МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение
высшего образования
«КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

О.С. СИРОТКИН, Т.Б. ТАТАРИНЦЕВА,
И.А. ЖЕНЖУРИСТ

ПРОВОДНИКОВЫЕ, ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

2-е издание, исправленное и дополненное

Казань 2017

УДК 621.315
ББК 32.85
С40

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор ФГБОУ ВО КНИТУ *Е.Н. Черезова*;
кандидат педагогических наук, профессор ФГБОУ ВО КГЭУ *Т.В. Лопухова*

Сироткин О.С., Татаринцева Т.Б., Женжурист И.А.

С40 Проводниковые, полупроводниковые, диэлектрические и магнитные материалы: учебное пособие / О.С. Сироткин, Т.Б. Татаринцева, И.А. Женжурист. – 2-е изд., испр.и доп. – Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2017. – 352 с.

В рамках изучения материаловедения как единой науки о строении и свойствах металлических и неметаллических материалов показаны особенности тонкой электронно-ядерной и последующих уровней структуры электротехнических материалов.

Приведена классификация материалов по отношению к электрическому и магнитному полям. Рассмотрено изменение свойств материалов в зависимости от химического состава (органические, элементоорганические и неорганические), типов связи элементов в основных соединениях (ковалентной, ионной и металлической), агрегатного состояния (газообразные, жидкие, твердые), структуры (кристаллические и аморфные) и воздействия внешних факторов. Изложены области применения проводниковых, полупроводниковых, диэлектрических и магнитных материалов.

Пособие написано в плане развития и дополнения теоретических курсов дисциплин «Материаловедение и технология конструкционных материалов», «Материаловедение», «Электротехническое и конструкционное материаловедение» «Материалы электронной техники» и предназначено для студентов всех направлений подготовки бакалавров в области техники и технологии, изучающих материалы, применяемые в производстве оборудования, эксплуатируемого в электрических и магнитных полях.

© Сироткин О.С, Татаринцева Т.Б, Женжурист И.А., 2008
© Сироткин О.С, Татаринцева Т.Б, Женжурист И.А., 2017,
2-е изд., исправленное и дополненное
© Казанский государственный энергетический университет, 2017 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ

В федеральных государственных образовательных стандартах высшего образования отмечается, что объектами профессиональной деятельности (ОПД) выпускников бакалавров в области техники и технологии являются продукция**,** компоненты, детали, изделия, приборы, устройства, установки, аппараты, оборудование, различные системы и сети объектов техники, отраслей промышленности и народного хозяйства.

Материалы, используемые для производства ОПД, делятся на конструкционные и функциональные.

Конструкционными называют тела, предназначенные для изготовления изделий, деталей машин и приборов, а также конструкций в целом, подвергающихся механическим нагрузкам.

Функциональные – это материалы (ФМ), характеризующиеся наличием одного или нескольких специфических свойств (физических, электрических, химических и т.д.), определяющих область их преимущественного практического применения. При использовании ФМ в приборах и установках электронной техники, электроэнергетики, приборостроения и электроники первостепенную роль играют их электрические и магнитные свойства.

Традиционно материалы, обладающие определенными свойствами по отношению к электрическому и магнитному полям и применяемые в промышленной и бытовой технике с учетом этих свойств, называются электротехническими.

По электрическим свойствам (поведению в электрическом поле) материалы подразделяются на диэлектрические, проводниковые и полупроводниковые. По отношению к магнитному полю принято разделение материалов на магнитомягкие и магнитотвёрдые.

Информация, представленная в данном учебном пособии, позволит студентам получить знание об основах электротехнических материалов (ЭТМ); технологии их получения и применения, по окончании освоения всего теоретического курса, обучающиеся будут знать ЭТМ в качестве компонентов оборудования, эксплуатируемого в электрических и магнитных полях; владеть принципами их выбора для элементов конструкций и оборудования.

Детальное изложение состава, типов связей в основных соединениях, структуры, свойств и областей применения каждого вида рассматриваемых материалов даст обучающимся более глубокие познания в последующем освоении специальных дисциплин, необходимых для формирования у студентов **способностей**:

– использовать на практике современные представления наук о материалах, о влиянии микро- и наномасштаба на их свойства, взаимодействии с окружающей средой, электромагнитным излучением и потоками частиц;

– применять основные типы современных неорганических и органических материалов для решения производственных задач, владеть навыками выбора материалов для заданных условий эксплуатации с учетом требований технологичности, экономичности, надежности и долговечности, экологических последствий их употребления;

– использовать основные закономерности, действующие в процессе изготовления продукции требуемого качества, заданного количества при наименьших затратах общественного труда;

– выбирать основные и вспомогательные материалы для изготовления изделий с учётом их физико-механических свойств и технологических показателей; способы реализации основных технологических процессов; стандартные методы их проектирования, прогрессивные способы эксплуатации оборудования;

– определять номенклатуру параметров продукции (материалов, изделий, деталей оборудования: аппаратов, устройств и приборов) и технологических процессов её изготовления;

– проводить оценку уровня брака материалов, анализировать причины его появления, разрабатывать мероприятия по его предупреждению и устранению, совершенствованию продукции, производственных и технологических операций, средств управления процессами, жизненным циклом материальных тел и повышению их качества; технического обеспечения их разработки, испытаний и эксплуатации;

– участвовать в организации, проведении приёмки, освоении, внедрении и корректировке вводимых в эксплуатацию оборудования, технических средств и систем контроля, диагностики, испытаний и управления; технологических процессов при подготовке производства новой продукции (материалов и изделий) и оценке её конкурентоспособности; в разработке технической документации (сертификация технических средств, систем, процессов, оборудования и материалов), связанной с профессиональной деятельностью;

– осуществлять анализ работы, техническое состояние и остаточный ресурс объектов профессиональной деятельности, организацию профилактических осмотров и текущего ремонта оборудования;

– принимать участие в проектировании оборудования, принять и обосновать конкретные технические решения при создании объектов профессиональной деятельности в соответствии с техническим заданием и нормативно-технической документацией, соблюдая различные технические, энергоэффективные и экологические требования;

– обеспечивать соблюдение экологической безопасности и планировать экозащитные, энерго- и ресурсосберегающие мероприятия на производстве;

и готовностей:

– применять способы рационального использования сырьевых, энергетических и других видов ресурсов, современные методы разработки малоотходных, энергосберегающих и экологически чистых технологий;

– обеспечивать требуемые режимы и заданные параметры технологического процесса по заданной методике;

– участвовать в типовых, плановых испытаниях, сдаче в эксплуатацию опытных образцов материалов и изделий, ремонтах технологического оборудования.

Д. т. н., проф. О.С. Сироткин является автором 1 раздела и общим редактором; 2 и 3 разделы разработаны всеми авторами совместно, 4 и 5 разделы написаны к. х. н., доц. Т.Б. Татаринцевой.

Авторы благодарны к. т. н. А.М. Павловой (Трубачевой), к. х. н. Р.О. Сироткину за предоставленные данные по соотношению компонент химической связи тонкой структуры гомо- и гетероядерных соединений.

Авторы выражают глубокую признательность профессору кафедры «Электрические станции» Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Казанского государственного энергетического университета Т.В. Лопуховой за ценные замечания и советы, сделанные при рецензировании настоящего пособия.

Рукопись первого варианта учебного пособия являлась участником ежегодного конкурса рукописей современной учебной, научно-технической и справочной литературы по энергетике 2007 года, проводимого в МЭИ.

РАЗДЕЛ 1. ПРИРОДА СВЯЗИ ЭЛЕМЕНТОВ В ТОНКОЙ ЭЛЕКТРОННО-ЯДЕРНОЙ СТРУКТУРЕ

1.1. Система и иерархия основных понятий материаловедения и уровней структурной организации материала

Известно, что конечные свойства любого металлического и неметаллического материала, а также технологические приемы его переработки в изделия и режимы эксплуатации, определяются его строением. Поэтому одной из основных задач современного материаловедения является раскрытие взаимосвязи основных его понятий и исследование структуры материала на различных уровнях организации (макро-, мезо-, микро-, нано- и электронно-ядерном). Решение этих проблем и ответ на вопрос о единстве природы и различий структуры и свойств металлических и неметаллических материалов заключается в использовании четырех базисных инноваций. К ним относятся: система базовых (основных и производных) понятий (рис. 1.1), где Э – элемент; унифицированная классификация основных уровней структурной организации металлических и полимерных материалов (табл. 1.1); единая универсальная модель тонкой химической структуры металлов и неметаллов, как совокупности ковалентной – К (точка К), металлической – М (вдоль оси X) и ионной – И (вдоль оси Y) составляющих (компонент) химических связей реального взаимодействия атомных остовов (ядер) в гомо- (Э’-Э’) и гетероядерных (Э’-Э’’) соединениях в микроуровне их структурной организации (рис. 1.2) и Система химических связей и соединений (СХСС), объединяющая «чистые» металлы и неметаллы, а также соединения на их основе (рис. 1.3), и раскрывающая общий характер влияния исходной тонкой химической микроструктуры на последующие уровни их структурной организации и специфику их свойств, включая оценку индивидуального вклада различных уровней в характеристику конкретного свойства.

При этом тонкий электронно-ядерный (химический) уровень организации материала − это та реальная практическая основа, на которой строится вся остальная структурная иерархия в соответствующем материале. В результате именно тип химической связи элементов (ядер или атомных остовов) тонкой структуры материала и определяет возможность их разделения на металлы и неметаллы с соответствующим комплексом индивидуальных физических, механических и других свойств, отличающих эти материалы друг от друга (плотность, теплопроводность, электропроводность и т.д.).

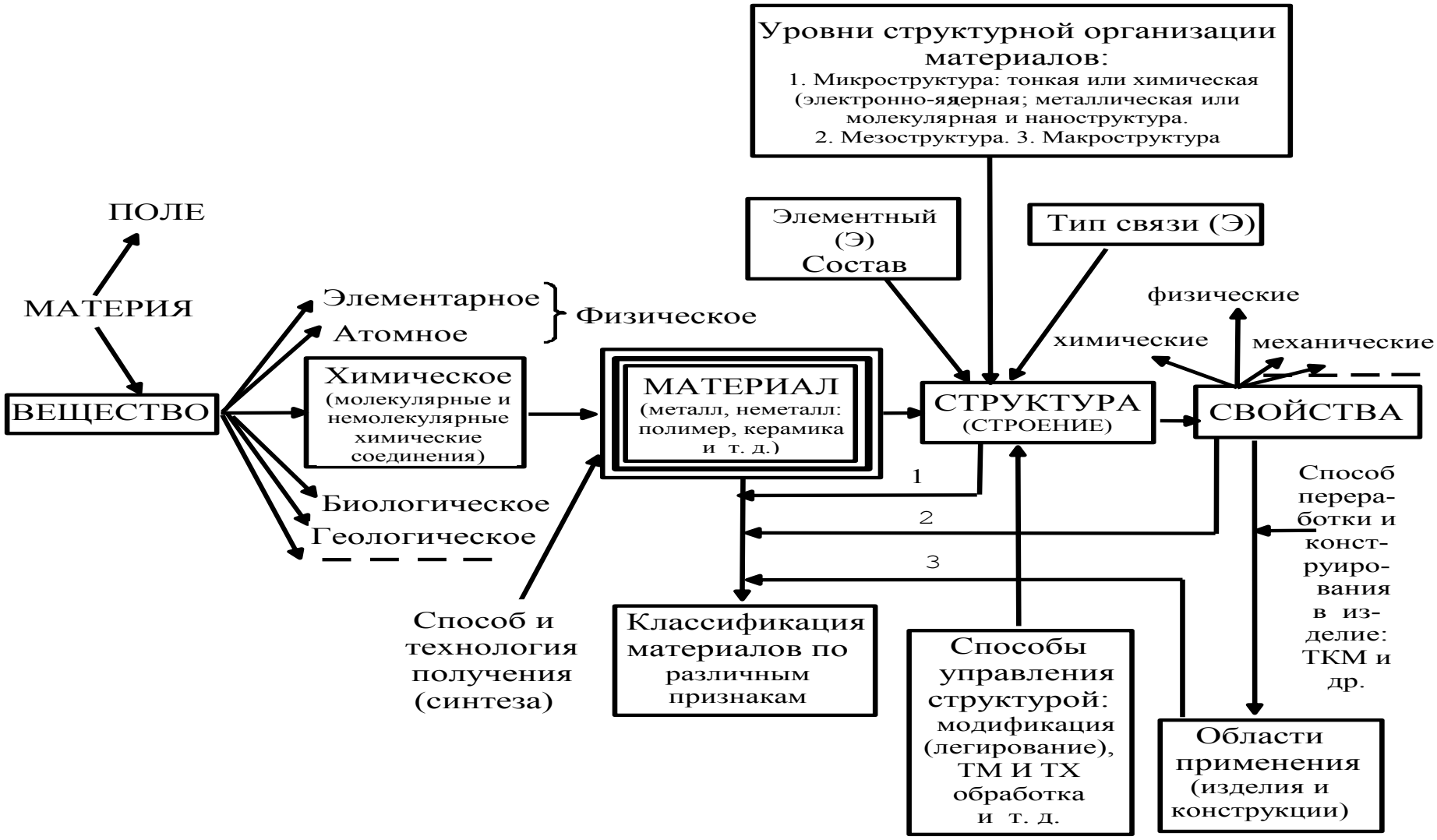


Рис. 1.1. Инновационная схема современного материаловедения

Таблица 1.1

Классификация основных уровней структурной организации металлических и полимерных материалов

Уровни, структуры и их размерный интервал	**Структурные элементы в металлах**	**Структурные элементы в полимерах**
1. Микроструктура:	Атомные остовы и обобществленные электроны, которые осуществляют химическую связь (преимущественно металлическую в металлах и преимущественно ковалентную в полимерах); точечные дефекты: вакансии и т.д. (0,0001 – 0,0005 мкм)	
тонкая — *1а) электронно-ядерная;* ~1 – 5 Å (1 – 5•10^{-10} м)		
тонкая — *1б) молекулярная;* ~5 – 10 Å (0,5 – 1,0•10^{-9} м)	*Молекулы в металлах отсутствуют,* поэтому структурными элементами данного уровня в них могут быть дефекты соответствующих размеров (0,0005 – 0,001 мкм)	Фрагменты макромолекул (атомные группировки) и единичные межзвенные (ван-дер-ваальсовые (ВДВ) и водородные) связи и низкомолекулярные вещества
1в) наноструктура; ~10 – 10 000 Å (10^{-9} – 10^{-6} м)	Наночастицы (0,001 – 0,1 мкм) и поверхности раздела; фрагменты, блоки, полигоны (0,1 – 1 мкм) и область когерентного рассеивания (0,001 – 0,01мкм); линейные дефекты: дислокации и дисклинации (0,1 – 1 мкм)	Макро(олиго-)молекулы, внутри- и межмолекулярное ВДВ и водородное взаимодействие; Надмолекулярные соединения: наночастицы и поверхности раздела; кристаллиты, ламели и границы раздела; линейные дефекты
2. Мезоструктура ~10^4 – 10^7 Å (10^{-6} – 10^{-3} м)	Субзерна (1 – 100 мкм) и субграницы; Зерна (100 – 1 000 мкм) и границы между ними; Поверхностные дефекты (дислокационные ансамбли)	НМС: небольшие аксиалиты, эдриты и сферолиты диаметром до нескольких десятков мкм; поверхностные и небольшие объемные дефекты (поры и т.д.)
3. Макроструктура ~10^7 – 10^9 Å (10^{-3} – 10^{-1} м)	Структуры, образованные зернами (волокна, дендриты и т.д.) и поверхность раздела; крупные объемные дефекты (усадочные раковины, поры, трещины и т.д.)	НМС: крупные надмолекулярные образования в виде крупных аксиалитов, эдритов и сферолитов (от нескольких десятков мкм и выше); объемные дефекты (трещины и т.д.)

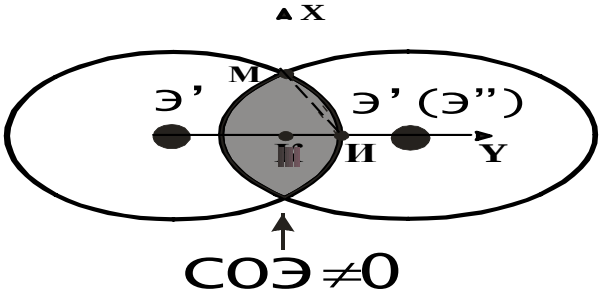


Рис. 1.2. Плоскостное изображение единой модели химической связи элементов тонкой структуры

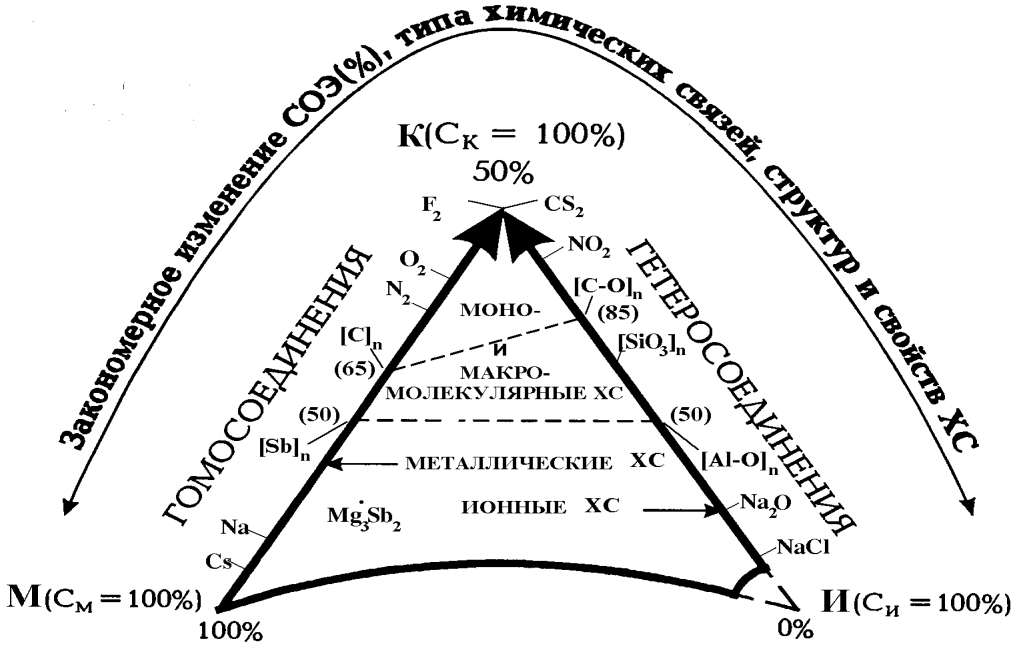


Рис. 1.3. «Химический треугольник» единства и различия химических связей и соединений (ХС) и основа систематизации природы металлических и неметаллических материалов

1.2. Тип химической связи элементов в тонком электронно-ядерном уровне структурной организации веществ и их способность к образованию различных по структуре и свойствам материалов

Общеизвестно, что металлические и полимерные материалы по способности проводить электрический ток диаметрально противоположны: металлы являются проводниками, а полимеры – диэлектриками. Однако ответ на вопрос: почему это так, и каким образом изменение типа связи элементов тонкой структуры материала при переходе от типичных неметаллов к металлам определяет отличия в их структуре и свойствах, не всегда очевиден.

Этот вопрос постоянно интересовал химиков и материаловедов, но переход от типичных неметаллов к металлам до последнего времени системно не оценивался.

В качестве демонстрации влияния элементного состава и типа химической связи (электронно-ядерная структура материала) на строение и далее на свойства металлов и неметаллов оценим воздействие на эти характеристики соотношения степеней ковалентности ($C_к$) и металличности ($C_м$) химических связей на примере гомоядерных соединений элементов Периодической системы (ПС) (табл. 1.2). Представленные данные свидетельствуют, что специфика строения гомоядерных химических соединений и их свойств, включая агрегатное состояние, определяется в первую очередь особенностями их химической связи (ХСв). Это позволило определить возможность конкретизации первого фундаментального уровня классификации (разделения) гомоядерных химических соединений ПС по преобладанию одной из двух компонент связи и провести ее на количественной основе. Характеристика различных металлических и неметаллических структур гомоядерных соединений (табл. 1.2) подразумевает их разделение на ряд следующих видов:

O_2 89,40 10,60 Кислород	– ковалентные низкомолекулярные соединения дискретного типа со строго определенным минимальным числом ядер или ядерных остовов в их структуре. (2, 3, 4, 6, 8…), например два и три ядра для O_2 и O_3.
$[C]_n$ 68,35 31,65 Углерод	– ковалентные многоядерные средне- (олиго-, где $n \leq 100$), высокомолекулярные соединения (макро-, где обычно $n > 100$) (дискретного типа) с линейной (к. ч. = 2) или одномерной разветвленной или плоско-сетчатой (к. ч. = 3) или двухмерной организацией, где n – степень полимеризации, а также объемно-сетчатой (к. ч. = 4) или трехмерной структурой (полимерные тела)
$Al_м$ 44,52 55,48 Алюминий	– металлические многоядерные соединения (непрерывного или бесконечноядерного типа) с числом катионов (типа Al^{3+}) в кристаллической решетке стремящихся к бесконечности (∞)

По признаку дискретности или непрерывности структурной организации гомосоединений ПС они разделяются на две основные группы: ковалентные (I) или молекулярные (дискретные – конечноядерные) и металлические (II) или немолекулярные (непрерывные –

«бесконечноядерные»). Первая группа преимущественно ковалентных связей, характеризуемых соотношением $C_к/C_м$ (в %) в интервале от 100/0,00 (у F_2) до 50,07/49,93 (у $[Sb]_n$), охватывает (табл. 1.2) неметаллические гомосоединения 16-ти p-элементов 13 – 17 групп ПС от F до Sb в ряду: F, O, N, Cl, Br, C, S, Se, I, P, At, Te, As, B, Si, Sb. Причем данные по соотношению $C_к/C_м$, полученные нами для связи At-At, равные 55,69/44,31 свидетельствуют о преимущественной её ковалентности, подтверждая предположение о молекулярной биядерной структуре этого соединения, построенного подобно другим галогенам, но характеризующегося сочетанием свойств неметаллов (галогенов) и металлов (типа Po, Pb и др.). В итоге I группа гомоядерных связей и соединений элементов расположена в правой верхней части ПС, начиная с F_2. Вторая группа преимущественно металлических связей, характеризуемых соотношением $C_к/C_м$ в интервале от 49,38/50,62 (у $Po_м$) до 18,59/81,41 (у $Cs_м$), охватывает металлические гомосоединения p-, d- и s-элементов 1 – 16 групп ПС, являясь значительно более многочисленной чем первая, занимая прежде всего левую и среднюю часть длиннопериодного варианта ПС. Гомоядерные связи этих 47 элементов ПС (не считая дополнительно франция, радия, лантанидов и актинидов) и их лабильность обеспечивает образование соответствующего количества различных металлов и их полиморфных модификаций.

На основе рассмотренных выше данных, можно уточнить положение «диагональной линии», традиционно проводимой для разделения металлов и неметаллов и которая проходит между парами элементов гомосоединений: B-Al, Al-Si, Ga-Ge, In-Sn, Pb-Sn, Bi-Sb, Po-Te, Po-At (в виде жирной сплошной линии) (табл. 1.2). Переход от одной к другой из двух вышеперечисленных основных групп является постепенным.

Следует отметить существование на границе этих двух основных групп (металлов и неметаллов) многоядерных переходных гомосоединений четырех элементов наиболее ярко проявляющих свою двойственность. Три из них (As, Sb и Sn) существуют в виде двух полиморфных форм (металлической и полимерной), а один – Ge (при практическом равенстве $C_к$ и $C_м$ связи Ge-Ge) обладает алмазоподобной полимерной структурой (полимерное тело) и одновременно обладает целым комплексом признаков и свойств, присущих металлическим или интерметаллическим соединениям. Специфику структуры гомоядерных соединений, существующих в виде двух полиморфных форм ($Э_м$ и $Э_н$) и причины этого явления можно связать с приблизительным равенством $C_к \approx C_м$ и соответствующей электронной конфигурацией элементов их образующих (s^2p^2 и s^2p^3).

Таблица 1.2

Периодическая система гомоядерных химических связей элементов и основных типов исходных металлических и неметаллических соединений и материалов их основе (Сироткин О.С. и др.)

