method. Real-valued  $\varepsilon$  and imaginari  $\varepsilon'$ -part dielectric permittiviti composition of small-sized flogopit in dependence on granulometric composition and moisture and temperature the study.*

УДК 536.42:539.19

## Структурные фазовые переходы в ионных кристаллах в экстремальных условиях высоких давлений

С. В. Карпенко

НИИ прикладной математики и автоматизации Кабардино-Балкарского научного центра РАН,  
г. Нальчик, Россия

*В рамках метода функционала плотности (МФП) проведен расчет давлений В1-В2-переходов для 12 щелочно-галлоидных соединений в зависимости от размера кристалла. Проанализирован вклад вакансий в характер обнаруженного размерного эффекта полиморфного В1-В2-превращения в рамках термодинамики малых систем.*

Структурные фазовые переходы, в том числе и В1-В2 типа (структура типа NaCl → структура типа CsCl), являются предметом многочисленных как экспериментальных, так и теоретических исследований [1—21]. Следует отметить важность изучения свойств полиморфных превращений в малых кристаллических частицах в связи с активным развитием физикохимии ультрадисперсных систем [5, 6] и широким применением в технике подобных материалов. Размерные эффекты в ультрадисперсных системах (УДС) привлекают большое внимание, так как они приводят к новым, необычным для однородных макроскопических тел, свойствам, важным с точки зрения практического применения. Например, снижение температуры плавления в таких системах [7] используется для получения припоев; применение ультрадисперсных (УД) порошков в каче-

стве добавок при технологических процессах порошковой металлургии резко снижает энергию активации (в частности, спекания) и приводит к увеличению прочности материалов [7].

С принципиальной точки зрения построение статистической теории структурных фазовых переходов в ограниченных кристаллах представляет несомненный интерес, так как проблема построения теории твердых тел конечных размеров упирается в корректную постановку граничных условий. При этом необходимо иметь в виду, что заметное влияние на многие термодинамические и физико-химические свойства вещества оказывает вклад энергии дефектов кристаллической решетки, в частности, вакансий. Причем важным оказывается вопрос исследования зависимости концентрации таких дефектов в УДС от размера частичек [8]. Строгий гео-