1	2											13	14	15	16	17
$Li_м$ 23,42 76,58 Литий	$Be_м$ 39,69 60,31 Бериллий	$Be_м$ 1 39,69 2 60,31 3 Бериллий 4	1 - обозначение элемента, где м - металл 2 - степень ковалентности $C_к$, % 3 - степень металличности $C_м$, % 4 – название элемента									$[B]^3_n$ 51,03 48,97 Бор	$[C]^1_n$ $[C]^2_n$ $[C]^3_n$ 48,32 62,49 68,35 51,68 37,51 31,65 Углерод	N_2 78,80 21,20 Азот	O_2 89,40 10,60 Кислород	F_2 100 0 Фтор
$Na_м$ 22,52 77,57 Натрий	$Mg_м$ 33,26 66,74 Магний											$Al_м$ 44,52 55,48 Алюминий	$[Si]^3_n$ 50,27 49,73 Кремний	$[P]^2_n$ P_4 56,62 43,38 Фосфор	$[S]^1_n$ S_8 65,75 34,25 Сера	Cl_2 73,79 26,21 Хлор
		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12					
$K_м$ 20,67 79,33 Калий	$Ca_м$ 26,51 73,49 Кальций	$Sc_м$ 32,25 67,75 Скандий	$Ti_м$ 35,62 64,38 Титан	$V_м$ 41,16 58,84 Ванадий	$Cr_м$ 43,51 56,49 Хром	$Mn_м$ 43,84 56,16 Марганец	$Fe_м$ 44,02 55,98 Железо	$Co_м$ 46,67 53,33 Кобальт	$Ni_м$ 46,80 53,20 Никель	$Cu_м$ 49,33 50,67 Медь	$Zn_м$ 46,54 53,45 Цинк	$Ga_м$ 44,24 55,76 Галлий	$[Ge]^3_n$ 49,46 50,54 Германий	$As_м$ $[As]^2_n$ 53,16 54,29 46,84 46,71 Мышьяк	$[Se]^1_n$ Se_8 65,29 34,71 Селен	Br_2 71,06 56,49 Бром
$Rb_м$ 19,50 80,50 Рубидий	$Sr_м$ 24,31 75,69 Стронций	$Y_м$ 30,36 69,64 Иттрий	$Zr_м$ 33,14 66,86 Цирконий	$Nb_м$ 36,43 63,57 Ниобий	$Mo_м$ 38,71 61,29 Молибден	$Tc_м$ 41,54 58,46 Технеций	$Ru_м$ 49,38 50,62 Рутений	$Rh_м$ 44,22 55,78 Родий	$Pd_м$ 38,65 61,35 Палладий	$Ag_м$ 39,11 60,89 Серебро	$Cd_м$ 42,12 57,88 Кадмий	$In_м$ 43,64 56,36 Индий	$Sn_м$ $[Sn]^3_n$ 45,62 47,67 54,38 53,33 Олово	$Sb_м$ $[Sb]^2_n$ 48,96 50,07 51,04 49,93 Сурьма	$[Te]^1_n$ 54,92 45,08 Теллур	I_2 59,24 40,76 Йод
$Cs_м$ 18,59 81,41 Цезий	$Ba_м$ 23,98 76,02 Барий	$La_м$ 30,15 69,85 Лантан	$Hf_м$ 32,71 67,29 Гафний	$Ta_м$ 35,64 64,36 Тантал	$W_м$ 38,48 61,52 Вольфрам	$Re_м$ 42,18 58,82 Рений	$Os_м$ 49,38 50,62 Осмий	$Ir_м$ 49,38 50,62 Иридий	$Pt_м$ 38,60 61,40 Платина	$Au_м$ 38,43 61,57 Золото	$Hg_м$ 41,13 58,84 Ртуть	$Tl_м$ 42,52 57,48 Таллий	$Pb_м$ 44,98 55,02 Свинец	$Bi_м$ 47,20 52,80 Висмут	$Po_м$ 49,38 50,62 Полоний	At_2 55,69 44,31 Астат

Переход полимерной формы в металлическую должен быть следствием соответствующего изменения типа связи гомоядерного соединения. Например, белое металлическое олово (β-форма) получается при повышении температуры выше 286 К (до 298 К) из серого полимерного олова (α-форма).

Это сопровождается изменением алмазоподобной структуры и свойств последнего, когда имеет место рост к. ч. с 4 до 6 и плотности с 5,75 до 7,31 г/см^3. Естественно, что $C_м$ связи должна в этом случае возрастать. В результате в точке пересечения граничных линий четырех гомосоединений Al, Ga, Si и Ge происходит раздвоение жирной линии (с охватом жирным пунктиром гомосоединений элементов Ge, As, Sn, Sb), которая затем вновь объединяется в точке пересечения границы гомосоединений других четырех элементов (Sb, Te, Bi и Po).

Причем, именно вдоль этой «диагональной линии» располагается большее число материалов, обладающих полупроводниковыми свойствами (p-элементы ПС – Si, P, S, Ge, As, Se, Sb, Sn, Bi, Te, J), а левее её – металлические проводники.

Далее внутри первой группы (ковалентных соединений) по признаку конечно- или «бесконечноядерные» вещества следует выделить три подгруппы гомосоединений*:* Ia, Iб и Iв. Подгруппа Ia, отделенная тонкой пунктирной линией, включает в себя семь биядерных молекулярных соединений элементов 15 – 17 групп ПС: F, O, N, Cl, Br, J, At, которые характеризуются изменением соотношения $C_к/C_м$ (в %) в интервале от 100,00/0,00 до 55,69/44,31. В результате, подтверждается фундаментальное химическое положение, утверждающее, что ковалентносвязаность (или преобладание ковалентной компоненты связи над любой другой) элемента в ХС является основным условием образования молекулярного вещества и материала на его основе. Подгруппа Iб состоит из одно- и двухмерных олиго- и макромолекул на основе шести элементов: P, As, Sb, S, Se, Te. Подгруппа Iв – промежуточных (или переходных) многоядерных гомосоединений, между типично ковалентными (молекулярными) и металлическими. К ним следует отнести преимущественно ковалентные соединения p-элементов 13 и 14 групп ПС (характеризуемые приблизительно равными или близкими по величине $C_к$ и $C_м$ гомоядерными связями и соответствующей электронной конфигурацией s^2p^1 и s^2p^2) в виде алмазоподобных полимерных кристаллов гомосоединений $[B]^2_n$, $[C]^{1,2,3}_n$, $[Si]^3_n$, $[Ge]^3_n$, $[Sn]^3_n$. В этих соединениях степень полимеризации – n (или число ядер в их структуре) реально определить невозможно. Это связано с тем, что они

построены не из индивидуальных макромолекул (или высокомолекулярных соединений) с определенной n, (связанных относительно слабым межмолекулярным ван-дер-ваальсовым взаимодействием), а являются трехмерными ковалентными структурами (монокристаллами), называемыми часто полимерными телами. Поэтому применение к ним понятия молекулы или макромолекулы (то есть индивидуальной «частички» дискретного соединения с определенным числом ядер) уже не имеет смысла, и по признаку «бесконечноядерности» эти соединения являются уже более родственными металлическим структурам, а по признаку «ковалентносвязанности» ядер к ковалентным. Причем в следующем ряду этих гомосоединений ($[C]_n^{1,2,3}$, $[Si]_n^3$, $[Ge]_n^3$, $[Sn]_n^3$) вместе с ростом $C_м$ и постепенным преобразованием ковалентной связи в металлическую наступает момент, когда имеет место образование связи Sn-Sn, которая обеспечивает существование двух полиморфных форм: металлической и неметаллической (ковалентной) полимерной. Далее в гомосоединении Pb имеет место качественный скачек превращения гомоядерной связи Pb-Pb в классическую многоцентровую металлическую с образованием типичного металла ($Pb_м$).

Анализ влияния изменения соотношения $C_к/C_м$ гомоядерной связи на структуру соединений в ряду элементов 16 группы ПС от кислорода к теллуру свидетельствует, что с увеличением $C_м$ (и соответствующим уменьшением $C_к$) происходит увеличение числа ядер в устойчивых при нормальных условиях типах ХС на их основе: кислород-2, сера-8, селен и теллур-n и полоний - «бесконечноядерная» кристаллическая металлическая решетка. Аналогичное влияние роста $C_м$ гомоядерной связи на увеличение числа ядер в структуре веществ наблюдается и для гомоядерных соединений элементов 15 группы ПС сверху вниз. При этом при переходе от гомосоединений элементов 17 и 16 групп ПС к 15 и далее к 14 (внутри соответствующих периодов ПС справа налево) имеет место факт дополнительного влияния электронной конфигурации ядер (атомных остовов) на способность к образованию низкомолекулярных (моно-), олиго- (или мезо-) и высокомолекулярных, а далее и металлических соединений, т.е. при переходе от 17 и 16 к 15, 14, 13 группам и далее (внутри соответствующего периода ПС) в целом увеличивается многоядерность соответствующих гомосоединений. По мере роста $C_м$ гомоядерной связи элемента внутри периодов справа налево и по мере роста его номера (сверху вниз) вероятность образования стабильных низкомолекулярных веществ (типа F_2, O_2 и т.д.) постепенно уменьшается,

т. е. во втором периоде в обычных условиях гомосоединения образуют максимальное число газообразных мономеров 3 (биядерные молекулы F_2, O_2 и N_2), в 3-м – 2 (Cl_2, S_8, причем число ядер в мономере все равно увеличивается), в 4-м – 1 (Br_2) и т.д.

В результате, очевидно, что все практически значимые вещества-материалы (особенно конструкционного типа) представляют собой многоядерные химические системы, появление которых определяется обусловленным граничным значением степени металличности, после достижения, которой низкомолекулярные вещества преобразуются в высокомолекулярные (образуя полимеры) и далее в металлические, которые находятся преимущественно в твердом агрегатном состоянии.

Влияние типа связи компонентов тонкой структуры материала, в частности на основе гомоядерных соединений Периодической системы элементов, на их проводимость (электрическое сопротивление) потверждает деление металлических и неметаллических материалов на диэлектрики, проводники и полупроводники (рис. 1.4).

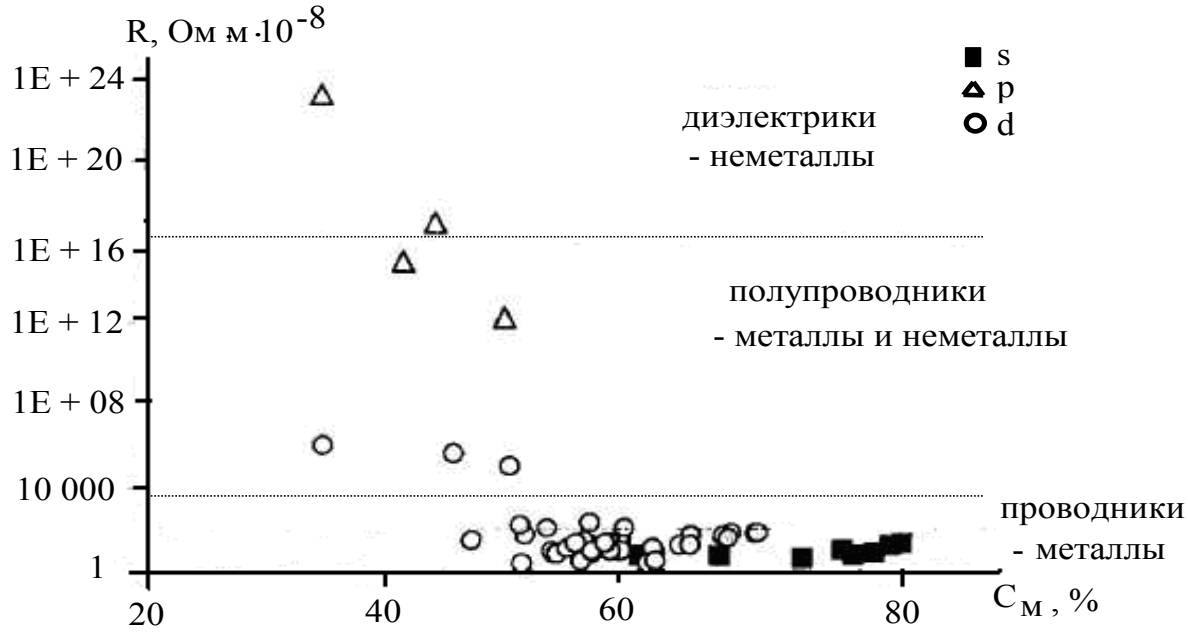


Рис. 1.4. Зависимость электрического сопротивления (R) от степени металличности $C_м$ материалов на основе гомоядерных химических соединений s-, p- и d-элементов Периодической системы

Анализ данного рисунка показывает, что на электрическое сопротивление R вещества влияет степень металличности $C_м$ химической связи компонентов, из которой видно, что в этой зависимости можно выделить две области, занимаемые соответствующими материалами.

Первую зону образуют металлы; для нее характерно относительно небольшое абсолютное значение градиента $\Delta R/\Delta C_м$. Вторая область сформирована полупроводниками и диэлектриками; данная площадь характеризуется высокой величиной этого же параметра $\Delta R/\Delta C_м$. Условной границей между ними можно считать уровень $C_м \approx 50$ % (и, соответственно, $C_к$ также около 50 %).

В случае гетероядерных связей в тонкой структуре материала прогнозирование их строения и свойств наиболее целесообразно проводить в рамках Системы химических связей и соединений (СХСС) в виде «Химического треугольника» (рис. 1.3).

При более полном рассмотрении этой системы видно, что исходные соединения и полупроводники на их основе располагаются в области средней линии (50/50 %), разделяющей «Химический треугольник» на две части, проводники – вблизи вершины М, а диэлектрики около точки К (или И в случае ионных). Отсюда следует, что проводники и полупроводники (это преимущественно соединения на основе s-, d- и p-элементов) характеризуются специфическим составом, превышением металлической (металлической и ионной) компоненты химической связи над ковалентной или их приблизительного равенства.

Диэлектрики (соединения, образуемые p-элементами или p- и s-элементами) также обладают своеобразным составом, преобладанием степени ковалентности связи над металличностью в гомоядерных соединениях и над металличностью и ионностью вместе взятых в гетероядерных соединениях. Высокие значения ковалентной компоненты связи по сравнению с металлической в органических углеводородах приводят к образованию ими высокомолекулярных и полимерных (гомоцепных) соединений, на основе которых производят большое количество изоляционных материалов. Диэлектрическими свойствами также обладают гетероядерные (гетероцепные) неорганические (безуглеродные) полимерные вещества (фосфаты, силикаты) и изготовленные из них материалы (типа неорганических стекол, керамик, ситаллов и т.д.), в которых определяющей служит ковалентная компонента (с появлением дополнительно ионной). Материалы, вырабатываемые из преимущественно ионных соединений – солей, состоящих из s- и p-элементов (типа NaCl), где роль металличности связи не является определяющей, также проявляют свойства диэлектриков.

Эти выводы далее подтверждаются перечнем реальных диэлектрических, проводниковых и полупроводниковых материалов и их отличительных свойств.

Вопросы для самопроверки

1. Перечислите уровни структурной организации материалов (металлы и неметаллы).
2. Покажите единства и различия в структуре и свойствах металлических и неметаллических материалов.
3. Дайте сравнительную характеристику структуры и свойств веществ и материалов с преобладанием одной из трех компонент (металлической, ковалентной и ионной) химсвязи.
4. Объясните, что такое Система химических связей и соединений (СХСС), химических веществ и материалов. Укажите, на основе каких положений она разработана.
5. Приведите классификацию химических веществ и материалов на их основе в зависимости от положения в системе химических связей и соединений.
6. Продемонстрируйте, как влияет изменение степени металличности связи в химическом соединении на электрические свойства материала.

РАЗДЕЛ 2. КЛАССИФИКАЦИЯ МАТЕРИАЛОВ ПО ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ СВОЙСТВАМ

Как было показано в разделе 1, тип химической связи элементов вещества влияет на их свойства, в частности, на электрические, определяемые их отношением к электрическому полю, а именно на способность проводить электрический ток и величину удельного сопротивления (ρ), по которым электротехнические материалы подразделяются на три группы: диэлектрики, проводники и полупроводники. При этом диэлектриками являются материалы с ρ более 10^8 Ом•м, проводниками – менее 10^{-5} Ом•м. Для полупроводниковых материалов значения удельного сопротивления лежат в интервале от 10^{-5} до 10^8 Ом•м.

Поэтому наряду с вышеприведенным определением электротехнических материалов (ЭТМ) с учетом типа химической связи элементов в соединениях можно дать еще следующее.

Электротехническими материалами следует считать функциональные вещества молекулярного (ковалентного) и немолекулярного (металлического или ионного) строения, характеризуемые, в зависимости от типа связи элементов электронно-ядерного уровня, структурой, определяющей их различное поведение в электромагнитном поле.

Деление электротехнических материалов на диэлектрики, проводники и полупроводники наиболее наглядно объясняется энергетическими диаграммами зонной теории твердого тела (рис. 2.1).

Данная концепция рассматривает твердое тело как единый комплекс взаимодействующих частиц. Она представляет собой «теорию молекулярных орбиталей (ТМО)» для систем с очень большим числом атомов (~ 10^{23}).

Как известно, в понятиях ТМО при взаимодействии двух элементов атомарного уровня происходит перекрывание их атомных орбиталей (АО) с образованием связывающих и разрыхляющих молекулярных орбиталей (МО) и каждое атомное энергетическое состояние расщепляется на два, в системе из четырех элементов – на четыре и т.д. молекулярных состояний. Чем больше элементов вступает во взаимодействие, тем выше молекулярных состояний.

Происхождение энергетических зон находит объяснение в следующем. Мы имеем число N изолированных элементов. В каждом из них энергия электронов изменяется скачками и вследствие этого характеризуется набором определенных, дискретных уровней любому

энергетическому уровню соответствует количество N совпадающих областей энергии. Данные элементы образуют при сближении кристалл. При этом каждое атомное состояние смещается энергетически и расщепляется на число N подобных состояний (рис. 2.2).

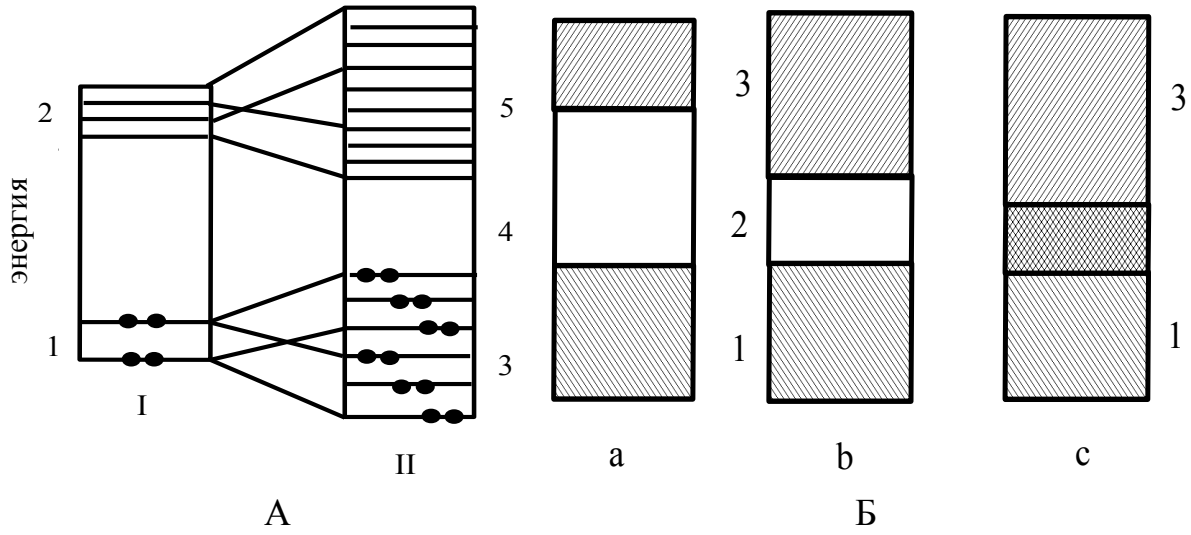


Рис. 2.1. Схематическое изображение зонной теории твердого тела:
А. Схема расположения энергетических уровней: I – для уединенного атомарного элемента: 1 – энергетические уровни атома в нормальном состоянии; 2 – область возбуждения; II – для твёрдого (кристаллического) тела зоны: 3 – валентная или заполненная электронами; 4 – запрещённая или запрещённой энергии; 5 – свободная или проводимости; Б. Энергетические диаграммы: a – диэлектриков, b – полупроводников, c – проводников; зоны: 1 – валентная; 2 – запрещенная; 3 – проводимости

Так как значение числа N очень велико (в 1 $см^3$ металлического кристалла содержится $10^{22} – 10^{23}$ атомных остовов), то данное количество состояний, сближаясь, образует энергетическую разрешенную зону. Таким образом, энергетические зоны возникают в результате расщепления дискретных уровней энергии электрона в атомарных соединениях под влиянием их взаимодействия в решетке.

Различия состояний электронов в границах зоны по энергии равно 10^{-22} эВ. В связи с этим, изменение энергии электрона в ней можно представить, как непрерывную полосу. Орбитали энергетической зоны можно считать аналогами МО, размещающихся по всему кристаллу. Предположим, что атомные остовы расположены в узлах некой кристаллической решетки с межъядерными расстояниями, во много раз большими, чем в решетке реального кристалла. Энергетические состояния такого гипотетического кристалла представляют собой квантовые состояния изолированных атомов. Их сближение отвечает взаимодействию

друг с другом и превращению атомных энергетических уровней в соответствующие зоны энергий (рис. 2.3).

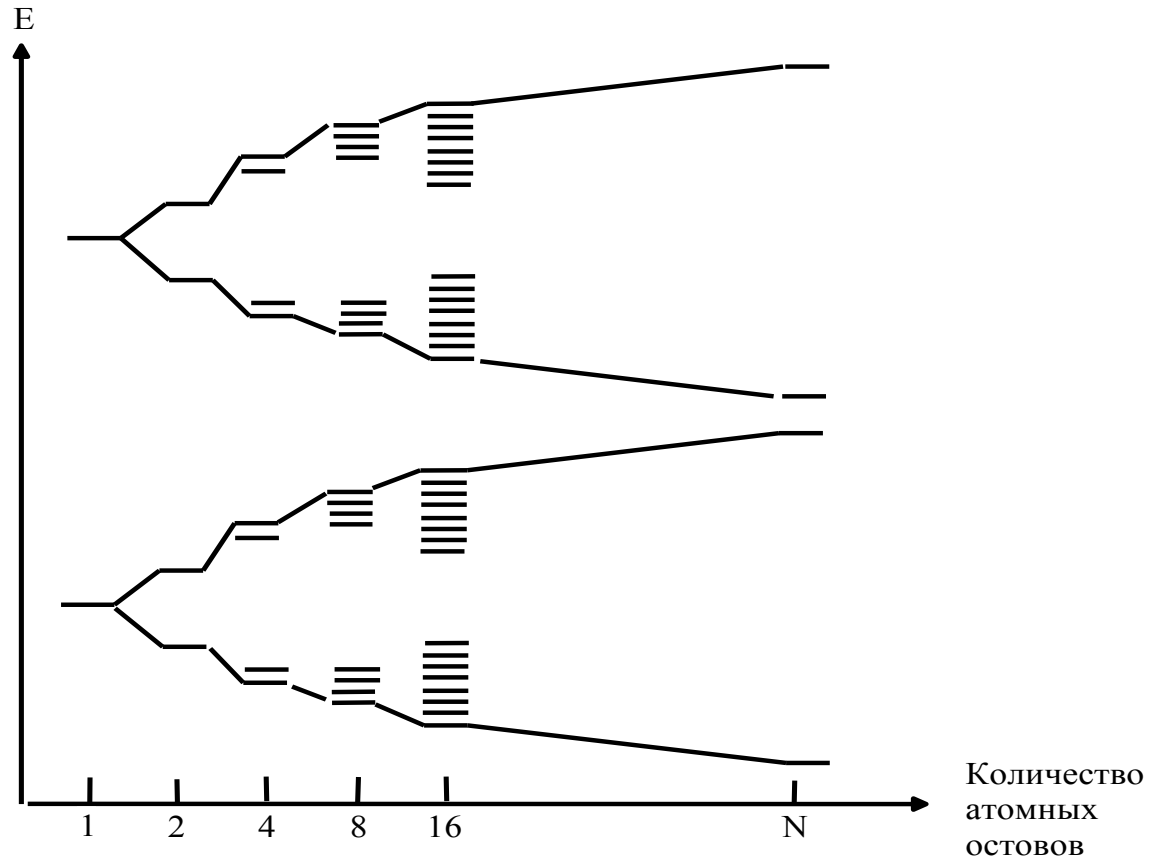


Рис. 2.2. Построение энергетических зон при последовательном присоединении элементов

Каждая из зон ограничена снизу и сверху некоторой минимальной («дно») и максимальной («потолок») энергией (рис. 2.3). Они называются разрешенными зонами и отделены друг от друга полосой запрещенных энергий. Ширина и положение энергетических зон определяются величиной равновесного межъядерного расстояния $r_в$. Размеры разрешенных областей увеличиваются по мере возрастания энергии, и широкие верхние энергетические участки в некоторых случаях могут перекрывать друг друга, образуя сложную единую зону.

Орбитали энергетической зоны заполняются двумя электронами, как и орбитали атомных и молекулярных соединений, в порядке расположения по энергиям и в соответствии с принципом Паули. Следовательно, максимально возможное число электронов в областях, возникающих за счёт перекрывания s-, p-, d- и f-атомных орбиталей, соответственно равно 2N (s-), 6N (p-), 10N (d-) и 14N (f-зона). Это обстоятельство приводит

к тому, что число электронов, энергии которых лежат в пределах какой-либо разрешённой зоны, ограничено. Или, вместимость каждой энергетической области конечна.

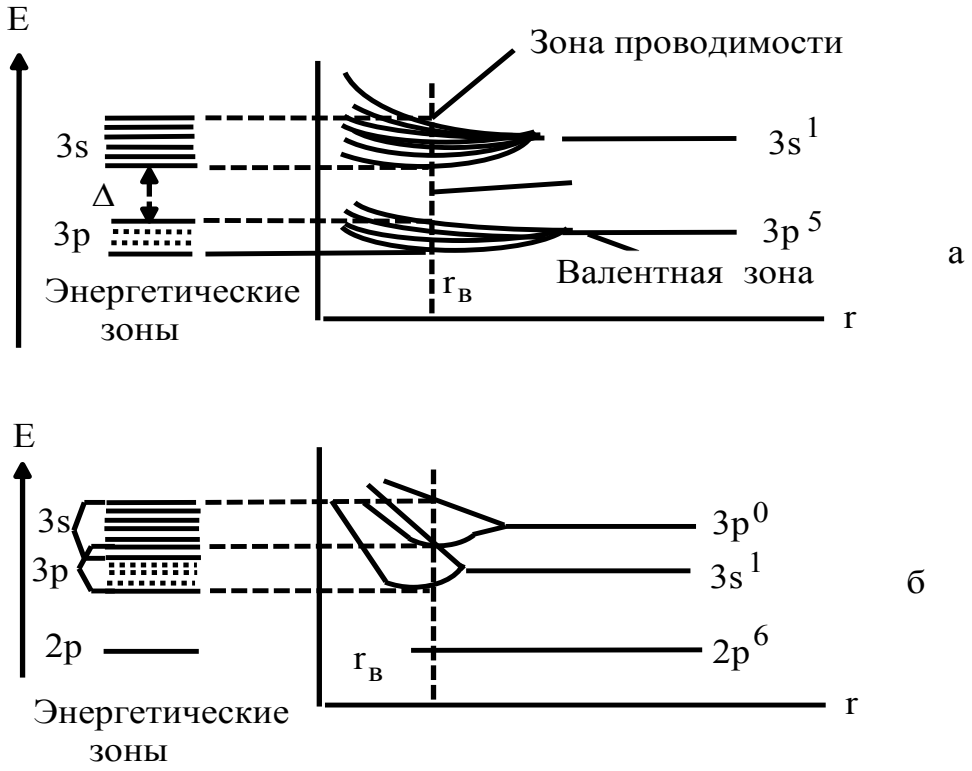


Рис. 2.3. Возникновение энергетических зон кристалла из атомных уровней по мере их сближения; области: а – не перекрываются; б – перекрываются

Вследствие этого часть низкорасположенных зон энергии окажется целиком заполненной электронами, а следующая за ними область – либо заполненной частично, либо пустой. Более же высокие участки будут наверняка свободными. Конечная вместимость энергетических зон существенно проявляется в процессах переноса электрического заряда в электронном газе. При создании электрического тока движение электронов ускоряется электрическим полем, увеличивается их энергия, и они переводятся в новые квантовые состояния. На энергетических диаграммах это соответствует возбуждению электронов, т.е. переходу их с первоначальных энергетических уровней на другие, более высокие внутри зоны. Электроны целиком заполненной области, хотя и находятся в движении, не могут дать никакого вклада в электрический ток. Область, которую занимают электроны, осуществляющие связь, называется валентной зоной, в ней общая энергия меньше или равна энергии

связанных электронов. Участок, незанятый электронами и расположенный выше валентной области, называется зоной проводимости, в которой общая энергия больше или равна энергии электронов проводимости. В зависимости от электронного строения элементов и симметрии кристаллической решетки валентная и свободная области могут перекрывать или не перекрывать друг друга. Участок, в котором общая энергия системы равна разности между энергиями связанных электронов и электронов проводимости, называется запрещенной зоной или зоной запрещенных энергий. В соответствии с характером расположения и заполнения этих участков электронами вещества являются диэлектриками (изоляторами), полупроводниками и проводниками (металлами). Ширина запрещенной зоны ΔE диэлектриков составляет более 4 эВ, полупроводников лежит в интервале от 0,1 до 4 эВ. В металлических кристаллах вследствие перекрывания валентной и свободной областей зона запрещенных энергий отсутствует. Компоненты скорости этих электронов направлены в противоположные стороны. Поэтому электроны целиком заполненной зоны можно разбить на пары, создающие противоположно направленные токи, а следовательно, результирующий ток, формируемый такой совокупностью электронов, всегда равен нулю. Чтобы создать отличный от нуля электрический ток, мы должны были бы возбудить электроны внутри зоны и перевести часть из них на более высокие уровни. Однако, так как в целиком заполненной зоне все имеющиеся квантовые состояния заняты, то вследствие принципа Паули это оказывается невозможным.

Таким образом, для электропроводности существенны только две энергетические зоны: та, которая при температуре абсолютного нуля заполнена лишь частично или пуста (зона проводимости), и лежащая непосредственно под нею, целиком, заполненная область (валентная зона). Она также принимает участие в электропроводности, так как при повышении температуры часть электронов, находящихся под потолком этой зоны, возбуждается в вышерасположенную незаполненную область (проводимости), и поэтому валентная зона становится уже не целиком заполненной.

Алмаз является кристаллическим веществом. Основной тип химической связи в его кристаллах ковалентный. Ширина запрещенной зоны ΔE равна 5,7 эВ. Электроны углерода полностью заполняют валентную зону. Переход электронов из нее в область проводимости требует большой энергии возбуждения, которая в обычных условиях не реализуется, поэтому алмаз является диэлектриком.

Кремний обладает такой же кристаллической структурой, что и алмаз. Поэтому в его кристалле валентная область заполнена полностью. Но ширина запрещенной зоны в данном случае равна всего лишь 1,12 эВ. Вследствие этого, при небольшом возбуждении валентные электроны спокойно преодолевают запрещенную зону и переходят в зону проводимости. Поэтому кремний является полупроводником.

Типичными полупроводниками являются кристаллы, энергетические зоны которых при абсолютном нуле заполнены целиком, либо совершенно пусты.

В кристалле хлорида натрия валентные электроны Na ($3s^1$) Cl ($3s^2 3p^5$) заполняют валентный энергетический уровень 3p. В представлении теории ионной связи это отвечает переходу электронов от Na к Cl и образованию ионов Na^+ и Cl^-. Так как разрыв в энергиях между валентной 3p- и свободной 3s-зонами большой, в частности, ΔE составляет около 6 эВ, то в обычных условиях, а именно в кристаллическом состоянии, NaCl проводимостью электрического тока не обладает. Ионная проводимость у хлорида натрия реализуется в расплавленном или растворенном состоянии (в воде), когда он легко диссоциирует на ионы, а также под действием электрического поля.

У элементов типа натрия и меди на внешнем электронном уровне имеется лишь один s-электрон, способный участвовать в образовании связи. Поэтому в их кристаллах валентные зоны, построенные из s-атомных орбиталей, заполнены только наполовину. На основании этого, при незначительном возбуждении энергетическое состояние каждого из электронов будет меняться в пределах всей энергетической области. Это имеет место, например, при приложении к металлам электрического поля. При этом электроны начинают двигаться в направлении поля и определяют способность металлов проводить электрический ток.

В случае элементов с двумя валентными электронами на внешнем слое s-зона будет полностью заполнена. Однако в таких металлах s- и p-уровни у изолированных элементов по энергии близки. Поэтому в их кристаллах соответствующие зоны перекрываются. Вследствие этого, число валентных электронов также недостаточно для заполнения энергетических уровней перекрывающихся областей.

Таким образом, металлические кристаллы образуют элементы, у которых число валентных электронов мало по сравнению с количеством энергетически близких валентных орбиталей, т.е. при температуре абсолютного нуля одна из энергетических зон заполнена частично. Поэтому химическая связь в металлах сильно делокализована.

В настоящее время данная классификация еще более наглядно объясняется расположением гомо- и гетероядерных химических веществ в Системе химических связей и соединений (СХСС), автором которой является О.С. Сироткин, через соотношение компонент химической связи, а именно ковалентной, металлической и ионной в гетеросоединении и ковалентной и металлической в гомосоединении (рис. 1.3 и табл. 1.2 в разделе 1).

Анализ значений степеней ковалентности, ионности и металличности химической связи при последующем описании соединений и величин их удельного электрического сопротивления (электропроводности) показывает, что чем больше отличаются степени металличности и ковалентности друг от друга при росте первой, то тем выше проявляется способность вещества проводить электрический ток. И тем самым подтверждается их отнесение к проводниковым, полупроводниковым или диэлектрическим материалам (рис. 1.4).

Вопросы для самопроверки

1. Дайте определения «электротехнические материалы».
2. Покажите, как классифицируются ЭТМ по поведению в электрическом поле. Перечислите признаки такого деления.
3. Покажите связь классификации ЭТМ по электрическим свойствам с энергетическими диаграммами зонной теории твердого тела.
4. Дайте определения валентной, свободной и запрещенной зон.
5. Обоснуйте, чем отличаются энергетические диаграммы проводников, полупроводников и диэлектриков.

РАЗДЕЛ 3. ДИЭЛЕКТРИКИ

3.1. Общие положения

Веществам, достаточно устойчивым к сильным электрическим полям, английский физик М. Фарадей дал название «диэлектрики».

В настоящее время диэлектриками называют вещества, основным электрическим свойством которых является способность поляризоваться в электрическом поле и в которых возможно существование электростатического поля, так как электрические заряды их атомов, молекул или ионов связаны. Применяемые в качестве диэлектриков соединения содержат и свободные заряды, которые, передвигаясь в электрическом поле, вызывают электропроводность на постоянном напряжении. Но количество этих несвязанных зарядов в данных веществах незначительно, и вследствие этого протекающий в них ток достаточно мал. Поэтому диэлектрические материалы обладают высоким по величине сопротивлением прохождению тока.

Согласно ГОСТ 21515-76 диэлектрическими считают класс электротехнических материалов, предназначенных для использования их диэлектрических свойств, а именно большого сопротивления прохождению электрического тока и способности поляризоваться. Электроизоляционными материалами называют «диэлектрические материалы, предназначенные для электрической изоляции», являющейся неотъемлемой частью электрического оборудования и необходимой для того, чтобы не пропускать ток по не предусмотренным электрической схемой путям.

По агрегатному состоянию диэлектрические материалы разделяются на газообразные, жидкие и твердые. По происхождению они бывают природные, искусственные и синтетические.

Природный материал – это тот вид вещества, который существует в природе независимо от человека, используется им на практике в первозданном виде и (или) обеспечивает возможность получения новых (искусственных или синтетических) материалов (металлов, керамики, полимеров и т.д.), не существующих в природе, определяет их структуру, свойства и области применения. Искусственные и синтетические материалы – это продукты превращения природных веществ в новый их вид, иногда не существующий в земной коре. Искусственный – это материал, полученный искусственным путем подобно природному. То есть такого же состава, строения и свойств. Синтетический материал – это вещество или композиция, синтезированные химическим путем из простых или сложных веществ с новыми составом, строением и свойствами, и не существующий в природе.

По назначению диэлектрические материалы делят на пассивные электроизоляционные материалы и активные диэлектрики. Пассивными диэлектриками являются вещества, которые применяются в качестве электроизоляционных материалов и диэлектриков конденсаторов обычных типов. Электроизоляционные материалы – это диэлектрики, которые не допускают утечки электрических зарядов, т.е. с их помощью отделяют электрические цепи друг от друга или токоведущие части устройств, приборов и аппаратов от проводящих, но нетоковедущих областей и диэлектрическая проницаемость их особой роли не играет. Если материал используется в качестве диэлектрика конденсатора определенной емкости, то величина диэлектрической проницаемости имеет значение.

Сегнето-, пьезо- и пироэлектрики, электроалюминофоры, материалы для излучателей и затворов в лазерной техники, электреты и др. являются активными (управляемыми) диэлектриками.

Особую группу составляют затвердевающие материалы, которые в исходном состоянии являются жидкостями, а в процессе производства изоляции отверждаются и в период эксплуатации являются твердыми. К ним относятся компаунды, клеи, лаки, эмали и др.

Основные физические свойства диэлектрических материалов (электрические, тепловые и механические) тесно связаны между собой. Наиболее важными электрическими свойствами являются: электро-проводность, поляризация, электрические потери, электрическая прочность и электрическое старение. Тепловые (термические) свойства – это термическое расширение, теплоемкость, теплопроводность, нагревостойкость и др., которые определяются внутренней структурой и энергией электронов, ионов, молекул вещества. К механическим свойствам относятся упругость, прочность, твердость, вязкость и т.д., обусловленные внутренними связями между атомными остовами и молекулами.

В технике, технологии производства и эксплуатации электротехнического оборудования предъявляют самые разнообразные требования по свойствам диэлектрических материалов. Кроме необходимых электрических свойств диэлектрические материалы должны обладать еще и требуемыми термическими, механическими и многими другими свойствами.

Таким образом, к диэлектрикам относятся вещества ковалентного и ионного типов, способные поляризоваться под действием электрического поля. В ковалентных молекулах имеются в равных количествах отрицательные и положительные заряды, а в ионных − ионы, которые

не могут свободно перемещаться внутри диэлектрика. Под действием электрических сил носителя зарядов в диэлектрике лишь немного смещаются или изменяют свою ориентацию, а именно поляризуются.

При выборе диэлектрического материала в каждом конкретном случае следует учитывать не только электрические, но и их механические, термические, физико-химические и химические свойства.

*Механические свойства***.** В процессе эксплуатации на материал действуют различные нагрузки (сжатие, растяжение, сдвиг, кручение и др.). Поэтому большое значение имеют такие свойства твёрдых диэлектриков, как, прочность, пластичность, твёрдость и эластичность (упругость) и пр.

Твёрдые электроизоляционные материалы обладают значительной хрупкостью и твёрдостью. Это объясняется тем, что по химической природе, а именно по типу связи компонентов они, являются ковалентными, ионными и ковалентно-ионными соединениями. Внутренняя структура их достаточно сложная и состоит из многоатомных образований.

Эластичность (упругость) – это свойство материала проявлять упругую (обратимую) деформацию без разрушения под воздействием небольших усилий.

Для жидких диэлектриков о стабильности их структуры и изоляционных свойствах в процессе переработки и применения судят по следующим параметрам: горючесть, температура застывания, вязкость и другие.

Масла – это горючие пожароопасные жидкости.

Пожароопасность веществ и материалов – это совокупность свойств, характеризующих их способность к возникновению и распространению горения. *Горючесть* – это способность к воспламенению, поддержанию огня, самовоспламенению (различной степени горючести). Следствием горения может быть пожар и взрыв. Пожароопасность оценивается такими характеристиками, как температуры вспышки и воспламенения (возгорания).

Температура вспышки ($T_{всп}$) – наименьшая теплота конденсированного вещества, при которой в условиях специальных испытаний над его поверхностью образуются пары, способные вспыхнуть в воздухе при поднесении к ним внешнего источника зажигания (пламени или высоконагретого образца). Устойчивое горение при этом не устанавливается вследствие малой скорости испарения горючей жидкости. Данный параметр показывает, при какой температуре вещество подготовлено к воспламенению и становится огнеопасным в открытом сосуде. В зависимости от его величины горючие жидкости подразделяются на: легковоспламеняющиеся (ЛВЖ) с температурой вспышки не выше

61 °С (в закрытом) или не более 66 °С (в открытом сосуде); горючие (ГЖ) с $Т_{всп}$ паров выше, соответственно, 61 и 66 °С.

Легковоспламеняющиеся жидкости в свою очередь делятся на три группы: а) особо опасные ЛВЖ, имеющие температуру вспышки от –18 °С и ниже в закрытом сосуде или –13 °С и менее в открытом; б) постоянно опасные ЛВЖ, имеющие $Т_{всп}$ выше –18 °С до 23 °С в закрытом сосуде или более –13 °С до 27 °С – в открытом; в) опасные при повышенной температуре ЛВЖ; к данной группе относятся жидкости с температурой вспышки выше 23 °С до 61 °С включительно (в закрытом сосуде) или более 27 °С до 66 °С – в открытом.

Температура воспламенения (возгорания) ($Т_{воспл}$) – наименьший параметр вещества, при котором в условиях специальных испытаний оно выделяет горючие пары и газы с такой скоростью, что при воздействии на них источника зажигания наблюдается способность воспламеняться.

Разница между температурой вспышки и воспламенения для ЛВЖ составляет 1 – 2 °С, для ГЖ – до 10 – 15 °С и более, но не выше чем на 25 – 35 °С.

Горение сопровождается выделением тепла, продуктов сгорания и свечением. Для устойчивого горения необходимо, чтобы теплообразование при этом процессе было больше теплоотдачи в окружающую среду. Если в результате горения образуются газы, то горение сопровождается пламенем.

Процесс воспламенения горючих газов и жидкостей без поднесения к ним открытого огня, а только под влиянием внешнего воздействия тепла называется самовоспламенением.

Температура самовоспламенения – это самый низкий тепловой параметр вещества, при котором происходит резкое увеличение скорости экзотермической реакции, заканчивающейся пламенным горением.

Важной характеристикой жидких диэлектриков (электроизоляционных масел, лаков, заливочных и пропиточных компаундов и т.п.) является вязкость. По ней судят о процессах теплоотдачи в аппаратах. От неё зависят электропроводность и диэлектрические потери диэлектриков.

Вязкость – свойство жидкости, которое определяет сопротивление внешним воздействиям. Данную характеристику можно представить, как внутреннее трение между отдельными слоями жидкости при их смещении относительно друг друга. Она определяется силами межмолекулярного взаимодействия. Вязкость сильно зависит от температуры и с её увеличением снижается.

Существуют два основных параметра для определения вязкости жидкости: динамическая (абсолютная) и кинематическая вязкость. Динамическая вязкость η – это отношение единицы силы f, необходимой для смещения слоя жидкости на единицу расстояния, к единице площади слоя S с изменением скорости движения в направлении перпендикулярном плоскости перемещения dV/dy $\eta = f/[S\bullet(dV/dy)]$.

В метрической системе единиц она определяется как дина-секунда на квадратный сантиметр, называемой Пуаз (обозначение: русское – пз, латинское – P) – единица динамической вязкости в системе единиц СГС.

Один пуаз равен вязкости жидкости, оказывающей сопротивление силой в 1 дину взаимному перемещению двух слоев жидкости площадью 1 $см^2$, находящихся на расстоянии 1 см друг от друга и взаимно перемещающихся с относительной скоростью 1 см/сек (1 пз = г/см•с = 0,1 $Н{\cdot}с/м^2$. Названа в честь Жан Луи Мари Пуазейля. Пуаз имеет аналог в системе СИ – паскаль-секунда (Па·с). 1 паскаль-секунда = 10 пз. Для удобства используют единицу сантиПуаз, которая равна одной сотой Пуаза.

Кинематическая вязкость ν ($м^2/с$), равна отношению динамической вязкости к плотности d ($г/см^3$) жидкости $\nu = \eta/d$. Единица измерения ν – стокс, входящая в систему единиц СГС. По имени Дж. Габриэля Стокса. Международное обозначение – St, на русском языке – Ст. Один стокс равен кинематической вязкости, при которой динамическая вязкость среды плотностью 1 $г/см^3$ равна 1 пз. В системе СИ единицей измерения вязкости служит $м^2/с$: 1 Ст = $см^2/с$ = 10^{-4} $м^2/с$. На практике часто применяется в 100 раз меньшая единица – сантистокс (сСт, cSt): 1 сСт = 1 $мм^2/с$.

При оценке вязкости жидкости на практике пользуются не абсолютными её значениями, а относительными, называемыми *условными* и обозначаемыми ВУ, т.е. относительно какой-то менее вязкой жидкости, в основном, это вода. Данный параметр соотносится с кинематической ν и динамической η эмпирически.

Условную вязкость определяют с использованием шариковых, капиллярных или универсальных вяскозиметров, вяскозиметра Энглера, Убилоде, воронки НИИЛК и др. ВУ измеряют по времени истечения заданного объёма исследуемой жидкости через капилляр вяскозиметра определенного диаметра. Она определяется как отношение времён истечения жидкостей через капилляр вяскозиметра $ВУ = \tau_{ж}/\tau_{воды}$.

Термические (тепловые) характеристики материалов очень важны на практике. Электроизоляционные материалы в реальных энергетических устройствах и установках работают при различных температурах, а чаще всего повышенных. К основным тепловым свойствам диэлектриков

относятся температура плавления, теплопроводность, теплоёмкость, тепловое расширение, температура размягчения, нагревостойкость, холодостойкость (морозостойкость) и др.

Температура плавления характеризует переход кристаллического вещества ионного типа из твёрдого состояния в жидкое. Тугоплавкие вещества среди керамик: карбид гафния HfC и карбид тантала TaC имеют температуры плавления 2 880 °C, нитрид и карбид титана – более 3 000 °C. Некоторые твёрдые диэлектрики не имеют температуры плавления, т.к. их разрушение начинается при повышенных температурах.

В любых процессах плавления, достижение определенной точки является необходимым, но недостаточным условием плавления. Для того чтобы расплавить вещество нужно сообщить ему энергию, которая называется теплотой плавления. Она рассчитывается на один грамм вещества (или на одну молекулу).

Точка кипения – температура, при которой происходит переход вещества из жидкого состояния в парообразное. Кипят практически все простые вещества, но не все сложные органические соединения, они разлагаются при более низких температурах, не доходя до кипения. На точку кипения оказывает значительное влияние давление. Так, например для воды можно сдвинуть температуру кипения от 100 до 373 °C приложением давления в 225 атм.

Теплостойкость и термостойкость – способность полимерных материалов сохранять эксплуатационные свойства при повышенных температурах. Теплостойкость характеризует верхнюю границу области температур, в которой полимерный материал может выдерживать механические нагрузки без изменения формы. Потеря теплостойкости обусловлена физическими процессами (переход стеклообразных полимеров в высокоэластичное состояние или плавление кристаллических). Термостойкость характеризует верхний предел рабочих температур в тех случаях, когда работоспособность полимера определяется устойчивостью к химическим превращениям (обычно к деструкции в инертных или окислительных средах). Для каучуков и резин, а также для ряда твёрдых полимеров с высокими значениями температур стеклования и плавления эксплуатационные характеристики зависят от термостойкости; она особенно важна в процессах переработки при формовании изделий из полимерных материалов.

Теплопроводность – это свойство материала проводить тепло. Она влияет на электрическую прочность диэлектрика при пробое и на его стойкость к тепловым импульсам. Данная характеристика связана с величиной мощности теплового потока через площадь материала

в уравнении Фурье $\Delta P_t = \lambda_t \bullet (dT/dl) \bullet \Delta S$, где ΔP_t – мощность теплового потока, Вт; λ_t – теплопроводность; *dT/dl* – градиент температуры, °С/м; ΔS – площадь образца, $м^2$. Она характеризуется коэффициентом теплопроводности λ, Вт/(м•К) или Вт/(м•°С). Он равен количеству тепла *q*, проходящему через площадку единичной площади при градиенте температуры 1 К/м (°С/м). Лучше всего передают тепло металлы, так у меди λ = 400 Вт/(м•К), для серебра чуть больше – 418 Вт/(м•К), для алюминия – 200 Вт/(м К), для нержавеющей стали около – 20 Вт/(м•К), для простых сталей примерно в два раза выше. У диэлектрических материалов теплопроводность значительно ниже. Например, у бетона – 0,6 Вт/(м•К), у трансформаторного масла – 0,13 Вт/(м•К), для воздуха – $3{,}67 \bullet 10^{-2}$ Вт/м•К).

Теплоёмкость – это способность материала накапливать тепло при нагревании. Характеризуется удельным параметром равной энергии, которую нужно ввести в единицу массы материала, чтобы нагреть его на один градус, имеет размерность [Дж/(кг•К)]. Значение теплоёмкости зависит от природы материала. Самая высокая она у воды – $4{,}2 \bullet 10^3$ Дж/(кг•К) или 4,2 кДж/(кг•К). Для щелочных и алюмосиликатных стекол – $3 \bullet 10^2$ – $1 \bullet 10^3$ Дж/(кг•К), у электротехнического фарфора и стеатита – $8 \cdot 10^2$ – $9 \cdot 10^2$ Дж/(кг•К), для органических полимеров – $1{,}2 \bullet 10^3$ – $2{,}2 \bullet 10^3$ Дж/(кг·К) и у нефтяных масел – $1{,}8 \bullet 10^3$ – $2{,}5 \bullet 10^3$ Дж/(кг•К). Теплоёмкость зависит от температуры. Вблизи нуля Кельвина она мала, в рабочем диапазоне температур – слабо меняется с ростом температуры. Какие-либо скачки теплоёмкости связаны со структурной перестройкой материалов, например с растянутым плавлением таких веществ, как парафин.

Для газов теплоёмкость определяют при постоянном давлении C_p и при постоянном объеме C_v. Обычно рассматривают характеристику, приходящуюся на одну молекулу газа.

Температура размягчения ($T_{размяг}$) определяется у аморфных материалов (термопластичные полимеры, смолы, битумы и др.). Для них переход из твёрдого в жидкое состояние происходит не при строго определенном значении, а в определённом интервале. Поэтому у аморфных веществ измеряют отдельную температуру размягчения, при которой материал приобретает вязкотекучее состояние. При величинах, близких к $T_{размяг}$, материал применять нельзя, так как он будет размягчаться и течь.

Нагревостойкость – это способность электроизоляционного материала длительно выдерживать предельно допустимую температуру без признаков разрушения. В зависимости от вида материала и условий его эксплуатации длительное или кратковременное воздействие повышенной температуры вызывает в диэлектрике различные изменения: линейные полимеры могут находиться в стеклообразном, высокоэластичном или вязкотекучем состояниях; появление больших остаточных напряжений, которые нарушают форму изделия или ухудшают его механические свойства; снижение эластичности, химическое разложение, интенсивное окисление, обугливание и даже горение; тепловое старение изоляции. Для электроизоляционных материалов установлено семь классов нагревостойкости с соответствующей максимальной рабочей температурой и группами веществ (табл. 3.1).

Таблица 3.1.

Группы электроизоляционных материалов
по температуре нагревостойкости

Класс нагревостойкости	Предельно допустимая температура, °С	Основные группы электроизоляционных материалов
1	2	3
Y	90	Непропитанные и непогруженные в жидкий электроизоляционный материал волокнистые материалы из целлюлозы, хлопка и шелка: картоны, бумаги, хлопчатобумажные ткани, натуральный шелк, поливинилхлорид, вулканизованный натуральный каучук.
A	105	Пропитанные или погруженные в жидкий электроизоляционный материал (лаки и другие составы) те же волокнистые материалы из целлюлозы, хлопка или шелка, а также некоторые пластмассы – гетинакс, текстолит и др.
E	120	Лавсановые электроизоляционные плёнки, стекло-текстолит на бакелитовой смоле, пластмассы на основе фенолформальдегидных смол, эпоксидные, полиуретановые и полиэфирные смолы.
B	130	Клееные слюдяные материалы, в частности миканиты, а также на органических подложках, материалы на основе асбеста и стекловолокна, в которых применены клеящие составы (бакелитовые смолы, лаки на их основе), стеклоткани, эпоксидные компаунды с неорганическими наполнителями.

Окончание табл. 3.1

1	2	3
F	155	На основе слюды, асбеста и стекловолокна, без подложки или с неорганической подложкой, применяемые с органическими связующими и пропитывающими составами на основе эпоксидных, полиэфирных и кремнийорганических смол.
H	180	На основе слюды, асбеста и стекловолокна, применяемые в сочетании с кремнийоргани-ческими связующими и пропитывающими составами особо высокой нагревостойкости, кремнийорганические эластомеры.
C	более 180	Слюда, керамические материалы, стекло, кварц, стеклоткани, асбест, микалекс, миканиты, фторлон-4, применяемые без склеивающих и пропитывающих органических составов.

Любое вещество при нагревании способно увеличивать свой объем. Это явление получило название *теплового расширения*. Оно характеризуется температурным коэффициентом расширения. Введено два температурных коэффициента расширения, а именно, длины и объема. Они обозначаются соответственно ТКЛР (TKl или α_1) и TKV (α_V), измеряются в град$^{-1}$ и вычисляются по формулам $\alpha_1 = 1/l \cdot dl/dT$ и $\alpha_V = 1/V \cdot dV/dT$, где l – длина образца, м; dl/dT – приращение длины с изменением температуры, м/°С, V – объем образца; dVl/dT – увеличение объема с ростом температуры, м^3/°С. Чем выше температурный коэффициент линейного расширения, тем ниже нагревостойкость материала и наоборот.

Для одного и того же материала температурный коэффициент расширения объёма в три раза выше TKl. У большинства диэлектрических материалов α_1 принимает значения в интервале ($3 \cdot 10^{-1}$ до $20) \cdot 10$ К$^{-1}$. Кварцевое стекло имеет очень низкое значение TKl, равное $0{,}055 \cdot 10^{-5}$ К$^{-1}$, поэтому при резких изменениях температуры эксплуатации кварцевые изделия даже не дают трещин.

Тропикостойкость характеризует изменение свойств электроизоля-ционных материалов, предназначенных для электрооборудования, работающего в условиях тропического климата. При этом изоляция подвергается следующим воздействиям: высокой температуре окружающего воздуха (45 – 55 °С); резкому её изменению в течение суток

(на 40 °С и более); значительной влажности воздуха (90 – 95 %); солнечной радиации (большая плотность светового и теплового потоков); микроорганизмов – плесневых грибов и бактерий, вызывающих разрушение органических диэлектрических материалов; насекомых и грызунов, повреждающих изоляцию в электрооборудовании открытого типа; атмосферы, содержащей различные соли, пыль, песок, пепел, а также различные агрессивные химические соединения.

Наиболее стойкими к тропическим воздействиям являются материалы неорганического происхождения – электрокерамика, бесщелочное стекло и др. Высокой стабильностью обладают многие синтетические диэлектрики органического происхождения (бакелитовые, эпоксидные, поливинилхлоридные, кремнийорганические смолы, фторопласты и пластмассы на их основе с неорганическими наполнителями – стеклянное и асбестовое волокно, кварцевая мука, а также лаки, эмали и компаунды на основе этих смол).

Холодостойкость – способность материалов противостоять действию низких температур. При этом электрические свойства диэлектриков улучшаются, но ухудшаются механопрочностные характеристики, жидкие диэлектрики загустевают, твёрдые становятся хрупкими, что вызывает затруднения при эксплуатации. Например, резины, пластмассы, лаковые плёнки растрескиваются или теряют гибкость.

Морозостойкость – способность веществ и материалов длительное время выдерживать температуры ниже 0 °С. Она также предполагает противостояние очень сильным (более 40 °С) морозам. Материалы с коэффициентом размягчения ниже 0,8 практически неморозостойки. Данный параметр твёрдого диэлектрического материала зависит от его структуры, в частности от наличия в нём пор и их размеров. Чем выше относительный объём пор, тем ниже морозостойкость. Это связано с тем, что в поры легко проникает различная вода. При замерзании последняя, превратившись в лёд, увеличивается в объёме примерно на 10 %. При этом в материале возникают большие внутренние напряжения, которые постепенно разрушают его. Поэтому морозостойкими являются плотные материалы, обладающие малым водопоглощением (до 0,5 %). Для высокопористых твёрдых диэлектриков морозостойкость – это способность насыщенного водой материала выдерживать попеременное замораживание и оттаивание без признаков разрушения, т.е. без образования трещин, расслаивания, значительной потери прочности и веса.

У жидких диэлектриков холодостойкость определяют температурой застывания, при которой они превращаются в твёрдое тело.

Температура застывания ($T_{застыв}$) – это параметр, характеризующий работу жидкой изоляции в условиях охлаждения, характеристика, при которой жидкий диэлектрик загустевает настолько, что при наклонении пробирки с охлажденной жидкостью под углом 45 ° его уровень останется неизменным в течение 1 мин. Значения $T_{застыв}$ определяются химическим составом жидкости.

Влажностные свойства. Любые твёрдые вещества и материалы, в том числе и диэлектрики в большей или меньшей степени способны поглощать (впитывать) влагу из окружающей среды (гигроскопичность), а также пропускать её через себя (влагопроницаемость). Гигроскопичность зависит от структуры поверхности твёрдого тела: плотность, гладкость, пористость, шероховатость и др. Этим же определяется и влагопроницаемость вещества. Стекло, хорошо обожженная керамика и металлы являются влагонепроницаемыми. Если материал непосредственно соприкасается с водой, то в этом случае он характеризуется водопоглощением.

Водопоглощаемость – это характеристика, позволяющая оценить способность твёрдого диэлектрического материала противостоять воздействию воды, которая, проникая в поры вещества, вызывает снижение его электрических свойств. Количество поглощенной влаги зависит как от природы самого диэлектрика, так и от влажности воздуха.

Концентрацию водяных паров в атмосферном воздухе определяют по абсолютной и относительной влажности.

Абсолютная влажность – это масса водяного пара (m, кг или г) содержащаяся в единице объёма воздуха (V, $м^3$ или $см^3$).

Относительная влажность (φ) – это отношение абсолютной влажности к её максимальной величине $\varphi = (m_t/m_{max})\cdot 100$ %.

Последнюю измеряют с использованием таких приборов как: гигрометры, психрометры и т.п. Влажность материала увеличивается с ростом температуры. Например, если относительная влажность воздуха $\varphi_в = 70$ %, то абсолютная влажность при 10 °С будет равна $m = (9{,}4\cdot 70)/100 = 6{,}58$ г/$м^3$, а при 30 °С – m составляет 20,23 г/$м^3$. За нормальную влажность воздуха при 20 °С принимают её численную величину равную 65 % при концентрации водяных паров в воздухе $m = 11{,}25$ г/$м^3$.

Сухой материал при попадании во влажную атмосферу начинает интенсивно поглощать воду до тех пор пока его ($\varphi_{обр}$) не приблизится

к значению равновесной ($\varphi_р$). Т.е. его влажность повышается (рис. 3.1, кривая 1). И наоборот, если в среду с $\varphi_р$ внести образец со влажностью, превышающей указанную величину, то он будет отдавать влагу воздуху, а его $\varphi_{обр}$ будет уменьшаться (рис. 3.1, кривая 2).

У твёрдых диэлектриков способность смачиваться водой (или другой жидкостью) характеризуется краевым углом смачивания θ капли, нанесённой на плоскую поверхность материала.

Угол смачивания θ – это угол, образованный касательной, проведенной к точке соприкосновения капли жидкости с поверхностью твердого вещества (рис. 3.2). Он определяется из выражения $\cos\theta = (\sigma_{тв/ж} - \sigma_{тв/газ})/\sigma_{ж/газ}$, σ – сила поверхностного натяжения между фазами, например твердое вещество/жидкость.

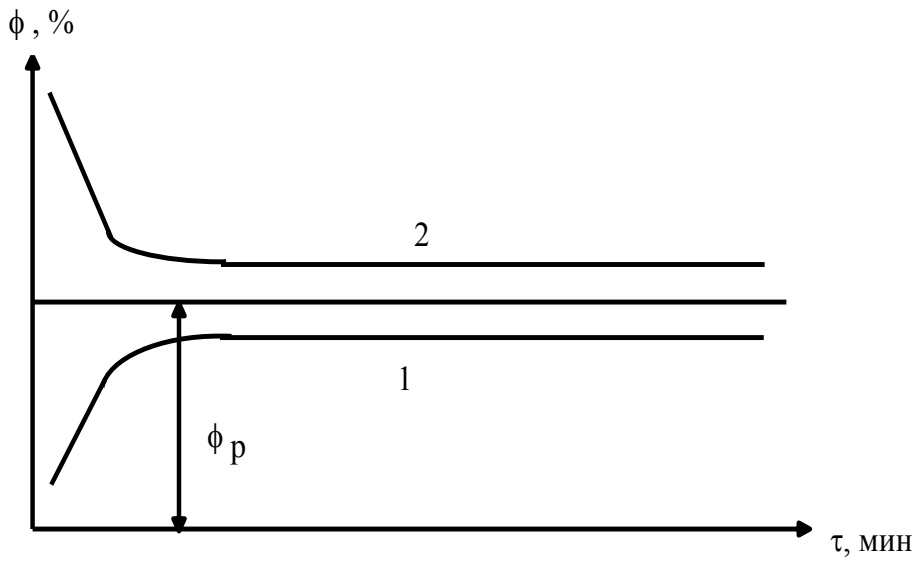


Рис. 3.1. Изменение φ материала при увлажнении (1) и сушке (2) для постоянных значений относительной влажности окружающей среды и температуры

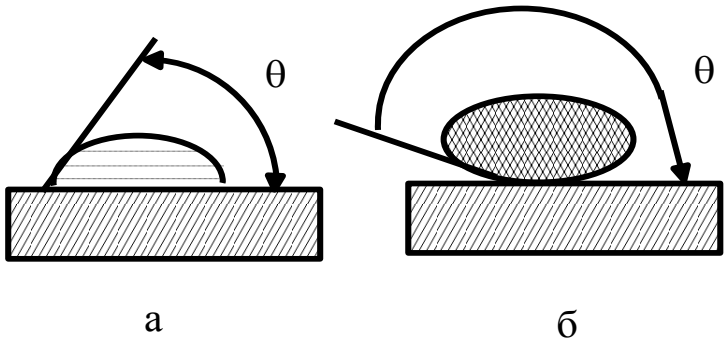


Рис. 3.2. Капля жидкости на смачиваемой (а) и несмачиваемой (б) поверхности диэлектрика

Есть еще параметр, имеющий значение при определении вязкости, но связанный с краевым углом смачивания. Это высота подъёма жидкости по капилляру вяскозиметра. Она вычисляется как $h = (2\sigma_{тв/ж} \cdot \cos\theta)/d \cdot \rho \cdot q$, где d – диаметр капилляра, мм; ρ – плотность жидкости, г/см^3; q – сила жидкости на стенки капилляра.

Химические свойства. Как уже было отмечено, увеличение температуры, окислительные процессы, световое облучение способствуют потере диэлектриками изоляционных свойств, их старению. Данный фактор можно зафиксировать по разным показателям, так например, для окислительного старения, в частности, формирование продуктов окисления соединений, составляющих основу изоляционных материалов, определяют по кислотному числу (N), т.е. увеличению или уменьшению концентрации кислотных групп в соединении при кислотно-основном титровании раствора исследуемого вещества водно-спиртовым раствором едкой щёлочи (гидроксида калия) N = 1 г КОН/1 кг в-ва.

Важной характеристикой диэлектрических материалов также является их радиационная и световая стойкость. Во время работы твёрдых диэлектриков при соприкосновении с жидкостями следует знать их взаимную растворимость и растворяемость.

При эксплуатации ЭТМ в местности, загазованной химически агрессивными веществами, необходимо, чтобы эти материалы обладали достаточной *химической стойкостью***,** не разрушались, а также не вызывали коррозию металлов, с которыми они соприкасаются.

Радиационная стойкость – это способность материалов работать, не ухудшая своих основных свойств в условиях интенсивного ионизирующего излучения (нейтронного и гамма-излучения) или после его воздействия. Радиационную стойкость выражают общим числом радиоактивных частиц, попадающих на единицу площади материала и вызывающих заметное ухудшение его основных характеристик, например нейтрон/м^2. Многие диэлектрики имеют высокие значения данного параметра, выдерживая плотность облучения до 10^{23} нейтрон/м^2. Наибольшая радиационная стойкость отмечается у неорганических материалов: кварца, слюды и т.п., наименьшая – у органических полимеров.

Светостойкость – это стабильность электроизоляционных материалов к действию ультрафиолетовых лучей. Резины под действием УФ излучения утрачивают эластичность, необходимую механическую прочность.

Важной характеристикой является *растворимость*, которую необходимо учитывать при подборе растворителей для различных материалов, а также для оценки стойкости твёрдого диэлектрического материала к действию различных жидкостей. Например, с увеличением молекулярной массы растворимость полимера снижается, при нагревании – улучшается.

Вопросы для самопроверки

1. Объясните, что такое влажностные свойства изоляционных материалов (гигроскопичность, влажность). Покажите, какими параметрами они характеризуются и от чего зависят.
2. Покажите, в чём заключаются тепловые свойства диэлектриков (нагрево- и хладостойкость). Перечислите параметры, которыми они описываются.
3. Назовите, что такое температура вспышки, воспламенения и застывания.
4. Приведите классы нагревостойкости.
5. Дайте определение морозо- и хладостойкости. Объясните, для каких материалов используют эти параметры.
6. Объясните, что такое теплопроводность и тепловое расширение.
7. Обоснуйте, в чём заключается старение изоляционных материалов. Покажите, как они зависят от природы вещества.
8. Охарактеризуйте понятие «вязкость жидкости». Перечислите её типы.
9. Приведите параметры, характеризующие вязкость жидкости. Покажите, от каких факторов они зависят.
10. Продемонстрируйте, как вязкость влияет на электропроводность диэлектриков.
11. Дайте определения понятий «химстойкость», «радиационная стойкость» и «светостойкость».
12. Объясните, что такое угол смачивания.

3.2. Изоляционные материалы

3.2.1. Газообразные диэлектрические материалы

Газообразные диэлектрики широко используются при изготовлении высоковольтных аппаратов (воздушные и элегазовые выключатели, разрядники и др.). В ряде электро- и радиотехнических, радиоэлектронных

устройств и приборов применяются газонаполненные элементы, где важны не только общефизические свойства газов, но и их электрические характеристики.

Самым важным свойством газов с точки зрения применения в электроаппаратуре – это способность их восстанавливать электрическую прочность. Другими существенными характеристиками являются малые плотность и диэлектрическая проницаемость, высокое значение удельного сопротивления, малый тангенс угла диэлектрических потерь tgδ, практически отсутствие старения, инертность ряда газов по отношению к твердым и жидким материалам, нетоксичность, способность работать при низких температурах и высоком давлении, негорючесть. Теплопроводность газов по сравнению с λ твёрдых тел и жидкостей невелика.

Основным недостатком газообразной электрической изоляции является её низкая электрическая прочность ($E_{пр}$), а именно около 10^6 В/м, однако в ряде случаев этот дефект не имеет значения.

В качестве газообразных диэлектриков применяют водород, азот, воздух, инертные и некоторые электроотрицательные газы.

При работе в одинаковых условиях электрическая прочность воздуха, азота и кислорода равны. Самая маленькая $E_{пр}$ у инертных газов. Так, у гелия она в 3 раза меньше, чем у воздуха, а для неона в семь раз, а именно $1{,}0 \cdot 10^6$ В/м и $4{,}29 \cdot 10^5$ В/м соответственно. Достаточно высокую пробивную напряженность имеют такие газообразные диэлектрики, как элегаз (шестифтористая сера) SF_6 и фреон CCl_2F_2. Их электрическая прочность превышает $E_{пр}$ воздуха примерно в 2,5 раза и составляет около $7{,}5 \cdot 10^6$ В/м. В десять раз большей пробивной напряженностью равной $3{,}0 \cdot 10^7$ В/м по отношению к воздуху обладают представители перфторированных углеводородов, в частности пары фторфенантрена $C_{14}F_{24}$.

Водород – р-элемент I группы 1-го периода, порядковый номер 1, атомная масса 1; химический знак – H (лат. Hydrogenium). О выделение неизвестного газа при реакции кислот с металлами учёные уже знали в 16 – 17 веках при становлении химической науки. Прямо указывал на это М. В. Ломоносов. Исследование данного газа провёл в 1766 г. английский физик и химик Генри Кавендиш и дал ему название «горючий воздух». Однако приверженность учёного теории флогистона помешала сделать правильное заключение о его составе. Первыми установили наличие водорода в составе воды французские химик Антуан Лавуазье и инженер

Жан Мёнье и показали способ её разложения с получением H_2. А. Лавуазье дал выделенному газу имя hydrogene (от греч. hydor – вода и gennao – рождаю), что значит «рождающий воду. В 1801 г. русский академик В.М. Севергин назвал его «водотворное вещество» и написал, что «водотворное вещество в соединении с кислотворным составляет воду». Его современное русское наименование «водород» было предложено российским химиком М.Ф. Соловьёвым в 1824 г.

Водород относится к числу наиболее распространенных химических элементов. Его массовая доля в земной коре составляет 0,15 %. Свыше 95 % всех известных химических веществ содержат водород. Основными источниками H_2 на Земле являются вода, нефть, каменный и бурый угли, животные и растительные организмы. В свободном состоянии водород встречается лишь в вулканических и других природных газах, но в составе воды он имеет важное значение, участвуя в геохимических процессах. Он обычно содержится в большом количестве минералов, входя в состав ионов аммония, гидроксила, а также кристаллизационной воды. В космическом пространстве это самый распространенный элемент: он составляет более половины массы Солнца и других звезд. Гигантские планеты солнечной системы Юпитер и Сатурн в основном состоят из водорода. Он присутствует в атмосфере ряда планет, в кометах, газовых туманностях и межзвездном газе. Водород имеет три изотопа с относительной массой 1, 2 и 3. Это протий H, дейтерий D и тритий T. Атомы протия имеют ядро, состоящее из одного протона. Ядро дейтерия содержит один протон и один нейтрон, трития – один протон и два нейтрона. Протий и дейтерий являются стабильными изотопами. Они оба входят в составы соединений водорода, встречающихся в природе. Нормальный изотопный состав природных соединений водорода соответствует отношению D : H = 1 : 6 800 (по числу атомов). Тритий – радиоактивный изотоп. В небольших количествах он обнаружен в атмосфере и её осадках. Содержание трития в атмосферном водороде составляет $4 \cdot 10^{-15}$ мольн %, в атмосферных осадках $\sim 3 \cdot 10^{-18}$ мольн %. Он образуется в результате ядерных реакций, вызванных действием космических лучей.

В лабораторных условиях водород синтезируют действием металлов (цинка, железа, магния) на хлороводородную (соляную) или разбавленную серную кислоту. Чаще всего используют цинк. Его можно также получить, при действии растворов щелочей на алюминий или цинк, реакцией кальция с водой и гидролизом гидридов щелочных металлов, в частности NaH.

В промышленности водород получают главным образом из метана CH_4, который входит в состав природного газа. При нагревании (конверсии) метана с парами воды образуется легко разделимая смесь водорода с оксидом углерода(IV) CO_2. Используют также метод пропускания паров воды над раскалённым коксом при температуре около 1 000 °С; каталитическое окисление метана кислородом; крекинг и риформинг углеводородов в процессе переработки нефти. Водород высокой степени чистоты синтезируют, пропуская электрический ток через водные растворы некоторых веществ, в том числе хлористого натрия.

Технический H_2 в зависимости от марки получают электролизом воды и хлористых солей или паровой конверсией углеводородных газов. Общее содержание примесей в виде кислорода, азота, метана, окисей углерода CO и CO_2 составляет 0,2 – 5,0 %. Жидкий водород производится промышленностью многих стран, как ракетное топливо, в больших количествах.

Молекулярный водород H_2 – бесцветный горючий газ, не имеющий запаха; не токсичный. Смеси технического водорода с хлором, кислородом и воздухом взрывоопасны. Нижний предел взрываемости смеси H_2 с воздухом равен 4 об. %, а верхний – 75 об. %, а водорода с O_2 соответственно 4 об. % и 96 об. %. Смесь H_2 с Cl_2 в соотношении 1 : 1 взрывается на свету. При работе с водородом необходимо соблюдать осторожность. Если к струе H_2 поднести зажжённую спичку, то водород загорается и горит несветящимся пламенем. При поджигании смеси, состоящей из двух объёмов водорода и одного кислорода, происходит почти мгновенное соединение компонентов, которое сопровождается взрывом. Такая смесь называется «гремучим газом». Температура водородного пламени примерно равна 1 000 °С, а при введении в него избыточного кислорода – 2 500 – 3 000 °С. Водород обладает свойствами, особо благоприятными для использования в качестве охлаждающей среды вместо воздуха, так как имеет высокую удельную теплопроводность и теплоемкость, а именно λ = 0,2 Вт/(м•К), она в семь раз выше чем у воздуха. Электрическая прочность H_2 примерно на 40 – 50 % ниже и составляет $(1,5 – 1,8)•10^6$ В/м. Он намного легче воздуха, а именно в 14,5 раз и самый лёгкий из всех газов (1 л H_2 при нормальных условиях имеет массу 0,09 г). Температура плавления водорода равна –259 °С, кипения составляет –253 °С; удельная теплота сгорания – $120,9•10^6$ Дж/кг. Водород может существовать ещё в жидком и твёрдом состояниях.

В виде жидкости он находится в очень узком температурном диапазоне от −252,76 до −259,2 °C; не имеет цвета и запаха; очень лёгкая (плотность – 0,0708 г/см^3), легкотекучая (вязкость 13,8 сП). Твёрдый H_2 представляет собой лёгкую (плотность – 0,807 г/см^3) снегоподобную массу с кристаллической гексагональной плотноупакованной решёткой (параметры a = 0,378 и c = 0, 617 нм) с температурой плавления –259,2 °C.

Водород химически малоактивен, большинство реакций с его участием протекает лишь при нагревании. При комнатной температуре водород взаимодействует со фтором. Реакция может протекать даже в темноте и сопровождается взрывом. С этим же эффектом происходит взаимодействие с хлором, но только на свету. С другими неметаллами, в том числе азотом и углеродом, он реагирует при высокой и повышенной температурах. Водород является хорошим восстановителем многих оксидов и других соединений. Он практически нерастворим в воде, но реагирует с этанолом. Водород хорошо поглощается некоторыми металлами: железом, никелем, палладием, титаном и платиной. Например, 1 объём палладия поглощает до 900 объёмов H_2. При этом при высоких температурах растворяется в них с образованием гидридов. В нормальных условиях он реагирует только с очень активными металлами, например, кальцием.

Транспортируют и хранят водород в стальных баллонах ёмкостью 40 л. Корпуса баллонов окрашивают эмалевой краской зелёного цвета. Надпись «водород» делается красной краской.

Крупные электрические машины заполняются H_2 для снижения потерь мощности на трение ротора в газе и замедления старения органических компонентов изоляции. Водород используют в качестве восстановительной среды при пайке, термической обработке и атомно-водородной сварки. Он широко применяется в химической промышленности, главным образом для синтеза аммиака, хлористого водорода, метанола, мыла, пластмасс, в органическом синтезе в реакциях гидрирования, например, ненасыщенных углеводородов (алкенов и алкинов) с образованием алканов. В металлургии его употребляют как восстановитель при получении железа, молибдена, вольфрама и других металлов. Смесь водорода с кислородом, которая при горении выделяет большое количество теплоты, используется для сварки и резки металлов, особенно тугоплавких, кварца и др. Водород входит в состав различных газообразных топлив, а именно: водяного, генераторного, рудничного, светильного и гремучих, а также используют в создании высокоэффективных источников тока – топливных элементов,

употребляется в метеорологии для заполнения шаропилотных оболочек. В пищевой промышленности он используется в производстве маргарина, а также как пищевая добавка Е949. Широкое применение в атомной энергетике нашли его изотопы – дейтерий и тритий, которые являются ядерным горючим.

Азот – p-элемент V группы главной подгруппы II периода, порядковый номер 7, молекулярная масса 28, химический знак N (лат. Nitrogenium, рождающий селитру). В 1772 г. Г. Кавендиш, а чуть позже Джозеф Пристли, проводя серию экспериментов с воздухом, выделили из него азот. Однако оба, будучи приверженцами теории флогистона, не смогли понять, что получили новое простое вещество. Поэтому они не считаются первооткрывателями азота. Этого имени удостоен Даниэль Резерфорд, который также в 1772 г. в своей магистерской диссертации под названием «испорченного воздуха» описал азот как гомоядерное соединение. Современное имя полученного газа было предложено в 1787 г. Антуаном Лавуазье и использовалось на французском и русском языках. В России окончательно оно закрепилось за ним в 1831 г. после выхода в свет книги Г. Гесса «Основания чистой химии».

Азот относится к наиболее распространённым элементам на Земле, его массовая доля в земной коре составляет 0,01 %. Он входит в состав различных неорганических и органических природных соединений, например, нитратов и нитритов, это чилийская $NaNO_3$, норвежская $Ca(NO_3)_2$, индийская KNO_3 селитры. Он является одним из основных компонентов воздуха, его объёмная доля в последнем составляет 78 %.

В лабораторных условиях газообразный N_2 синтезируют реакцией разложения нитрита аммония NH_4NO_2. Реакция экзотермическая, в ходе её выделяется теплота 80 ккал. Поэтому в процессе её протекания необходимо охлаждение реакционной смеси. Образующийся газ содержит в своём составе примеси аммиака, оксида N_2O и кислорода. От них его очищают последовательным пропусканием через аппараты, в которых налиты растворы серной кислоты, сульфата железа(II), а затем над раскалённой медью. По окончании этих операций чистый азот подвергают сушке.

Вторым лабораторным способом получения азота является нагревание смеси 2 частей бихромата калия и 1 – сульфата аммония с последующим разложением образующегося бихромата аммония. Химически чистый N_2 можно синтезировать разложением нитрида натрия,

а также пропуская аммиак над оксидом меди(II) CuO при 700 °C. От примесей непрореагировавшего аммиака и образующего кислорода азот чистят, располагая образущие продукты реакции над смесью меди и её оксида CuO также при 700 °C. Процесс протекает с очень низкой скоростью. Однако это оправданно, необходимый продукт получается очень чистым. В заключении очищенный азот сушат концентрированной серной кислотой и безводной щёлочью. «Генераторный» газ, являющийся смесью азота с инертными, производят в процессе взаимодействия воздуха с раскалённым коксом. Полученный продукт используется в качестве сырья в химическом синтезе и как газообразное топливо.

Промышленным способом производства азота является ректификационная перегонка сжиженного атмосферного воздуха. Содержание чистого N_2 в газообразном продукте колеблется от 99 до 99,9 %, а в жидком составляет 96 %. Поэтому концентрация кислорода в полученном азоте достигает не более 1 %, а в жидком – 4 %.

Молекулярный N_2 – бесцветный газ, не имеющий запаха, лёгкий (плотность – 1,2506 г/см^3). Он бесцветен также в жидком и твёрдом состояниях.

В жидкое состояние азот переходит в большим трудом. Его критическая температура очень мала и составляет –147,1 °C. Жидкий N_2 представляет собой легкотекучую не вязкую, как вода жидкость. Плотность её 808 г/см^3, кипит при –195,8 °C. При контакте с воздухом поглощает из него кислород.

Твёрдым азот становится при –209,86 °C. В данном состоянии он существует в виде снегоподобной массы или крупных белоснежных кристаллов. Твёрдый N_2, контактируя с воздухом, абсорбирует из него O_2, при этом образуется раствор кислорода в азоте. Известны его три кристаллические полиморфные модификации. При температуре меньше 36,61 К стабилен α–N_2, имеющий кубическую решётку с периодом a = 5,66 Å, в температурном диапазоне 36,61 – 63,29 К устойчив β–N_2 с гексагональной плотноупакованной решёткой с параметрами a = 3,93 Å и c = 6,50 Å. γ–N_2, кристаллизующийся также в гексагональной решётке, образуется при давлении выше 3 500 атмосфер и температуре ниже 83 К. Обладает одинаковой с воздухом электрической прочностью.

Молекула газообразного N_2 двухатомна и не распадается на отдельные атомы даже при высочайшей температуре. Азот практически химически инертен, при комнатной температуре реагирует только с литием, при небольшом нагревании соединяется с магнием и кальцием,

а при высоких температурах и в присутствии катализаторов – с другими металлами и неметаллами, например, с бором. Так при 3 000 °C и выше непосредственно взаимодействует с кислородом с образованием оксида азота(II) NO. При повышенных давлениях и температуре азот реагирует с водородом, образуя аммиак. Кроме NH_3 формируются и другие известные его соединения с H_2. Это гидразин, диимид и большое количество органических соединений. Азот соединяется с раскалённым коксом. С серой, галогенами непосредственно не взаимодействует. В воде N_2 менее растворим, чем кислород: при 0 °C в 1 $м^3$ H_2O растворяется 23,3 г азота. Лучше реагирует N_2 с некоторыми углеводородами. Например, при нагревании до 1 500 °C реагирует с ацетиленом.

В чистом виде азот применяется сравнительно редко (для высоковольтных конденсаторов постоянной емкости, для наполнения баллонов осветительных ламп). Химическая, нефтяная и лакокрасочная промышленность употребляет его в качестве газовой подушки для сохранения чистоты продуктов и предотвращения возгорания и взрыва при технологической обработке. В электронике газообразный N_2 используют в качестве защитной среды, им продувают баллоны электронных ламп и корпуса полупроводниковых приборов для вытеснения кислорода перед их завариванием и герметезацией, а жидкий – для наполнения ловушек в вакуумных системах, а также с его помощью создают инертную атмосферу при проведении химических реакций, для которых недопустимо наличие кислорода. Азот входит в состав некоторых топливных газов. Жидкий N_2 также применяется как хладоагент в промышленности и в науных исследованиях, в криотерапии. В нефтехимии азот используют для продувки трубопроводов и резервуаров, проверки работы трубопроводов под давлением, увеличения выработки месторождений. В горнодобывающем деле N_2 применяется для создания в шахтах взрывобезопасной среды, для распирания пластов породы, в электронике для продувки областей, не допускающих наличия окисляющего кислорода, в электротехнике для создания атмосферы азота повышенного давления для регулирования высокого сопротивления изоляции и увеличения срока службы электро-изоляционных материалов, пространство для расширения в маслонапол-ненных трансформаторах обычно заполняют газообразным N_2. Особо используют азот в химической промышленности в процессах синтеза его производных, в том числе, аммиака, азотных удобрений, пороха, красителей. На производство NH_3 уходит более 75 % получаемого

азота. В больших количествах он применяется при выгрузке кокса из батарей, а также для передавливания топлива в ракетах из баков в насосы или двигатели. В пищевой промышленности употребляется в качестве добавки Е941, в жидком состоянии при разливе масел и негазированных напитков для создания избыточного давления и инертной атмосферы в мягкой таре, для защиты скоропортящихся пищевых продуктов от контакта с воздухом и кислородом. Газообразным азотом заполняют камеры шин шасси летательных аппаратов. В металлургии он используется как легирующая добавка к кремнию, для создания контролируемой атмосферы при отжиге и термообработке, для продувки расплавленного алюминия в целях удаления растворенного водорода и очистки вторичного алюминия (скрапа). Хранят и перевозят газообразный азот в стальных баллонах черной окраски с надписью «азот» желтого цвета. Жидкий N_2 хранят и транспортируют в специальных сосудах Дьюара.

Воздух представляет собой смесь природных газов, которая состоит из азота (78,03 об. %), кислорода (20,93 об. %), углекислого CO_2 (0,03 об. %) и инертных (He, Xe, Ar, Ne, Кг) (0,1 об. %).

Долгое время человечество подразумевало под воздухом практически все газообразные вещества. Так в 17 – 18 вв. углекислый газ называли «удушливым воздухом», водород – «горючим воздухом» и т.д. Впервые о сложности состава воздуха упоминается в высказываниях Леонардо да Винчи в 15 веке. В 1774 г. французский химик А. Лавуазье установил, что воздух – это смесь двух газов – азота и кислорода. В конце 19 в. учёные доказали, что в воздухе наряду с ранее обнаруженными компонентами содержатся ещё пять инертных газов: это гелий, аргон, неон, криптон и ксенон, а также оксид углерода(IV) и пары воды. Поэтому свойства воздуха зависят от его основного химического состава, количества различных примесей и тепло-влажностного состояния. В зависимости от времени года и местных климатических условий количество водяных паров меняется в широком интервале. Компоненты воздуха подразделяют на три группы: постоянные, переменные и случайные. Постоянными составляющими воздуха являются кислород, азот, водород, инертные и углекислый газы. К переменным компонентам относятся водяные пары, а также различные примеси природного происхождения и загрязнения, возникающие в результате хозяйственно-производственной деятельности человека, при извержениях вулканов и в процессах горения. Последние могут быть и случайными. При извержении вулканов в атмосферу попадают сернистый газ,

сероводород и элементарная сера. Пылевые бури способствуют появлению в воздухе пыли. Оксиды азота попадают в атмосферу и при грозовых электрических разрядах, во время которых азот и кислород воздуха реагируют друг с другом, или в результате деятельности почвенных бактерий, способных высвобождать оксиды азота из нитратов; способствуют этому и лесные пожары и горение торфяников. Процессы разрушения органических веществ сопровождаются образованием различных газообразных соединений серы. Вода в составе воздуха определяет его влажность. У остальных веществ роль отрицательная: они загрязняют атмосферу. Например, углекислого газа много в воздухе городов, лишенных зелени, водяного пара – над поверхностью океанов и морей. В воздухе содержится небольшое количество оксида серы (IV) или сернистого газа, аммиака, метана, оксида азота (I) или закиси азота, водорода. Особенно насыщен ими воздух вблизи промышленных предприятий, газо-нефтяных месторождений или вулканов. В верхних слоях атмосферы существует еще один газ – озон. Летает в воздухе и разнообразная пыль, которую мы можем легко заметить, глядя сбоку на тонкий луч света, попадающий из-за шторы в затемненную комнату. Например, с присутствием в воздухе аэрозольных частиц пыли и золы связаны яркие краски солнечных восходов и закатов. По своим физическим свойствам воздух это газообразный раствор без цвета, вкуса и запаха; при $15 – 20$ °С его плотность равна $1{,}225 – 1{,}293$ г/см^3; электрическая прочность – $3 \cdot 10^6$ В/м; теплопроводность λ составляет 0,03 Вт/(м•К). Он малорастворим в воде: так в нормальных условиях в 100 объёмах воды всего лишь растворяется 3 его объёма. Воздух можно переводить как в жидкое, так и твёрдое состояние. Температура трансформации в жидкость составляет –190 °С. Используя данную технологию его можно разделять на составляющие компоненты и выделять каждый из них в чистом виде. Впервые в жидкое состояние он был переведён в 1833 г. З. Вроблевским и К. Ольшевским. Жидкий воздух представляет собой голубоватую жидкость.

Объекты, в которых применяется воздух в качестве электрической изоляции – линии электропередач, открытые распределительные устройства, воздушные конденсаторы и выключатели и т.п. Однако чаще всего он является вспомогательным изолятором, окружающим детали и узлы.

Энергию сжатого воздуха можно употреблять для совершения механической работы, создания воздушного потока или воздушной подушки. Сжатый воздух легко транспортируется по трубам и шлангам, так что им можно пользоваться на значительном удалении от источника

(компрессора или резервуара высокого давления) без больших потерь энергии в линии передачи. Он применяется в пневматических двигателях, которые приводят в движение дрели, ручные шлифовальные и другие пневматические инструменты, в бурильных и отбойных молотках, воздушных турбинах торпед, воздушный поток, создаваемый сжатым воздухом, используется для транспортировки по аэрожелобам зерна, угольной пыли и других порошкообразных материалов. С его помощью вентилируют шахты, здания, другие закрытые помещения, перемешивают жидкости, барботируя их в чанах, создают принудительную тягу в доменных и других печах. Сжатый воздух используется для уравновешения давления воды в водолазных костюмах, накачки пневматических шин, для приведения в действие тормозов в поездах, дистанционного воздействия на устройства управления технологическим оборудованием. Всего можно насчитать более 200 различных видов его применения. Начало использованию энергии сжатого воздуха в широких масштабах было положено в 1861 г., когда М. Соммейе сконструировал водно-поршневой компрессор с приводом от водяного колеса. Сжатый воздух подводился к бурильным молоткам на строительстве туннеля Мон-Сени в Альпах.

Инертные газы – это элементы главной подгруппы VIII группы Периодической системы элементов Д.И. Менделеева. В неё входят гелий, неон, аргон, криптон, ксенон и радон. Для этих элементов принято групповое название 6лагородные. Его они получили вследствие своей химической неактивности.

Гелий – р-элемент VIII группы главной подгруппы I периода, порядковый номер 2, атомная масса 4, химический знак He (лат. Helium). Содержание He на Земле невелико, однако он очень распространен в космосе (занимает второе место после водорода). Впервые этот элемент был обнаружен на Солнце методом спектрального анализа 9 августа 1868 г. французским учёным Пьером Жансеном, а спустя ещё два месяца, а именно 20 октября его наличие в спектре солнца также установил английский астроном Норман Локьер. Он же совместно с английским химиком Эдуардом Франклендом через два года предложили назвать его «гелием», что означает с греч. helios – Солнце. Через 27 лет, а точнее в 1895 г. его обнаружил на Земле шотландский химик Уильям Рамзай при исследовании образца газа, выделенного при разложении минерала клевеита. Чуть позже его коллегам П. Клеве и Н. Ленге удалось получить при разложении этого минерала большое количество неизвестного газа, чтобы определить его атомный вес. В 1896 г. Г. Кайзером и З. Фридлендером, а ещё

через два года Э. Бели было полностью доказано присутствие гелия в атмосфере Земли. Исследуя различные химические соединения и минералы, Рамзай установил, что в некоторых гелий сопутствует урану и торию. Однако лишь в 1906 г. Резерфорд и Ройдс доказали, что α-частицы радиоактивных элементов представляют собой ядра He.

Гелий – это наиболее распространенный после водорода элемент космоса, он присутствует также в атмосфере звезд и метеоритах, среднее количество в земной коре составляет 0,003 мг/т (второе место после аргона). Он состоит из двух стабильных изотопов: ^{4}He и ^{3}He. Накапливание ядер ^{4}He во Вселенной обусловлено термоядерной реакцией распада ядер водорода, служащей источником солнечной и звездной энергии. В земной коре гелий формируется в процессе α-распада радиоактивных элементов, содержится растворенным в минералах, в самородных металлах. Изотоп ^{3}He образуется за счет реакций распада ядер азота, вызываемых космическим излучением. Максимальная концентрация He наблюдается в минералах, содержащих уран, торий и самарий: клевеите, фергюсоните, самарските, гадолините, монаците и торианите.

В промышленности гелий в основном выделяют из природных газов методом глубокого охлаждения, так называемой фракционной перегонкой. При этом он, как самое низкокипящее вещество, остается в виде газа, тогда как все другие замораживаются. Охлаждение производят дросселированием в несколько стадий, очищая его от CO_2 и углеводородов. В результате получается смесь гелия (70 – 90 % He по объёму), неона и водорода, называемая сырым газом. Её очищают от водорода (4 – 5 %) с помощью CuO при 650 – 800 К. Окончательная очистка достигается охлаждением оставшейся смеси кипящим под вакуумом N_2 и адсорбцией примесей на активированном угле в адсорберах, также охлаждаемых жидким N_2. Производят гелий технической чистоты (99,80 % He по объёму) и высокой чистоты (99,985 %).

В России газообразный гелий получают из природного и нефтяного газов. Для транспортировки газообразного гелия используются стальные баллоны (ГОСТ 949-73) коричневого цвета, помещаемые в специализированные контейнеры. Для перевозки можно использовать все виды транспорта при соблюдении соответствующих правил перевозки газов. Транспортировку жидкого гелия осуществляют в специальных сосудах Дьюара типа СТГ-10, СТГ-25 и т.п. светло-серого цвета объёмом 10, 25, 40, 250 и 500 литров, соответственно. При выполнении определённых правил

перевозки может использоваться железнодорожный, автомобильный и другие виды транспорта. Сосуды с жидким гелием обязательно должны храниться в вертикальном положении.

Гомоядерное соединение Не – одноатомный газ без цвета, вкуса и запаха, не токсичен. Гелий самый лёгкий из всех инертных газов (его плотность примерно в восемь раз ниже таковой для воды при нормальной температуре, но несколько выше, чем у водорода и равна 0,147 г/см^3). Его температура кипения – самая низкая среди всех известных веществ – 4,215 К или –268,95 °С; удельная теплота испарения – 0,08 кДж/моль; молярная теплоёмкость – 20,79 Дж/К•моль; теплопроводность – 0,152 Вт/м•К, его молярный объём – 31,8 см^3/моль. Он не горит, не поддерживает горение. При комнатной температуре обыкновенное стекло, железо, палладий и платина непроницаемы для Не, однако он проходит через кварцевое стекло, а при высокой температуре – через фосфор. Гелий обладает уникальными свойствами. Так он имеет достаточно низкую электрическую прочность (примерно в 3 раза меньшую, чем у воздуха, а именно 1,0•10^6 В/м), наименьшую по сравнению со всеми газами температуру сжижения (4,216 К при атмосферном давлении); диэлектрическая проницаемость жидкого и газообразного гелия практически равны, коэффициент термического расширения Не в обоих состояниях одного порядка. При –271 °С жидкий гелий приобретает кристальную прозрачность и теряет вязкость, он переходит в высокотекущее состояние, характеризуемое тем, что любое его количество вытекает мгновенно из сосуда, в котором имеется даже самое крохотное отверстие, например, с булавочную головку. Это явление было открыто в 1938 г. советским физиком П.Л. Капицей. При этой же температуре жидкий гелий обладает сверхпроводниковыми свойствами. В жидком состоянии Не был впервые получен в 1908 г. Х. Камерлинг-Оннесом. При давлениях выше 25 атмосфер и температуре в 1 К Не переходит в твёрдое состояние. Это удалось осуществить впервые в 1926 г. В. Кеёзому. Твёрдый гелий обладает гексагональной кристаллической решёткой с параметрами a = 3,57 Å и c = 5,84 Å, плавится при 0,95 или –272,2 °С.

Благодаря чрезвычайно низкой теплоте испарения сжиженный Не применяют в качестве низкотемпературного хладагента. При испарении жидкого гелия была получена самая низкая температура, всего на несколько десятых градуса выше абсолютного нуля. В микроэлектронике гелий применяют в качестве индикаторного газа при контроле герметичности микросхем. Ядра Не (α-частицы) чрезвычайно устойчивы и широко используются для проведения различных ядерных реакций.

Газообразный гелий применяется для создания инертной атмосферы при сварке металлов, в металлургии в качестве защитного газа в процессе выплавки чистых металлов; для наполнения воздухоплавающих судов (дирижабли и аэростаты) – при незначительной по сравнению с водородом потере в подъёмной силе гелий в силу негорючести абсолютно безопасен; в дыхательных смесях для глубоководного погружения; для наполнения воздушных шариков и оболочек метеорологических зондов; заполнения газоразрядных трубок; в качестве теплоносителя в некоторых типах ядерных реакторов; как носитель в газовой хроматографии; для поиска утечек в трубопроводах и котлах (гелиевый течеискатель); как компонент рабочего тела в гелий-неоновых лазерах, при консервации пищевых продуктов, как пищевая добавка Е939, пропеллент, упаковочный газ и др. Жидкий Не применяется в лаборатории в качестве хладоагента при работах по физике низких температур; для перевода металлов в сверхпроводящее состояние.

Кроме того, нуклид ^{3}Не используется как рабочее вещество газовых нейтронных детекторов, в том числе позиционно-чувствительных, в технике нейтронного рассеяния в качестве поляризатора. Гелий-3 является также перспективным топливом для термоядерной энергетики. Растворение ^{3}Не в ^{4}Не используется для получения сверхнизких температур. Гелий – удобный индикатор для геологов. При помощи гелиевой съёмки можно определять на поверхности Земли расположение глубинных разломов. Гелий как продукт распада радиоактивных элементов, насыщающих верхний слой земной коры, просачивается по трещинам, поднимается в атмосферу. Около таких трещин и особенно в местах их пересечения концентрация Не более высокая. Это явление было впервые установлено советским геофизиком И.Н. Яницким во время поисков урановых руд. Эта закономерность используется для исследования глубинного строения Земли и поиска руд цветных и редких металлов. Во время первой мировой войны в США и Германии гелием осуществляли заправку военных дирижаблей, со второй половины 20 в. Не продувают топливные ьаки жидкостных ракет.

Неон – р-элемент VIII группы главной подгруппы II периода, порядковый номер 10, атомная масса 20,179; химический знак Ne (лат. Neon), в переводе с греч. «neos» означает «новый». Он был открыт в июне 1898 г. английскими химиками Уильямом Рамзаем и Морисом Траверсом. Французский изобретатель Жорж Клод в декабре 1910 года сделал газоразрядную лампу, которую заполнил неоном. По распространённости во Вселенной он является пятым после водорода,

гелия, кислорода и углерода – 0,13 % по массе. Более всего Ne содержится на Солнце и других горячих звёздах, в газовых туманностях, атмосфере внешних планет солнечной системы – Юпитера, Сатурна, Урана и Нептуна. Вслед за водородом и гелием он является третьим элементом, который входит в состав многих звёзд. В атмосфере Земли его концентрация достаточно большая – $1{,}82 \cdot 10^{-3}$ объёмн. %, а общие запасы составляют $7{,}8 \cdot 10^{14}$ м^3. В 1 м^3 воздуха содержится примерно 18,2 см^3 неона. Среднее количество Ne в земной коре незначительно – $7 \cdot 10^{-9}$ % по массе. Общее содержание неона на планете Земля примерно $6{,}6 \cdot 10^{10}$ т. Изверженные породы содержат около 10^9 т Ne.

В промышленности неон получают совместно с гелием в качестве побочного продукта в процессе сжижения и разделения воздуха. Разделение He и Ne происходит вследствии адсорбции, конденсации и ректификации при низких температурах. Адсорбционный метод основан на способности Ne поглощаться активированным углём, который охлаждается жидким азотом. Образующийся технический продукт очищают от азота и гелия также адсорбцией. В конечном итоге получается неон 99,9 %-ной чистоты по объёму. Конденсационный способ заключается в вымораживании неона при охлаждении смеси жидким водородом. В ректификационном способе используется разница температур кипения газов, содержащихся в смеси. В данном методе производится неон чистотой до 99,9999 %.

Природный Ne состоит из трех стабильных изотопов: ^{20}Ne, ^{21}Ne и ^{22}Ne. Самым распространённым из них является нуклид неона с массовым числом 20 (90,48 %). Известны также 16 нестабильных изотопов Ne.

Гомоядерное соединение неон является одноатомным газом без цвета и запаха. Основное отличие его от гелия обусловливается относительно большей поляризуемостью атома и несколько повышенной склонностью образовывать межмолекулярную связь. Для Ne, как и для всех инертных газов, характерно весьма малое различие в температурах кипения и плавления и составляет всего 3,5 К, в то время как для азота эта разность приблизительно равна 14 К. Неон имеет очень низкие температуры кипения (–245,9 °С) и плавления (–248,6 °С), уступая лишь гелию и водороду, плотность жидкого Ne – 1,204 г/см^3 удельная теплота испарения – 1,74 кДж/моль; молярная теплоёмкость – 20,79 Дж/К•моль; теплопроводность – 0,0493 Вт/м•К, его молярный объём –16,8 см^3/моль. В твёрдом состоянии кристаллизуется в кубической гранецентрированной

решётке с параметром a = 4,43 Å. По сравнению с He у Ne несколько большая растворимость и способность адсорбироваться. Электрическая прочность неона в семь раз меньше, чем у воздуха, а именно равна $4{,}29 \cdot 10^5$ В/м. При прохождении тока через Ne он начинает светиться огненно-красным светом.

В химическом отношении неон крайне не активен, в этом уступает только гелию. До сих пор не сохранено практически ни одного химического соединения Ne. Даже широко известные клатраты неона с водой, гидрохиноном и другими веществами трудно синтезировать, а сохранить практически невозможно. Химическая инертность Ne – это его преимущество перед взрывоопасным водородом. Однако он очень дорогой.

Неон применяется в электровакуумной технике для наполнения стабилизаторов напряжения, газоразрядных, сигнальных и ультрафиолетовых стерилизационных ламп, фотоэлементов, выпрямителей, стартеров, тиратронов, счётчиков Гейгера. Иногда в качестве криогенного хладоагента используется жидкий неон, температура кипения которого лишь ненамного превосходит таковую у водорода. Различные типы неоновых ламп с характерным красным свечением используют в маяках и других осветительных-устройствах, рекламах и т.п. В атомной промышленности Ne заполняют ионизационные и пузырьковые камеры и другое оборудование, используемое для исследования субатомных частиц и измерения интенсивности проникающего излучения.

Аргон – p-элемент VIII группы главной подгруппы III периода, порядковый номер 18, атомная масса 39,948; химический знак Ar (лат. Argon), в переводе с греч. «аргос» означает «ленивый, медленный, неактивный».

История открытия данного газа начинается в 1785 г. с его исследований английским учёным Г. Кавендишем. Впоследствии долгое время изучению неподдающегося объекта посвятили Рэлей и У. Рамзай. И только 7 августа 1894 г. было узаконено открытие нового элемента под названием «аргон» и его содержание в составе воздуха. Именно У. Рамзай установил, что аргон не образует молекул, а в гомоядерном состоянии представляет собой одноатомное соединение.

На Земле Ar значительно более распространен, чем остальные инертные газы, занимает после кислорода и азота третье место. Его объёмная доля в земной атмосфере составляет 0,93 %, в мировом пространстве – 0,02 %. Совместно с неоном аргон наблюдается в атмосфере некоторых звёзд и планетарных туманностях. В общем,

в космическом пространстве его содержится больше, чем кальция, фосфора и хлора вместе взятых. В атмосфере Земли существуют обратные соотношения. Аргон является одним из самых распространённых инертных газов земной атмосферы, в 1 $м^3$ воздуха его количество достигает 9,34 л; в сравнении – Ne – 18,2 $см^3$; He – 5,2 $см^3$; криптона – 1,1 $см^3$; ксенона – 0,09 $см^3$. В литосфере его содержится всего $4 \cdot 10^{-6}$ масс. %. В каждом литре морской воды присутствует до 0,3 $см^3$, в пресной – $5{,}5 \cdot 10^{-5} – 9{,}7 \cdot 10^{-5}$ %.

В природе он находится в виде смеси трех стабильных изотопов: ^{40}Ar (99,600 %), ^{38}Ar (0,063 %) и ^{36}Ar (0,337 %). Нуклид ^{40}Ar образовался в природных условиях при распаде изотопа ^{40}K.

Аргон получают в промышленности при разделении жидкого воздуха на кислород и азот в виде побочного продукта, а также из отходов газов синтеза аммиака. Из-за близости температур кипения аргона с кислородом их разделение является очень трудоёмким процессом. Поэтому в техническом кислороде со степенью чистоты 96 % O_2 Ar относится к постоянной примеси.

Аргон Ar – бесцветный инертный газ, почти в 2 раза тяжелее воздуха, его плотность при н.у. составляет 1,784 г/$см^3$. Имея относительно больший размер атома, аргон более склонен к образованию межатомных связей, чем гелий и неон. Поэтому аргон в виде простого вещества характеризуется несколько более высокими температурами плавления (–189,3 °C или 88 K) и кипения (–185,9 °C или 83 K). Это немного ниже, чем у кислорода, но выше, чем у азота. Он растворим в воде. При 20 °C в 100 мл H_2O растворимость Ar составляет 3,3 мл. В некоторых органических жидкостях он растворяется намного лучше, чем в воде. Он хорошо адсорбируется. Имеет невысокую теплопроводность.

Аргон обладает совокупностью благоприятных свойств: относительно низким потенциалом ионизации, химической инертностью. Он образует молекулярные соединения включения – клатраты с водой, фенолом, толуолом и другими веществами. К настоящему времени известно лишь два его химических соединения – гидрофторид и CU(Ar)O, существующие при очень низких температурах.

Аргон применяется в газоразрядных приборах (разрядные трубки, аргоновые лазеры), осветительных лампах (флюоресцентные и накаливания), при заполнении внутреннего пространства стеклопакетов, в микроэлектронике в качестве защитного газа при микропайке, микросварке; в металлургических и химических процессах, требующих инертной атмосферы (аргоно-дуговая

сварка алюминиевых, алюмо-магниевых сплавов, титана и др. металлов, а также неметаллов); ядерной энергетике (ионизационные счетчики и камеры); при сборке и межоперационном хранении приборов в инертной среде; как газ-носитель при производстве высокочистых полупроводниковых материалов (кремния, германия и др.), используемых при изготовлении транзисторов; в качестве плазмообразователя в плазматронах при сварке и резке; в пищевой промышленности как добавка Е938, служит пропелентом и упаковочным газом; как огнетущитель в газовых установках пожаротушения; для очистки воздуха и разрезов во время хирургических операций; для создания инертной атмосферы в химическом синтезе, например, при получении титана и циркония; в дайвинге для поддува сухих гидрокостюмов.

Криптон – р-элемент VIII группы главной подгруппы IV периода, порядковый номер 36; атомная масса 83,80; химический знак Kr (лат. Krypton), в переводе с греческого «криптос» означает «скрытый, секретный». Он был выделен из жидкого воздуха в 1898 г. английским химиком У. Рамзаем.

Содержание криптона в атмосферном воздухе составляет по объёму $1{,}14 \cdot 10^{-4}$ %. В промышленности его производят при низкотемпературном фракционировании воздуха как побочный продукт в виде смеси с ксеноном. Полученную газообразную смесь после очистки закачивают в специальные баллоны и транспортируют на существующие установки разделения. Полученные чистые продукты закачивают каждый в соответствующие баллоны и перевозят по местам назначения.

Природный криптон состоит из пяти стабильных изотопов: ^{78}Kr (0,35 %) ^{80}Kr (2,28 %), ^{82}Kr (11,58 %), ^{83}Kr (11,49 %), ^{84}Kr (57,00 %) и одним слаборадиоактивным ^{86}Kr (17,30 %). В настоящее время известно всего 31 изотоп и 10 возбуждённых изомерных состояний.

Гомоядерное соединение криптон – одноатомный газ без цвета, запаха и вкуса, в 3 раза тяжелее воздуха, кипит при –152,3 °С или 120,85 К, плавится при –156,55 °С или 116,6 К, удельная теплота испарения – 9,05 кДж/моль; молярная теплоёмкость – 20,79 Дж/К•моль; теплопроводность – 0,0095 Вт/м•К, его молярный объём – 32,2 см^3/моль. В твёрдом состоянии кристаллизуется в кубической гранецентрированной решётке с параметром a = 5,638 Å.

В химическом отношении Kr инертен. Однако в жёстких условиях взаимодействует со фтором с образованием дифторида.

Криптон применяется в производстве сверхмощных эксимерных лазеров; в электровакуумной технике для наполнения ламп накаливания.

Ксенон – p-элемент VIII группы главной подгруппы V периода, порядковый номер 54; атомная масса 131,30; химический знак Xe (лат. Xenon), в переводе с греческого означает «чужой». Он был выделен из жидкого воздуха в 1898 г. совместно с криптоном английскими учёными У. Рамзаем и М. Траверсом.

Ксенон является редким элементом Солнца, Земли, астероидов и комет. Его содержание в атмосферах Марса и Земли одинаковы, а Юпитера в два раза выше, чем на Солнце. Концентрация Xe в земной атмосфере составляет всего лишь 0,087 мольн. доли. Он также встречается в газах, испускаемых некоторыми минеральными источниками. При н.у. в 1 000 $м^3$ воздуха содержится 87 $см^3$ ксенона.

В промышленности его производят при низкотемпературной ректификации воздуха на кислород и азот в виде побочного продукта в смеси с криптоном. Последнюю отделяют от жидкого O_2 адсорбцией на силикагеле. Разделение ксенона и криптона получают дистилляцией их смеси. Его также получают как побочный продукт при производстве жидкого кислорода на металлургических заводах.

Ксенон имеет большое количество известных изотопов с массовыми числами от 110 до 147 и 12 ядерных изомеров. Стабильными являются нуклиды ^{124}Xe, ^{126}Xe, $^{128–132}Xe$, ^{134}Xe и ^{136}Xe. Из радиоактивных – самые долгоживущие – ^{127}Xe (36,345 суток) и ^{133}Xe (5,2475 суток). Стабильными ядерными изомерами являются ^{129}Xe (8,88 суток), ^{131}Xe (11,84 суток) и ^{133}Xe (2,19 суток). Изотоп ^{135}Xe обладает максимальным сечением захвата тепловых нейтронов из всех существующих веществ – около 3 млн барн для энергии 0,069 эВ. Его накопление в ядерных реакторах в результате β-распадов ядер теллура-135 и йода-135 может вызвать так называемый эффект отравления ксеноном.

Гомоядерное соединение ксенон – одноатомный газ без цвета, запаха и вкуса, кипит при –107,05 °C или 166,1 К, плавится при –111,85 °C или 161,3 К, удельная теплота испарения – 2,27 кДж/моль; молярная теплоёмкость – 20,79 Дж/К•моль; теплопроводность – 0,0057 Вт/м•К, его молярный объём – 42,9 $см^3$/моль. В твёрдом состоянии он кристаллизуется в кубической гранецентрированной решётке с параметром a = 6,2 Å. Ксенон является лёгким веществом. Так в жтидком состоянии его плотность расна 3,52 г/$см^3$, а при 0 °C – 0,005894 г/$см^3$. В разряде образует свечение фиолетового цвета.

В химическом плане ксенон можно считать реакционноспособным. Из благородных газов для него синтезированы классические химические соединения. Первое из них получил Нил Барлет в 1962 г. Это было одно

из фтористых производных ксенона. В течение двух лет после этого факта было синтезировано около нескольких десятков соединений, в том числе различные фториды, которые используются в качестве исходных в процессе синтеза других производных ксенона. Например, дифторид, тетрафторид и гексафторид, их различные координационные соединения, оксиды, в том числе, триоксид, оксифториды, ксеноновая кислота и её малоустойчивые ковалентные производные, соединения со связями Xe-N, ксенонорганические производные. Недавно было синтезировано координационное соединение на основе золота, в котором ксенон является лигандом. При 0 °C растворимость ксенона в воде равна 500 мл/л.

Ксенон применяется в производстве мощных газорязрядных и импульсных источников тока; в электровакуумной технике для наполнения ламп накаливания. Его радиоактивные изотопы с массовыми числами 127, 133, 137 и др. используют в качестве источников излучения в радиографии и для обнаружения течи в вакуумных установках. Чистый ксенон и с добавкой паров церия-133 служит высокоэффективным рабочим телом в электрореактивных, в частности, ионных и плазменных, двигателей космических аппаратов. Жидкий Xe в некоторых случаях применяют в качестве рабочей среды лазеров. Изотоп ^{129}Xe служит в качестве поляризующего вещества при поляризации некоторых ядерных спинов в процессе создания состояния с сонаправленными спинами – гиперполяризованными.

Радон – p-элемент VIII группы главной подгруппы V периода, порядковый номер 86; атомная масса 222; химический знак Rn (лат. Radon).

История его открытия начинается с 1899 г. с экспериментов Пьера и Марии Кюри, далее обнаружение газа связано с имена Э. Резерфорда и Р. Оуэнса. А вот получить радон и определить его плотность удалось лишь У. Рамзаю и Р. Уитлоу-Грею в 1908 г. И только в 1923 г. новый газ получил своё настоящее имя радон с вышеприведённым символом.

Радон является радиоактивным элементом. Его равновесное содержание в земной коре составляет всего лишь $7 \cdot 10^{-16}$ % по массе. Концентрация Ra в воздухе определяется геологической обстановкой местности, а также погодными условиями. Граниты, богатые ураном, являются активными источниками радона. Дождь и снег снижают количество Ra в почве. Наибольшее содержание радона зафиксировано в четырёх его долгоживущих изотопах с массовыми числами 218 – 220 и 222.

Получают его продувкой воздухом водного раствора любой соли радия-226. При этом газообразный воздух уносит с собой ^{222}Rh, образующийся при проходящем радиоактивном распаде ^{226}Ra.

Радон выделяют из смеси газов их ступенчатым разделением: первоначально удаляются кислород, водород, водяные пары, далее азот и последними инертные газы, из которых уже отделяют радон. В одном грамме радия-226 за сутки формируется около 1 $мм^3$ радона-222.

Гомоядерное соединение радон – радиоактивный тяжёлый (плотность газа при 0 °С – 9,81 $г/см^3$; жидкого – при –62 °С – 4,4 $г/см^3$) одноатомный газ без цвета, запаха и вкуса; представляет опасность для здоровья и жизни; кипит при –61,75 °С или 211,4 К, плавится при –71,15 °С или 202 К; удельная теплота плавления – 2,7 кДж/моль; удельная теплота испарения – 18,1 кДж/моль; молярная теплоёмкость – 20,79 Дж/К•моль; теплопроводность – 0,0036 Вт/м•К. В твёрдом состоянии он кристаллизуется в кубической гранецентрированной решётке. Собственная радиоактивность радона вызывает его флюоресценцию. В газообразном и жидком состояниях он даёт голубое свечение, а в твёрдом при охлаждении до азотных температур вначале – жёлтое, а потом – красно-оранжевое. В газовом разряде он светится синим цветом.

В химическом отношении радон ещё более активен, чем ксенон. Он образует с фтором достаточно большое количество различных производных, представляющих собой классические химические соединения, а также координационные. Для Ra при взаимодействии с кислородом получен триоксид. Он также входит в состав различных клатратов постоянного стехиометрического состава. При 20 °С растворимость ксенона в воде составляет 460 мл/л; т.е. он самый растворимый из всех инертных газов. В органических растворителях и в жировой ткани человека растворяется в десять раз лучше, чем в воде. В газообразном виде радон хорошо просачивается сквозь полимерные плёнки, легко адсорбируется активированным углём и силикагелем.

Применение радона не связано с электротехнической направленностью. Однако он используется в медицине для приготовления радоновых ванн; в сельском хозяйстве для активации кормов домашних животных; в металлургии в качестве индикатора при определении скорости потока газов в доменных печах, газопроводах. В геологии измерение концентрации радона в воздухе и воде употребляется для поиска месторождений урана и тория, а также активных тектонических разломов, на наличие которых может указывать повышенное количество Ra в приземном и подпочвенном воздухе; в гидрогеологии – для исследования взаимодействия грунтовых и речных вод. Динамика содержания радона в подземных водах может применяться для прогноза землетрясений.

*Электроотрицательные газы***.** Некоторые газы, главным образом с высокой молекулярной массой и плотностью, электроотрицательны. Это вещества, содержащие в своем составе галогены (фтор, хлор и др.). Электроотрицательными называются газы, молекулы которых обладают сродством к электрону. При присоединении электрона и превращении молекулы в отрицательный ион выделяется энергия. Этот процесс приводит к уменьшению эффективного коэффициента ударной ионизации. Поэтому электроотрицательные газы имеют повышенную электрическую прочность. К ним, относятся элегаз, перфторированные углеводороды, т.е. углеводороды, в молекулах которых весь водород заменен фтором или частично фтором, частично хлором.

Шестифтористая сера – элегаз (гексафторид серы SF_6) обладает электрической прочностью примерно в 3 раза большей, чем воздух и составляет около $8{,}9 \cdot 10^6$ В/м. Впервые в 30-х годах 20 века исследовавший этот газообразный диэлектрик советский ученый Б.М. Гохберг назвал его элегазом (сокращение от слов «электричество» и «газ»). Молекулярная масса составляет 146, характерным является очень большой коэффициент теплового расширения и высокая плотность. Это важно для энергетических установок, в которых проводится охлаждение каких-либо частей устройства, т.к. при большом коэффициенте теплового расширения легко образуется конвективный поток, уносящий тепло. Из теплофизических свойств: температура плавления –50 °С при 2 атм, температура кипения (возгонки) –63 °С. Низкие значения последних параметров означают возможность применения элегаза при низких температурах. Элегаз не токсичен, взрывобезопасен, химически стоек, не разлагается при нагревании (до 800 °С), может быть сжат (при нормальной температуре) без сжижения до давления 2 МПа, примерно в 5,1 раза тяжелее воздуха и обладает достаточно низкой температурой кипения. К одному из недостатков элегаза относится его относительно высокая стоимость. Для удешевления изделий или технологических операций с применением элегаза его часто используют в смеси с более дешевым азотом. В отсутствие примесей элегаз совершенно безвреден для человека. Однако продукты разложения элегаза в результате действия разрядов (например, в разряднике или выключателе) токсичны и химически активны.

Комплекс свойств элегаза обеспечил достаточно широкое использование элегазовой изоляции. В устройствах элегаз обычно применяется под давлением в несколько атмосфер для большей компактности энергоустановок, так как электрическая прочность

увеличивается с ростом давления. На основе элегазовой изоляции созданы и эксплуатируются ряд электроустройств, применяется в газонаполненных высоковольтных конденсаторах, кабелях, выключателях, компактных ЗРУ (закрытые распределительные устройства), а также в качестве электроотрицательного газа при контроле герметичности микросхем. Наиболее широкое применение элегаз нашел за рубежом, в особенности в Японии. Например, использование элегаза позволяет в десятки раз уменьшить размеры распредустройств, что очень актуально при высокой стоимости земли для размещения энергохозяйства. Это выгодно, даже, несмотря на высокую стоимость элегаза – более 10 $ за 1 кг.

Дихлордифторметан CCl_2F_2 – так называемый хладон-12. Это фторохлорозамещенный метан. Его электрическая прочность в 2,5 раза больше, чем у воздуха и равна $7{,}5 \cdot 10^6$ В/м, температура кипения 242,7 К (–30,5 °С), при нормальных условиях может быть сжат без сжижения лишь до 0,6 МПа. Хладон-12 вызывает коррозию некоторых твердых органических электроизоляционных материалов.

Перфторированные углеводороды, имеющие состав, описываемый общей формулой C_xF_y при нормальных условиях являются газами (CF_4, C_2F_6, C_3F_8, C_4F_8 и C_4F_{10}). Их электрическая прочность в 6 – 10 раз превосходит $E_{пр}$ воздуха. По сравнению с жидкими диэлектриками обладают значительно меньшей плотностью, более высокими нагревостойкостью и устойчивостью к старению.

Даже небольшая примесь элегага, фреона и перфторированных газов к воздуху заметно повышает его электрическую прочность, что используется в некоторых электрических устройствах высокого напряжения.

В микроэлектронике применяют различные газы и их смеси, к чистоте которых предъявляются высокие требования, так как наличие примесей в виде посторонних газов и взвешенных частиц может привести к снижению электрических параметров готовых приборов. Общее содержание примесей в исходных газах должно составлять не более 0,5 – 1,0 %. Основную массу примесей, попадающих в газ по причине газовыделений стенок аппаратуры, составляют пары воды. Кроме того, в газах могут содержаться окись углерода, сернистый газ, хлор, фтор. Чтобы снизить уровень загрязнений газов, трубопроводы, вентили и части установок изготавливают из высокочистых вакуумных материалов с низким газоотделением (нержавеющей стали, меди, алюминия, стекла, фторопласта и др.). Сушку газов проводят с помощью адсорбентов (силикагель, алюмогель или цеолит), которые обладают высокой

адсорбционной способностью. Транспортируют газы в металлических баллонах, которые имеют окраску, соответствующую определенному виду газа.

3.2.2. Электроизоляционные жидкости

Современная техника использует большое количество жидкостей, которые обладают электроизоляционными свойствами. Конкретная область применения предъявляет к ним иные требования: высокая теплопроводность, стойкость к окислению, совместимость с твёрдыми материалами, пожарная и экологическая безопасность**,** вязкость, стабильность и т.п. Ни одна жидкость не может удовлетворить всем предъявляемым требованиям одновременно, поэтому необходимо при использовании того или иного жидкого диэлектрика ориентироваться на важнейшие для каждого конкретного случая свойства. Большинство из электроизоляционных свойств жидкостей зависит от температуры, давления, влажности, напряженности электрического поля и других внешних воздействий, а также от строения молекул вещества и наличия в нем примесей. Примеси образуются при окислении и разложении углеводородных фракций, при поглощении воды и попадании частичек волокнистых материалов.

Жидкие диэлектрики представляют собой низкомолекулярные вещества органического происхождения, которые бывают полярными и неполярными. Все электроизоляционные жидкости можно по химической природе разделить на две большие группы: 1) нефтяные масла (трансформаторное, конденсаторное, кабельное и др.); 2) синтетические жидкости (кремний-, фтор-, хлорорганические углеводороды и др.). Однако возможно деление и по другим признакам: по применению, по верхнему пределу допустимой рабочей температуры, по степени горючести и т.п.

Нефтяные электроизоляционные масла все практически природного происхождения. Они являются продуктами переработки нефти и удаления из нефтяного дистиллята нестойких соединений (нафтеновых кислот, серы, смолы, кислорода, азота и др.). Технологическая операция очистки нефтяного дистиллята от посторонних примесей называется рафинированием. От качества ее проведения в определенной мере зависят эксплуатационные характеристики масел.

Масла обладают рядом свойств, которые обеспечили им широкое применение. Все они сравнительно дёшевы и могут производиться в больших количествах. К недостаткам масел относят ограниченный

интервал рабочих температур, пожаро- и взрывоопасность, склонность к старению. При работе в маслозаполненном электрическом аппарате вследствие окисления соответствующих фракций углеводородов масло постепенно стареет. В нём образуются частично растворимые и нерастворимые загрязняющие продукты. Тяжёлые нерастворимые примеси оседают на погружённые в масло детали в виде «ила», вязкость масла увеличивается, что ухудшает теплоотвод от нагревающихся деталей. Процесс устаревания ускоряется при контакте с воздухом, особенно если тот содержит озон; воздействии света и электрического поля; соприкосновении с некоторыми металлами (медь, железо, свинец и т.п.) и другими веществами кристаллической структуры; повышении температуры и контактировании с резинами. При старении в электрическом поле некоторые сорта масел выделяют газы, что опасно, так как их пузырьки могут стать очагами частичных разрядов. Если при этом температура газообразных продуктов превосходит $T_{всп.}$, то может произойти взрыв. Способность масел не выделять газов при старении называется газостойкостью. Процесс старения можно замедлить. Во-первых, в масло вводят добавки, называемые ингибиторами (замедлителями) окислительных процессов. Во-вторых, масла можно регенерировать. Регенерация – это удаление продуктов старения. Одним из её способов может быть обработка очищаемого вещества адсорбентами – поглотителями не только влаги, но и других полярных веществ. Защищать масла следует также от воздействия световых лучей. Данный процесс заключается во введении в жидкость светостабилизаторов или хранении в темных склянках. Если аппараты, в которых эксплуатируют масла прозрачные, то их следует покрыть тёмной краской.

К *нефтяным электроизоляционным жидкостям* относятся соляровое и смазочные масла. *Соляровым* называют газойль, имеющий $T_{кип.}$ выше 300 °С. В группу *смазочных масел* входят веретённое, машинное, трансформаторное, цилиндровое и др. По химической природе они представляют собой смесь различных по природе и строению углеводородов общей формулы C_nH_{2n}, где n лежит в диапазоне от 5 до 18.

Из всех жидких электроизоляционных материалов наибольшее применение приходится на трансформаторное масло (ТМ).

Трансформаторное масло – это очищенная фракция нефти, получаемая при её перегонке. Нефти в зависимости от происхождения обладают различными свойствами, которые определяют качество масла. Нефти с большой концентрацией парафиновых углеродов (грозненская, сураханская) для его производства не применяются. Типичной нафтеновой нефтью является доссорская, из нёе получается лучшее ТМ.

Трансформаторное масло – это вязкая жидкость от почти бесцветной до тёмно-коричневой окраски. По химическому составу оно представляет собой смесь различных углеводородов со средней молекулярной массой, колеблющейся в пределах 220 – 340 г (табл. 3.2).

Таблица 3.2.

Состав трансформаторных масел

№ п/п	Компоненты	Концентрация, %
1	Парафиновые (непредельные) углеводороды	10 – 15
2	Нафтеновые или циклопарафиновые углеводороды	60 – 70
3	Ароматические углеводороды	15 – 20
4	Асфальто-смолистые вещества	1 – 2
5	Сернистые соединения	< 1
6	Азотистые соединения	< 0,8
7	Нафтеновые кислоты	< 0,02
8	Антиокислительная присадка (ионол)	0,2 – 0,5

Углеводороды, входящие в состав масла, определяют его свойства, качество и области применения. Основными из них являются парафиновые, нафтеновые и ароматические. Так, наличие парафиновых и нафтеновых углеводородов обеспечивают маслам низкую электропроводность и высокую электрическую прочность. Однако непредельные углеводороды, кроме значительной химической стойкости имеют высокую температуру вспышки и ряд других положительных качеств, но теряют текучесть (застывают) уже при комнатной температуре. Вследствие этого концентрации парафиновых углеводородов не должны быть слишком большими, а именно, не более 15 – 20 %. Нафтеновые углеводороды менее устойчивы, чем парафины и легко окисляются. Ароматические углеводороды уменьшают старение масла и увеличивают стойкость к частичным разрядам в его объёме.

В состав масел входят ароматические углеводороды как симметричного строения (бензол, нафталин, антрацен), так и с длинными боковыми цепями (например, толуол). Ароматические углеводороды симметричной структуры относятся к наиболее трудно окисляемым соединениям. Они являются ценной составной частью масла, так как защищают его от окисления. Однако концентрация ароматических углеводородов также не должна быть слишком высокой, а именно не превышать 15 – 20 %. Это связано с тем, что с увеличением их количества повышается $tg\delta$ масла. Асфальто-смолистые, сернистые и азотистые соединения, а также

и нафтеновые кислоты являются примесями. Асфальто-смолистые углеводороды вызывают возникновение осадка в масле и изменение его цвета. Сернистые и азотистые соединения, нафтеновые кислоты ответственны за процессы коррозии металлических деталей и изделий, контактирующих с ТМ.

Трансформаторное масло производят из солярового дистиллята, который является продуктом фракционной перегонки нефти после отделения лёгких (бензин, лигроин, керосин) фракций. При перегонке солярового дистиллята получается масло неоднородного углеводородного состава и содержащее вредные примеси, ухудшающие его свойства и сокращающие срок службы. Для получения полноценного масла сырой продукт очищают от таких веществ, как кислоты, смолы, ненасыщенные углеводороды, сера и её соединения. Данный процесс называется рафинированием. Дистиллят в течение определённого времени обрабатывается концентрированной серной кислотой. В процессе окисления непредельных углеводородов и смол образуется осадок нерастворимого кислого гудрона, который при долгом присутствии разрушает основные углеводороды масла. На основании этого обработка кислотой ведётся при достаточно низких температурах и быстром удалении гудрона из масла. Нейтрализацию непрореагировавшей серной кислоты и нафтеновых кислот выполняют, добавляя водный раствор щёлочи (едкого натра). В процессе их взаимодействия образуются соли, мыла и эмульсии, которые отделяют от масла после отстаивания смеси. Оставшееся незначительное количество солей и мыл тщательно вымывается водой. Промывные воды сливаются. Сырое масло сушат. Первоначальная сушка производится продувкой воздухом, окончательная осуществляется при 70 – 80 °С фильтрованием через адсорбент, в частности, отбеливающие глины. При этом удаляются и последние остатки смол и кислот, и масло приобретает соломенно-жёлтый цвет.

Трансформаторное масло – это горючая, биоразлагаемая, практически не токсичная, не нарушающая озоновый слой жидкость. Оно имеет следующие показатели: плотность составляет 0,87 – 0,90 г/см^3; температура вспышки ($T_{всп.}$) лежит в интервале 135 – 140 °С; температуры кипения и самовоспламенения практически равны; первая колеблется от 300 до 400 °С, вторая составляет 350 – 400 °С; температурный коэффициент линейного расширения равен примерно 0,00065 – 0,00066 К$^{-1}$ и определяет требования к размерам расширительного бака трансформатора. В масляных выключателях температура застывания ($T_{заст}$) имеет решающее значение. У неиспользованного чистого продукта

она равна около –45 °С; в странах жаркого климата разрешается применять масло с более высокой $T_{заст}$, а именно –35 °С. В специальных арктических марках температура застывания составляет примерно –70 °С. Однако при этом его $T_{всп.}$ также имеет наименьшие значения, а именно до 90 – 100 °С. Для эксплуатационных масел допускается ряд отступлений от нормированной температуры застывания в зависимости от того, находится оно в трансформаторе или выключателе, работает в закрытом помещении или же на открытом воздухе.

Нормированными стандартом параметрами для масел являются удельная теплоёмкость, теплопроводность, кислотное число и вязкость. Так сравнительно небольшая теплопроводность λ колеблется от 0,09 до 0,14 Вт/(м•К) и уменьшается в зависимости от температуры. Теплоёмкость, наоборот, увеличивается с ростом температуры от 1,5 до 2,5 кДж/(кг·К). Кислотное число составляет 0,03 – 0,10 г КОН/кг.

Вязкость является одним из важнейших свойств масла. Чтобы оно имело большую электрическую прочность, требуется его высокая вязкость. Если же масло используется как охлаждающий агент (в трансформаторах) или как среда, где движутся элементы привода (в выключателях), то оно должно иметь небольшую вязкость. В противном случае трансформаторы не будут надлежащим образом охлаждаться, а выключатели – разрывать электрическую дугу в установленное для них время. В связи с этим для индиви-дуального масла вводят определенное значение вязкости. Таким образом, для большинства трансформаторных масел кинематическая вязкость при 20 °С равна $(28 – 30)•10^{–6}$ м^2/с и 50 °С – $(6,5 – 6,7)•10^{–6}$ м^2/с.

Трансформаторное масло является неполярным диэлектриком с малой диэлектрической проницаемостью ε равной 2,1 – 2,4. Его тангенс угла диэлектрических потерь определяется наличием примесей. В чистом продукте при 90 °С и рабочей частоте 50 Гц $tg\delta$ не должен превышать $2•10^{–2}$. В окисленном загрязнённом и увлажнённом масле $tg\delta$ возрастает и может достигать более чем 0,2. Удельное сопротивление нормируется при 90 °С и напряженности электрического поля равной 500 КВ/м, и должно быть не более $5•10^{10}$ Ом•м для любых сортов масел. Удельное сопротивление, как и вязкость, сильно падают с ростом температуры (более чем на порядок при повышении на 50 °С). Свежеприготовленное трансформаторное масло при нормальной температуре имеет ρ не более 10^{13} Ом•м, его электрическая прочность колеблется $(10 – 25)•10^3$ кВ/м (очень чувствительно к увлажнению, но при сушке восстанавливается). Пробивное напряжение должно составлять не менее 70 кВ, при этом в разряднике электрическая прочность масла будет не ниже 28 кВ/м.

Масла поглощают и растворяют достаточно большие количества воздуха и других газов. В 1 $см^3$ (или 100 мл) трансформаторного масла при комнатной температуре растворяется: азота 0,086 $см^3$; углекислоты 1,2 $см^3$ и кислорода 0,16 $см^3$. Кислород ещё и взаимодействует с маслом, окисляя его. При эксплуатации трансформаторного масла из него могут выделяться газы. Это признак дефекта, зарождающегося в обмотке трансформатора. Сроки службы трансформаторов и масла отличаются друг от друга очень сильно. Проработавшее год масло необходимо очищать, а четыре – пять лет – регенерировать, трансформаторы же могут работать без ремонта 10 – 15 лет.

Сроки работы масел можно увеличить, используя следующие приемы: уменьшение вероятности его контакта с наружным воздухом за счёт применения расширителей с фильтрами, поглощающими кислород и воду; понижение перегрева; непрерывная фильтрация для удаления образующегося шлама (продукты окисления масла и примесей) и введение антиоксидантов.

Антиоксидант – это замедлитель процессов окислительного старения при высоких температурах и агрессивных средах. Обычно для маслянистых жидкостей – это ионол.

Масла, содержащие воду, механические загрязнения, нерастворимый шлак и уголь очищают механическими методами: отстаиванием, центрифугированием, фильтрованием и промывкой. Масла, устаревшие и изменившие свой состав и свойства, регенерируют.

Регенерация – это способ очистки (восстановления) различными химическими восстановителями, в частности, сернокислотный; щелочно-земельный и обработка адсорбентами.

После полной очистки и регенерации практически целиком восстанавливаются изначальные свойства масла, т.е. оно вновь становится прозрачным, не содержит кислот, воды и различных твёрдых загрязнений.

Применяют трансформаторное масло в качестве изолирующей и охлаждающей среды в силовых и импульсных трансформаторах, реакторах высоковольтных выключателей, таких как дугогасящая среда.

Кроме ТМ используют еще некоторые виды нефтяных масел – это конденсаторное и кабельное.

Конденсаторные масла – это вязкие жидкости, используемые в производстве изоляции для различных конденсаторов. Их производят из трансформаторного дополнительной обработкой в вакууме для удаления из него растворенного воздуха, что снижает диэлектрические потери. Оно менее вязкое, более прозрачное, обладает меньшим $tg\delta$

(более, чем в десять раз). Масло хорошо пропитывает бумагу, заполняя поры и вытесняя из них газ.

Существуют нефтяное и вазелиновое конденсаторные масла. Нефтяное имеет плотность 0,86 – 0,89 г/см^3, его температура застывания равна –45 °С, $\varepsilon_г$ составляет 2,1 – 2,3 и tgδ равен 0,002 (при частоте 1кГц). Вазелиновое по плотности и электрическим свойствам близко к нефтяному, но имеет более высокую температуру застывания (–5 °С). Электрическая прочность этих масел составляет не менее 20 МВ/м.

Конденсаторные масла служат для пропитки изоляции в бумажных и пленочных конденсаторах, в особенности, силовых, предназначенных для компенсации индуктивного сдвига фаз.

Кабельное масло сходно с трансформаторным, но более вязкое и требует особо тщательной очистки. Кабельные масла применяются в производстве силовых электрокабелей, а именно для пропитки бумажной изоляции. Существует несколько его марок.

Наиболее используемым является масло МН-4. Оно самое маловязкое. Его кинематическая вязкость равна при 0 °С не более $110 \cdot 10^{-6}$ м^2/с; 20 °С – $7 \cdot 10^{-6}$ м^2/с; 50 °С – $9{,}6 \cdot 10^{-6}$ м^2/с и 100 °С – $3{,}5 \cdot 10^{-6}$ м^2/с; температура застывания не выше –45 °С и $Т_{всп.}$ не ниже 135 °С. На некоторых участках кабеля (вертикальных стойках) в масла добавляют загустители, чтобы оно не стекало вниз. Данное масло используют в маслонаполненных кабелях на напряжения 110 – 220 кВ, в которых во время эксплуатации с помощью подпитывающих устройств поддерживается избыточное давление 0,3 – 0,4 МПа.

Широко применяется также масло марки С220Д (С–200). Это особо тщательно очищенная, дегазированная высоковязкая жидкость. Параметры, характеризующие основные свойства данного масла следующие: кинематическая вязкость равна не более $8 \cdot 10^{-4}$ м^2/с при 20 °С, $5 \cdot 10^{-5}$ м^2/с при 50 °С и $11 \cdot 10^{-6}$ м^2/с при 100 °С, $Т_{всп.}$ составляет не менее 180 °С, температура застывания не выше –30 °С, tgδ при 100 °С и 50 Гц равен не более 0,003; электрическая прочность при комнатной температуре (20 °С) и 50 ГЦ достигает не менее 20 мВ/м. Оно используется для изготовления маслонаполненных кабелей высокого давления, прокладываемых в стальных трубах. Из наиболее вязких сортов нашла применение марка КМ-25.

Наряду с нефтяными используются масла растительного происхождения, получаемые из семян различных растений. Из них наиболее важны высыхающие масла, способные под действием нагрева, освещения и окислительных процессов переходить в твёрдое состояние.

Процесс высыхания не вызван его испарением, а это сложный химический акт, связанный с поглощением небольшого количества кислорода из воздуха.

По своей химической природе данные масла представляют собой эфиры глицерина и жирных органических кислот общей формулы $CH_2OR–CHOR–CH_2OR$, где R – радикал или остаток кислоты.

Льняное масло – это жидкость золотисто-жёлтого цвета, получаемая из семян льна. Его плотность составляет 0,93 – 0,94 мг/м^3, температура застывания равна –20 °С.

Тунговое (древесное) – сырьё семян тунгового дерева, которое растёт на Дальнем Востоке и Кавказе. В отличие от льняного оно не пищевое и даже токсично. Его плотность достигает 0,94 г/см^3, температура застывания лежит в диапазоне 0 ÷ –5 °С.

Касторовое масло производится из семян клещевины. Плотность равна 0,95 – 0,97 г/см^3, температура застывания колеблется от –10 до –18 °С, диэлектрическая проницаемость при 20 °С составляет 4,0 – 4,5, а при 90 °С Å 3,5 – 4,0; tgδ при 20 °С равен 0,01 – 0,03, а при 100 °С – 0,2 – 0,8, электрическая прочность при 20 °С составляет 15 – 20 МВ/м. Это масло относится к слабополярным жидким диэлектрикам, его удельное сопротивление при нормальных условиях составляет 10^8 – 10^{10} Ом•м. Оно не растворяется в бензине, но хорошо растворимо в этиловом спирте. В отличие от нефтяных масел касторовое не вызывает набухания обычной резины и применяется для пропитки бумажных конденсаторов для работы в импульсных условиях.

Масла нефтяного и растительного происхождения, несмотря на ряд преимуществ: дешевизна, а также для первых широкое производство нефтеперерабатывающими заводами, имеют недостаток и очень большой. Они являются пожароопасными. Поэтому в некоторых случаях эксплуатации необходимо применять другие жидкие диэлектрики. Они синтетические по своей природе. Иногда по некоторым показателям превосходят природные. Сюда относятся хлорированные углеводороды, кремний- и фторорганические жидкости и некоторые другие.

Хлорированные жидкости, т.е. синтезированные путем замены водорода в молекулах углеводородов хлором. Наибольшее применение из них нашли хлорированные дифенилы общей формулы $C_{12}H_{10-n}Cl_n$, где n = 3 – 6. Это вещества, имеющие в своем составе двойное бензольное кольцо, т.н. дифенильное. Хлордифенилы – хорошие диэлектрики. Они имеют наибольшую диэлектрическую проницаемость ε = 5 – 6 по сравнению с трансформаторным маслом вследствие высокой

полярности связи электроотрицательного хлора с дифенильным кольцом. Тангенс угла диэлектрических потерь tgδ не намного больше, чем у масла, электрическая прочность также высока. Все хлорированные дифенилы негорючи. Они являются высокотоксичными жидкостями и сильно влияют на озоновый слой. Это весьма значительные дефекты веществ этого типа.

Большое применение среди них принадлежит пентахлордифенилу (ПХД) $C_{12}H_5Cl_5$, а также соволу, по составу, близкому к ПХД. Пентахлордифенил – прозрачное бесцветное вещество с плотностью 1,5 г/см^3, очень вязкое, негорючее, не окисляется, имеет высокое значение температуры застывания +5 °С, электрическая прочность при 20 °С равна 14 – 18 МВ/м. Это его небольшой недостаток. Данная жидкость используется взамен конденсаторного масла при пропитки низковольтных бумажных конденсаторов с повышенной ёмкостью.

В некоторых случаях для заливки в трансформаторы применяют жидкость, называемую гексол. Она имеет следующий состав: 20 % совола и 80 % гексахлорбутадиена – C_4Cl_6. Температура застывания этого диэлектрика достигает –60 °С. При разбавлении совола трихлорбензолом образуется бесцветная негорючая жидкость совтол-10, имеющая ещё большую температуру застывания, чем у гексола. Она применяется как заменитель трансформаторного масла для заливки взрывоопасных трансформаторов.

Кремнийорганические жидкости относятся к элементоорганическим соединениям и являются представителями большого класса веществ, представляющими промежуточное звено между неорганическими силикатами и органическими соединениями. В их состав наряду с кремнием и кислородом входят водород и углерод. Основа молекул – силоксановая цепь, образованная чередующимися ядрами кремния и кислорода, боковыми ответвлениями которой являются различные углеводородные радикалы, такие как метил CH_3, этил C_2H_5, фенил C_6H_5 и другие $[–Si(R, R')–O–Si(R, R')–O–Si(R, R')]_n$. В зависимости от природы радикалов получены термопластичные полисилоксаны линейного строения и термореактивные с пространственными структурами, а от степени полимеризации и молекулярной массы – это вязкие жидкости, твёрдые хрупкие (пластики), а также эластичные (каучуки) вещества. Все кремнийорганические соединения обладают большей термостабильностью по сравнению с органогенными (углеводородными) соединениями. Поэтому полисилоксаны относятся к классу высоконагревостойких.

Значительное различие между электроотрицательностями углерода и кремния обеспечивает органическим радикалам достаточную подвижность, а как следствие и высокую пластичность силоксановой цепи. Поэтому цепи хорошо скручиваются в спирали, которые окружают нейтральные углеводородные радикалы. При таком строении полярность кремнийкислородной связи компенсируется, и вещества обладают некоторыми отличительными от углеводородных полимеров свойствами. Это хорошие диэлектрические характеристики, высокая термостабильность, гидрофобность и незначительные силы межмолекулярного взаимодействия.

Кремнийорганические жидкости, имеющие в составе лишь углеводородные радикалы и силоксановые цепи, еще называют силиконовыми маслами. Они обладают малой зависимостью вязкости от температуры, а именно, в температурном диапазоне –70 ÷ +50 °С для метилсилоксанов она изменяется всего лишь в 29 раз, когда у минеральных масел – почти в 400 раз.

Наибольшее применение из известных кремнийорганических жидкостей такого состава нашли полиметил-, полиэтил- и полиметилфенилсилоксановые углеводороды. Эти кремнийорганические жидкости по сравнению с нефтяными маслами имеют высокие температуры вспышки. Они являются хорошими диэлектриками, их диэлектрическая проницаемость ε равна 2,5 – 3,5; удельное электросопротивление ρ составляет более 10^{12} Ом•м. Они имеют малый тангенс угла диэлектрических потерь, а именно $\mathrm{tg}\delta$ меньше 10^{-3}, незначительный температурный коэффициент вязкости, низкие гигроскопичность и температуру застывания, повышенную нагревостойкость, химически инертны. Длительная рабочая температура составляет 250 °С, кратковременная около 500 °С. Полисилоксановые жидкости обладают высокими дуго- и водостойкостью (гидрофобны); не смачиваются водой; стабильны к действию грибковой плесени; морозостойки. Однако они имеют плохую адгезию к большинству материалов и низкую устойчивость к маслам. Например, полиметилсилоксановые жидкости бесцветны, не растворяются в спиртах и ацетоне, имеют температуру вспышки около 300 °С, обладают высокой химической инертностью и не влияют на свойства металлов и резин при контакте во время работы. Полиметилфенилсилоксаны обладают высочайшей нагревостойкостью и устойчивостью к радиационному излучению. Существенными недостатками кремнийорганических жидкостей является их высокая пожароопасность, а также они в несколько раз дороже трансформаторного масла. Полиметилсилоксановые жидкости применяются для пропитки

бумажных конденсаторов, гидрофобизации изоляционных лент, в качестве хороших пеногасителей, а также антифрикционных материалов. При эксплуатации данные жидкости в некоторых случаях являются термоустойчивыми смазками между трущимися металлическими поверхностями изделий. Полимерные эфиры кремневой кислоты применяются как заменители классических теплоносителей: воды, водяного пара и топочных газов. Полиметилфенилсилоксаны используют для заливки и пропитки конденсаторов, интервал рабочих температур которых составляет от –60 до +100 °С. Все кремнийорганические жидкости широко применяются для гидрофобизации различных материалов: тканей, бумаги, стекла, керамики, а также в производстве пластмасс, клеев, лаков и компаундов.

Фторорганические жидкости являются фторпроизводными органических углеводородов и ещё называются *перфторуглероды*. Синтезированы и применяются следующие из фторорганических жидкостей: перфторпентан C_5F_{12}, перфторгексан C_6F_{14}, перфтортриэтил (пропил, бутил)амин и т.п. Их пары не образуют с воздухом взрывоопасных смесей. Все жидкости бесцветны, не имеют запаха, нетоксичны, являются низковязкими, в том числе в низкотемпературной области. Они обладают малой гигроскопичностью, большой теплопроводностью и дугостойкостью; высочайшей нагревостойкостью, очень низким тангенсом угла диэлектрических потерь tgδ – менее 10^{-4}, полностью негорючи. Их диэлектрическая проницаемость ε равна 1,8 – 2,0; ρ более (10^{12} – 10^{15}) Ом•м, электрическая прочность достигает до $5 \cdot 10^4$ кВ/м. Перфторуглероды имеют высокие термическую (устойчивы до температуры более 400 °С) и химическую стабильность, они инертны по отношению к металлам, твёрдым диэлектрикам, резинам, воде. Однако в них хорошо растворяются любые газы. Фторорганические соединения менее вязки, с низким поверхностным натяжение, высоким коэффициентом теплового расширения, легколетучи. Поэтому при их эксплуатации необходима герметизация, заливаемого ими оборудования. Высокий коэффициент температурного расширения приводит к возникновению мощных конвективных потоков. При этом конвективный теплоотвод оказывается в 3 – 4 раза выше, чем у трансформаторного масла. Ряд жидкостей имеют точку замерзания –70 °С и ниже. Они обладают также высокими изоляционными свойствами, хорошо отводят тепло, по сравнению с нефтяными маслами и кремний-органическими углеводородами. Главный недостаток перфторуглероды дороже трансформаторного масла в несколько десятков раз.

Фторорганические жидкости применяются для охлаждения мощных выпрямителей и инверторов, преобразующих переменный ток в постоянный, для СВЧ устройств, в качестве пропиточных и заливочных жидкостей конденсаторов и трансформаторов, а также для испытания элементов радиоэлектроники при низких и высоких температурах. Кремнийорганические и фторорганические жидкости по нагревостойкости относятся к классу С.

Из других жидких углеводородов в качестве диэлектриков используют *нитробензол* C_6H_5N, *этиленгликоль* – двухатомный спирт $(CH_2OH)_2$ и *цианоэтилсахарозу*. Все они имеют высокую диэлектрическую проницаемость ε равную 30 – 35.

Находит применение также сравнительно дешевый отечественный материал под названием октол, получаемый из газов крекинга нефти. Это смесь полимеров изобутилена и его изомеров. Состав описывается общей формулой $(C_4H_8)_n$, где n может быть от 8 до 22. Молекулярная масса составляет 400 – 1 500 г, плотность 0,850 – 0,875 г/см^3, вязкость при 70 °С равна 1,3 – 3,0 МПа·с, диэлектрическая проницаемость достигает 23, а тангенс угла диэлектрических потерь примерно 0,001. Октол используют для пропитки бумажной изоляции силовых кабелей на напряжения до 10 кВ. Такие синтетические жидкие диэлектрики, как додецил- и тридецилбензолы применяются в кабелях на сверхвысокие рабочие напряжения до 275 кВ и более.

3.2.3. Твердые электроизоляционные материалы

3.2.3.1. Общая характеристика полимерных материалов: состав, структура, свойства

Твёрдые диэлектрики это самая большая группа материалов. Они представляют собой различные полимеры: пластические массы (пластмассы), эластомеры, бумаги, картоны, слоистые и пропитанные волокниты, керамика, стекла, слюды и слюдосодержащие материалы, древесина и т.д. Как уже отмечалось выше, сюда же условно можно отнести и твердеющие материалы (лаки, эмали, компаунды и клеи), которые в готовом изделии являются твердыми, хотя в первоначальном виде они представляют собой вязкие жидкости. Физико-химические свойства полимерных материалов зависят от внешних воздействий и условий окружающей среды, что позволяет иметь достаточно большой выбор для использования изделий в практических целях.

Наиболее распространенными твердыми диэлектриками являются изделия, получаемые на основе высокомолекулярных соединений. Молекулярная масса этих веществ исчисляется тысячами и миллионами единиц, а геометрические размеры настолько велики, что их растворы приближаются к коллоидным системам.

Под *макромолекулой* следует понимать индивидуальное химическое соединение ядер или атомных остовов химическими связями (обобществленными электронами) со степенью ковалентности порядка 50 и более % в количестве, достаточном для проявления комплекса физико-химических свойств (как для самого высокомолекулярного соединения, так и для полимерной системы в целом), который остается практически неизменным при добавлении или удалении одного или нескольких составных звеньев.

Высокомолекулярные соединения, макромолекулы которых состоят из многочисленных отдельно повторяющихся элементарных звеньев (мономеров) одинаковой структуры, называют полимерами. В мономерах связь между элементами химическая, а при образовании макромолекулы мономеры (низкомолекулярные соединения) соединяются друг с другом посредством межмолекулярных (физических) сил.

Полимеры на основе молекул с небольшой степенью полимеризации называют *олигомерами* (от греч. слова олиго - немногий), их молекулярная масса составляет несколько тысяч грамм/моль. Они не обладают свойствами типичных полимеров, которые имеют высокую степень полимеризации. С прибавлением звеньев к такому низкомолекулярному веществу его свойства меняются.

Степень полимеризации n – численное значение повторяющихся мономерных звеньев в макромолекуле.

Молекулярная масса полимера – произведение среднего значения степени полимеризации на молекулярную массу мономерного звена.

Молекулярная масса полимеров обычно составляет от 5 000 до 1 000 000. При таких больших размерах макромолекул свойства веществ определяются не только химическим составом этих молекул, но и их взаимным расположением в пространстве. С повышением молекулярной массы уменьшается растворимость соединений.

Полимеры можно классифицировать по различным признакам, основными из которых являются *происхождение, химический состав, структура макромолекул, тип твердого состояния, полярность, отношение к нагреву* и т. п.

По происхождению они бывают *природные*, используемые без химической переработки, *искусственные*, изготавливаемые химической переработкой (модификация) природного сырья и *синтетические*, получаемые в ходе химического синтеза из мономеров.

Природными полимерными веществами являются: целлюлоза, белки, нуклеиновые кислоты, полисахариды, желатин, смола хвойных деревьев, янтарь, компоненты крови животных, гуттаперча, каучук, слюда, волокна растений, шелк, асбест и графит. Они первыми нашли применение в технике и быту. Волокна и натуральный каучук используются и в настоящее время. Однако большинство полимеров природного происхождения все чаше заменяются искусственными и синтетическими соединениями.

Синтетические полимеры – те, которые получают методами химического синтеза, чаще всего полимеризацией, поликонденсацией и их обменного взаимодействия с другими соединениями. Реакции синтеза полимерных соединений многочисленны.

Полимеризация – это процесс цепного или ступенчатого превращения мономеров или их смесей в макромолекулу или полимер (полимерообразование).

Адиционная полимеризация (полиприсоединение) – цепное полимеро-образование путем повторяющегося процесса присоединения.

Поликонденсация (конденсационная полимеризация) – метод ступенчатого синтеза макромолекул или полимера - полимерообразования, при котором взаимодействие би- и полифункциональных молекул мономера сопровождается выделением побочных низкомолекулярных соединений.

Модификация – химическое превращение структуры полимера из одного в другой (полимеропреобразование). Данные реакции протекают без изменения степени полимеризации исходных макромолекул (полимераналогичные превращения) и с ее модификацией (макромолекулярные процессы - реакции сшивки, деструкции).

По химическому составу полимеры бывают *органические, элементоорганические и неорганические. Органические* представляют собой соединения углерода с водородом, а также азотом, кислородом, серой, фосфором и галоненами. Полимеры, сформированные лишь на основе углерода с водородом, называют *гомоцепными*. Все остальные органические полимеры – *гетероцепными*. В гетероцепных полимерах элементы, присутствующие в основной цепи, кроме углерода, существенно изменяют их свойства. Так, кислород способствует повышению гибкости

цепи, фосфор и хлор увеличивают огнестойкость, сера придает газонепроницаемость, фтор, даже в виде радикалов, сообщает высокую химическую стойкость и т.д. *Элементоорганические полимерные соединения* в составе основной цепи наряду с органическими радикалами (CH_3, C_6H_5, CH_2) содержат некоторые s- и p-элементы (Na, Si, As, Al и др.). Радикалы придают материалу прочность и эластичность, а p-элементы, сообщают повышенную теплостойкость. В природе такие вещества не встречаются. Практически все они получены синтетическим путем. Широкое промышленное применение приобрели такие представители кремнийорганических соединений как полисилоксаны. Материалы на их основе отличаются высокой теплостойкостью. *Неорганические полимеры* – это соединения, не содержащие в своем составе углеводородного скелета. К ним относятся силикаты, стекла, иные виды керамики, слюды, асбесты и др. Основу неорганических полимерных материалов составляют оксиды кремния, алюминия, магния, кальция и пр. В данную группу соединений также входит графит, представляющий собой карбоцепной полимер. Карбоцепными называются соединения, основная молекулярная цепь которых сформирована только углеродными остовами.

По структуре макромолекул полимеры делят на: *одно-, двух- и трехмерные*. Одномерные полимерные вещества бывают линейными, разветвленными, плоскими и ленточными (лестничными), двухмерные – пространственными и сетчатыми. Линейные макромолекулы представляют собой длинные зигзагообразные или закрученные в спираль цепочки, являющиеся сочетанием звеньев одной определенной структуры. Гибкие макромолекулы с высокой прочностью вдоль цепи и слабыми межмолекулярными связями обеспечивают эластичность материала, способность его размягчаться при нагреве, а при охлаждении вновь затвердевать (полиэтилен, полиамиды и др.). Разветвленные макромолекулы отличаются наличием боковых ответвлений, что препятствует их плотной упаковке (полиизобутилен). Макромолекула лестничного полимера состоит из двух цепей, соединенных ковалентными химическими связями. Лестничные полимерные соединения имеют более жёсткую основную цепь и обладают повышенной теплостойкостью, большей жёсткостью, они нерастворимы в стандартных органических растворителях (кремнийорганические вещества). Пространственные и сетчатые полимеры образуются при соединении («сшивке») макромолекул между собой в поперечном направлении прочными ковалентными химическими связями непосредственно либо через

химические элементы или радикалы. В результате формируется сетчатая структура с различной густотой сетки. *Редкосетчатые* (сетчатые) полимерные вещества теряют способность растворяться и плавиться, они обладают упругостью (мягкие резины). *Густосетчатые* (пространственные) полимеры отличаются твёрдостью, повышенной теплостойкостью, нерастворимостью. Пространственные полимерные субстраты лежат в основе конструкционных неметаллических материалов. К сетчатым полимерам относятся также пластинчатые (паркетные) соединения (графит).

По типу твердого состояния высокомолекулярные соединения подразделяют на *аморфные и кристаллические*.

Макромолекулы в полимерах расположены не хаотично, а имеют упорядоченное взаимное местоположение. Структуры, возникающие в результате различной укладки молекул, называют *надмолекулярными*. Упорядоченность в структурообразовании определяется гибкостью линейных и разветвленных макромолекул, способностью менять форму, перемещаться по частям; большое влияние оказывают жесткость цепи и силы межмолекулярного притяжения.

Аморфные полимеры однофазны и построены из цепных молекул, собранных в пачки. Пачка состоит из многих рядов макромолекул, расположенных последовательно друг за другом. Пачки способны перемещаться относительно соседних элементов, так как они являются структурными составляющими. Некоторые аморфные полимерные соединения могут быть также построены из свернутых в клубки цепей, так называемых глобул. Глобулярная структура веществ даёт невысокие механические свойства (хрупкое разрушение по границам глобул). При повышенных температурах глобула разворачивается в линейные образования, способствующие повышению механических свойств соединений. Структуры в этих полимерах флуктуационны, термодинамически нестабильны и характеризуются относительно небольшим временем жизни.

Кристаллические полимеры образуются в том случае, если их макромолекулы достаточно гибкие и имеют регулярную структуру. Тогда при соответствующих условиях возможен фазовый переход внутри пачки и образование пространственных решёток кристаллов. Гибкие пачки путем многократного поворота на 180 ° складываются в ленты, которые соединяясь друг с другом своими плоскими сторонами, образуют пластины. Последние наслаиваются одна на другую, в результате чего получаются правильные кристаллы. Кристаллические структуры являются

дискретными, организованными, термодинамически стабильными. В отсутствие внешних силовых полей их время жизни стремиться к бесконечности (полиэтилен, полипропилен, полиамиды и др.). Кристаллизация происходит в определённом интервале температур. В обычных условиях полной кристаллизации не происходит, и структура получается двухфазной. Кристалличность сообщает полимеру большую жёсткость и твёрдость, а также теплостойкость. При длительном хранении, эксплуатации и переработке надмолекулярные структуры могут претерпевать изменения.

Полимерные вещества могут находиться в трёх физических состояниях: *стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем*.

Стеклообразность – это твёрдое, аморфное состояние (ядра элементов, входящих в состав молекулярной цепи, совершают колебательное движение около положения равновесия; движения звеньев и перемещения макромолекул не происходит) вещества.

Высокоэластическое состояние присуще полимерам с высочайшими степенью полимеризации и молекулярной массой. Оно характеризуется способностью материала к большим обратимым деформациям при малых нагрузках (колеблются звенья, и макромолекула приобретает способность изгибаться).

Вязкотекучее состояние напоминает жидкое, но отличается от него очень большой вязкостью (подвижны все макромолекулы друг относительно друга). С изменением температуры линейная или разветвленная макромолекула может переходить из одного физического состояния в другое.

Полимеры с пространственной структурой находятся только в стеклообразном состоянии. Редкосетчатая структура позволяет получать соединения в стеклообразном и высокоэластическом состояниях. Различные физические состояния полимерных соединений обнаружи-ваются при изменении их деформации с температурой. Ниже критической они становятся хрупкими. Разрушение происходит в результате разрыва химических связей в макромолекуле. После снятия нагрузки молекулы в результате действия межмолекулярных сил принимают первоначальную равновесную форму. Высокоэластическое состояние характеризуется значительными обратимыми деформациями (сотни процентов).

Кристаллические полимеры ниже температуры кристаллизации t_k являются твёрдыми, но имеют различную жёсткость. У редкосетчатых веществ (типа резин) узлы сетки препятствуют относительному перемещению полимерных цепей. В связи с этим при повышении

температуры вязкого течения не наступает, расширяется высокоэластическая область и её верхней границей становится температура химического разложения полимера. Механические свойства полимерных материалов зависят от времени и скорости действия нагрузок. Это обусловлено особенностями строения макромолекул. Под действием приложенных напряжений происходит как распрямление и раскручивание цепей (меняется их конформация), так и перемещение макромолекул, пачек и других надмолекулярных структур. Для линейного полимера в условиях действия внешнего напряжения реализуется передвижение макромолекул относительно друг друга. При деформации полимерные материалы, так же как и металлы, обладают статическим и динамическим сопротивлением. Чем выше напряжение или температура, тем меньше долговечность. Температурно-временная зависимость прочности для полимерных материалов выражена сильнее, чем для металлов, и имеет большое значение при оценке их свойств.

По полярности полимеры подразделяют на *полярные и неполярные*. Полярность определяется наличием в их составе диполей, представляющих собой разобщенные центры распределения положительных и отрицательных зарядов. Первым условием полярности является присутствие в соединении полярных связей (группировок – Cl^-, F^-, OH^- и др.), вторым – их несимметричная структура. В неполярных веществах дипольные моменты связей ядерных остовов взаимно компенсируются. Например, неполярные органические полимерные соединения обладают хорошей морозостойкостью. Полярность сообщает полимерам жёсткость, теплостойкость, но морозостойкость у полярных материалов низкая. В отношении электрических характеристик, а именно поведения в электрическом поле, полярность определяет механизм поляризации твёрдого диэлектрика, а также величину электрических характеристик. Неполярные диэлектрики, например, парафины, полиэтилен и фторопласт-4, обладают электронной поляризацией. В полярных диэлектрических веществах отмечается дипольная поляризация. Неполярные и слабополярные полимеры проявляют хорошие гидрофобные свойства, имеют низкие значения тангенса угла диэлектрических потерь и удельной проводимости. Полярные высокомолекулярные соединения характеризуются высокой гигроскопичностью, малыми или средними электрическими свойствами.

По способу синтеза полимеры классифицируют на *полимеризационные и поликонденсационные*. К первому типу относят полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, винилпласт, полиметилметакрилат, фторопласты,

полисилоксаны и др. Продуктами реакций поликонденсации являются фенолформальдегидные, полиэфирные, эпоксидные, полиамидные и др. смолы.

По отношению к нагреву полимеры подразделяют на *термопластичные и термореактивные. Термопластичные* полимеры при нагреве размягчаются, плавятся, при охлаждении затвердевают; этот процесс обратим. Между их макромолекулами действуют слабые ван-дер-ваальсовые силы (притяжение). Структура макромолекул таких соединений линейная или разветвленная. Они обладают большим электросопротивлением, малым водопоглощением и высокой химической стойкостью, однако имеют низкую теплостойкость, незначительную твёрдость, легко разбухают и растворяются в органических растворителях. Под нагрузкой термопластичные полимеры ведут себя как вязкоупругие вещества, а их деформация является суммой трёх составляющих: упругой, высокоэластичной и вязкотекучей. Соотношение между данными составляющими непостоянны и зависят как от строения полимера, так и от условий деформирования. Они рвутся с остаточной деформацией порядка десятков и сотен процентов, называемой вынужденной высокоэластичной. Она возникает в результате вытягивания скрученных молекул под действием нагрузки. Пластическое течение полимеров сопровождается рекристаллизацией, т.е. заменой исходной структуры на новую, имеющую одинаковую ориентацию, но неизменную кристаллическую решётку. Новые кристаллы закрепляют полученную высокоэластичную деформацию, поэтому приобретенная вытяжка сохраняется после снятия нагрузки. После разрыва материала вынужденная высокоэластичная деформация не исчезает, так как растянутые молекулы не могут скручиваться вновь и сохраняют полученную форму.

Термореактивными называются полимерные системы с линейными макромолекулами, между которыми имеются химические связи. При нагреве полимеров их макромолекулы сшиваются. После остывания высокомолекулярное соединение превращается в жёсткое неплавящееся и нерастворимое (образуется пространственная структура) твёрдое состояние. Соединение линейных молекул химическими связями в пространственные структуры называют отверждением. Термореактивные полимеры прочнее термопластичных, более жёсткие, их свойства меньше зависят от температуры. Сетчатая структура не дает развиваться высокоэластичной деформации, и цепь соединения разрывается с незначительной остаточной её составляющей.

*Свойства полимеров***.** Механические свойства полимеров зависят от времени и скорости действия нагрузок. Это обусловлено особенностями строения макромолекул. Под действием приложенных напряжений происходит как распрямление и раскручивание цепей (меняется их конформация), так и перемещение макромолекул, пачек и других надмолекулярных структур. Для линейного полимера в условиях действия внешнего напряжения реализуется передвижение макромолекул относительно друг друга. При деформации полимерные материалы, так же как и металлы, обладают статическим и динамическим сопротивлением. Чем выше напряжение или температура, тем меньше долговечность.

Деструкцией называют процессы разрушения макромолекул, сопровождающиеся изменением их структуры и уменьшением молекулярной массы. Обычно деструкция приводит к ухудшению физико-механических показателей полимерных материалов.

Для описания совокупности химических и физических превращений, происходящих в полимере при переработке, эксплуатации и хранении используют термин «*старение*».

Под старением понимается необратимое изменение важнейших технических характеристик, происходящее в результате сложных химических и физических процессов, развивающихся в материале при эксплуатации и хранении. Причинами разрушения полимерных материалов являются свет, теплота, кислород, озон и другие немеханические факторы. Различают тепловое, световое, озонное и атмосферное старение. Процесс ускоряется при многократных деформациях; менее существенно на его развитие влияет влага. Обычно старение является результатом окисления полимера атмосферным кислородом. В ходе него протекают реакции деструкции или сшивания. При последней увеличивается молекулярная масса, повышаются теплостойкость и механические свойства. При разрушении, наоборот, молекулярная масса снижается, увеличивается растворимость, уменьшается прочность, полимер размягчается, выделяются летучие вещества (например, у натурального каучука). При структурировании повышаются твёрдость, хрупкость, наблюдается потеря эластичности (в частности, у бутадиенового каучука, полистирола). При высоких температурах (200 – 500 °С и выше) происходит термическое разложение органических полимеров, причем процесс пиролиза, сопровождаемый испарением летучих веществ, не является поверхностным явлением, а протекает во всём объёме вещества.

Стабильны к термодеструкции полимерные соединения, обладающие высокой теплотой полимеризации (полиэтилен, полифенолы), а также с полярными заместителями (фторированные). Процессы старения ускоряются под действием механических напряжений. Для их замедления, сохранения структуры молекул, стабилизации свойств и повышения долговечности в полимерные материалы добавляются стабилизаторы (различные органические вещества), например, антиоксиданты – ингибиторы окислительной деструкции (амины, фенолы и др.). Все стабилизаторы вводят в небольшом количестве (0,01 – 1,00 % масс).

Под действием радиационных излучений в полимерах происходят ионизация и возбуждение, которые сопровождаются разрывом химической связи и образованием свободных радикалов. Это приводит к изменениям химического состава и строения макромолекул, а также их структуры и свойств. Кристалличность при облучении обычно падает, а упруго-прочностные показатели снижаются в результате аморфизации. Вместе с тем, в результате радиационной сшивки прочность растёт, и что особенно важно, увеличивается длительная статическая прочность. Это факт успешно используется при изготовлении теплостойких сшитых полиэтиленовых труб. Суммарный эффект зависит от того, какой из процессов преобладает. Изучение действия радиации очень важно для выбора материалов, работающих в условиях АЭС. Радиационная стойкость полимеров выражается дозой поглощенного излучения.

Химическая стойкость – это сопротивление материалов химическому старению. Совокупность физико-химических изменений полимеров, происходящих под воздействием агрессивных сред, определяют как *хемодеструкцию.*

Агрессивные среды могут играть роль поверхностно-активных веществ (ПАВ), ускоряющих растрескивание под напряжением в сотни раз. Вакуум действует на полимерные материалы по-разному. Ухудшение их свойств связано с выделением из материала различных добавок (пластификаторов, стабилизаторов) и протеканием процессов деструкции. Например, политетрафторэтилен в вакууме в основном деполимеризуется.

Абляция – это разрушение полимерного материала (ПМ), сопровождающееся уносом его массы при воздействии горячего газового потока. В ходе её протекания происходит суммарное воздействие механических сил, теплоты и агрессивных сред потока. Наряду с химическими превращениями при абляции полимеров важную роль играют процессы тепло- и массообмена. Абляционная стойкость определяется способностью материала противостоять механической,

термической и термоокислительной деструкции. На неё влияет также структура полимера. Вещества на основе соединений линейного строения имеют низкую устойчивость (происходит деполимеризация и деструкция). Температура абляции не превышает 900 °С. Термостойкие полимерные материалы лестничной или сетчатой структуры (фенолоформальдегидные, кремнийорганические и др.) обладают более высокой выносливостью к абляции. В них протекают процессы структурирования и обезуглероживания (карбонизации). Температура абляции может достигать 3 000 °С. Для увеличения абляционной стойкости вводят армирующие наполнители (стекловолокна, пластики и другие). Так, стеклянные волокна оплавляются, при этом расходуется много теплоты. Теплопроводность пластиков в сотни раз меньше, чем металлов, поэтому при кратковременном действии высокой температуры внутренние слои полимерных материалов нагреваются до 200 – 350 °С и сохраняют механическую прочность.

Адгезией называется слипание молекул разнородных полимеров, приведенных в контакт. Она обусловлена межмолекулярным взаимодействием макромолекул. На способности к адгезии основано использование ПМ в качестве плёнкообразующих веществ (клеи, герметики, покрытия), а также при получении наполненных и армированных полимерных материалов. Для создания адгезионного соединения один из компонентов должен быть пластичным, текучим (адгезив), а другой может быть твёрдым (субстрат). Иногда при контакте одинаковых материалов возникает самослипаемость (аутогезия). Количественно адгезия оценивается удельной силой разрушения соединения, которая называется адгезионной прочностью. Для получения её высокой величины необходимо, чтобы адгезив был полярным с гибкими макромолекулами. На прочность соединения влияют температура, давление, время. Большое значение имеет смачивание поверхности субстрата адгезивом.

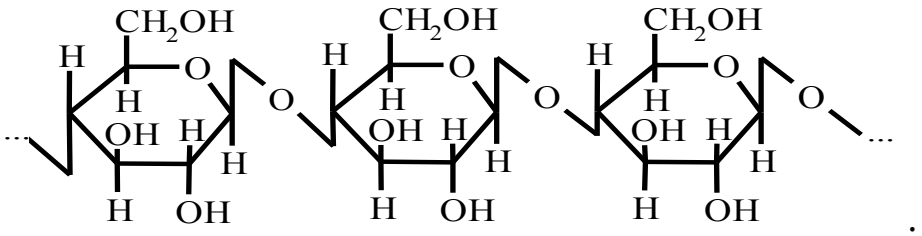
Полимерные материалы – аморфные или кристаллические вещества или материальные тела и системы на основе совокупности ковалентных олиго- и высокомолекулярных соединений, связанных между собой межмолекулярными ван-дер-ваальсовыми и (или) водородными связями, находящиеся в твёрдом или жидком (расплав или раствор) конденсированном состоянии.

В зависимости от структуры и свойств в нормальных условиях эксплуатации органические полимерные материалы делятся на пластические массы, эластомеры, смолы и смолосодержащие продукты.

3.2.3.2. Органические и элементоорганические диэлектрические полимерные материалы

3.2.3.2.1. Электроизоляционные бумаги и картоны

Целлюлоза полимер природного происхождения. Она является составной частью многих растительных организмов. Больше всего целлюлозы в хлопке (массовая доля целлюлозы 98 %). Оболочка растительных клеток древесины наполовину состоит из целлюлозы. Концентрация целлюлозы в траве и листьях достигает примерно 10 – 25 %. Техническую целлюлозу производят из древесины путем химической переработки. Химический состав целлюлозы выражается общей формулой $(C_6H_{10}O_5)_n$ и состоит из остатков β-глюкозы, которые соединяются в линейные макромолекулы:



Макромолекулы целлюлозы ориентированы параллельно друг другу за счет многочисленных водородных связей, образуя на фоне мест с нерегулярной ориентацией макромолекул области (зоны) с кристаллической структурой в виде пучков. Диаметр такого пучка составляет 3 – 5 нм, длина около 60 нм. В свою очередь пучки укладываются в параллельные друг другу микрофибриллы, в которых имеются микрокапиляры. Микрофибриллы уложены слоями с изменяющейся ориентацией каждого последующего слоя. Столь сложная структура целлюлозы делает её, с одной стороны механически прочной, а с другой – легко проницаемой для контактируемых с ней и её изделиями жидкостей. Производимые из неё материалы отличаются хорошими физико-химическими свойствами: например, высокой гидрофильностью, хорошо развитой поверхностью, устойчивостью в условиях синтеза и обработки. Нерегулярность структуры целлюлозы; а именно наличие в ней аморфных и кристаллических зон, влияет на её набухаемость. Целлюлоза представляет собой твёрдое волокнистое вещество, практически нерастворимое в воде. Из-за наличия в её составе большого количества гидроксильных групп (–OH) она реагирует с органическими и неорганическими кислотами с образованием эфиров, например с уксусной –

триацетат, а с азотной – тринитрат. Целлюлоза широко применяется в различных областях промышленности. Она служит сырьём при изготовлении различных типов бумаги и картонов. В качестве электроизоляционной выпускают конденсаторную и кабельную бумаги, воздушные и масляные картоны.

Конденсаторная бумага является наиболее тонким и высококачественным электроизоляционным материалом. В процессе её производства волокна целлюлозы ориентируются в одном направлении, в результате чего прочность вдоль волокон выше, чем поперёк. Электрическая прочность непропитанных бумажных материалов составляет от $19 \cdot 10^3$ до $65 \cdot 10^3$ кВ/м, тангенс угла диэлектрических потерь – 0,0009 – 0,0018, причем, чем выше плотность, тем он больше. Предел прочности при растяжении равен 10 МПа. При температуре 110 – 120 °С бумага заметно окисляется и механическая прочность её снижается, а при 150 – 160 °С быстро разрушается. Для повышения $\varepsilon_г$ и $E_{пр}$ бумагу пропитывают соответствующими жидкими диэлектрическим материалами. У непропитанной конденсаторной бумаги электрическая прочность составляет $35 \cdot 10^3$ – $40 \cdot 10^3$ кВ/м (при h = 0,01 мм), после пропитки нефтяным конденсаторным маслом $E_{пр}$ возрастает до $25 \cdot 10^4$ – $30 \cdot 10^4$ кВ/м. Бумага, в том числе и пропитанная, подвержена электрическому старению при длительном воздействии электрического поля. При этом все электрические характеристики ухудшаются, и завершается процесс электрохимическим пробоем. Поэтому для конденсаторной бумаги следует брать большой (до 10 раз) запас электрической прочности, т.е. рабочая напряженность электрического поля должна быть меньше (до 10 раз), чем $E_{пр}$ бумаги, соответственно непропитанной или пропитанной. Рабочую напряженность для бумажного конденсатора после пропитки нефтяным конденсаторным маслом принимают равной: при постоянном напряжении $25 \cdot 10^3$ – $35 \cdot 10^3$ кВ/м и переменном (50 Гц) – $12 \cdot 10^3$ – $15 \cdot 10^3$ кВ/м; при этом для бумаги, хорошо просушенной перед пропиткой маслом, $\varepsilon \approx 3{,}7$; $\mathrm{tg}\delta \approx (2 – 3) \cdot 10^{-3}$ при 50 Гц.

Конденсаторную бумагу поставляют в рулонах и выпускают следующих марок: КОН – обычная, СКОН – специальная улучшенного качества, МКОН – с малыми диэлектрическими потерями, ЭМКОН – с малым числом токопроводящих включений и повышенной электрической прочностью, АНКОН – адсорбентная, также обладает повышенной электрической прочностью и малыми диэлектрическими потерями. В процессе маркировки к буквенным обозначениям добавляют

еще и цифры, характеризующие плотность бумаги, которая обычно составляет от 800 до 1 300 кг/м^3. В марках бумаги это соответственно – 0,8 – 3, например: МКОН-08; КОН-1, СКОН-2 и т.д., где 0,8 – 800; 1 – 1 000; 2 – 1 200 и 3 – 1 300 кг/м^3. Бумагу КОН-2 используют для изготовления конденсаторов, работающих при постоянном напряжении, КОН-1 – при переменном. Конденсаторная бумага в зависимости от марки имеет номинальную толщину от 4 до 30 мкм.

Кабельная бумага по сравнению с конденсаторной более толстая и плотная. Её применяют для изоляции силовых кабелей и их арматуры. Маркировка данного типа бумаги начинается с буквы К – кабельная, за ней следуют литеры, обозначающие качество, а именно: К, В, М, П, С и У, которые расшифровываются как К – обычная (однослойная), М – многослойная, П – более прочная к разрушающему механическому воздействию, В – высоковольтная, С – стабилизированная и У – уплотненная. соответственно. Цифры указывают номинальную толщину бумаги в микрометрах (от 15 до 240 мкм) и при маркировке ставятся после букв.

Для изоляции силовых кабелей на напряжение до 35 кВ включительно и обмоточных проводов для трансформаторов на напряжение до 150 кВ используют кабельную бумагу, обозначенную буквами К, М и П. Для изоляции кабелей на напряжение от 110 до 500 кВ используют кабельную бумагу, отмеченную буквами К, В, М, С и У.

Плотность неуплотненных бумаг составляет 760 или 870 кг/м^3, а уплотненных – 1 090 – 1 100 кг/м^3. Пробивная напряженность непропитанных кабельных бумаг лежит в диапазоне от $6 \cdot 10^3$ до $9 \cdot 10^3$ кВ/м; а тангенс угла диэлектрических потерь колеблется от 0,0023 до 0,0027.

Недостатком бумажной изоляции силовых кабелей являются пустоты (зазоры) между отдельными слоями бумаги, оставшиеся после пропитки масляно-канифольным компаундом. В этих зазорах возникают частичные электрические разряды, которые, так же как и в конденсаторной бумаге, приводят к электрохимическому пробою. Поэтому из-за электрического старения кабельной изоляции рабочую длительную напряженность электрического поля бумажно-масляной изоляции принимают равной $3 \cdot 10^3$ – $4 \cdot 10^3$ кВ/м (для масло- и газонаполненного кабеля до $10 \cdot 10^3$ – $12 \cdot 10^3$ кВ/м).

Электроизоляционные бумаги используются в качестве основы бумажно-пропитанной изоляции (БПИ). БПИ представляет собой слои бумаги, пропитанные различными минеральными маслами, и масляные прослойки, заполняющие пустоты между пластами. Поставляются данные

материалы в виде рулонов или лент. Они применяются в трансформаторах и аппаратных вводах (проходные изоляторы), конденсаторах, кабелях и т.п.

Рулонная БПИ (ширина рулона до 3,5 м) используется в секциях силовых конденсаторов и вводах; ленточная (ширина ленты от 20 до 400 мм) – в конструкциях с электродами относительно сложной конфигурации или большой длины (вводы высших классов напряжения и силовые кабели).

Слои бумаги наматываются на электрод внахлест или с зазором между соседними витками. По окончании операции намотки изоляция подвергается сушке в вакууме при 100 – 120 °С до остаточного давления 0,1 – 100 Па. Далее осуществляется пропитка бумаги дегазированным маслом. Данная операция также проводится в вакууме.

Пропитка бумаги маслом повышает её электрическую прочность. Так у бумаги, пропитанной конденсаторным маслом, пробивная напряженность $E_{пр}$ составляет от $25 \cdot 10^4$ до $30 \cdot 10^4$ кВ/м. Процесс заключается не только в простом заполнении пор и объемов между волокнами целлюлозы, но и во всасывании масла в капилляры волокон. Время операции зависит от размеров, формы бумажной изоляции, удельной воздухопроницаемости, плотности бумаги, вязкости масла и давления, при котором производится сушка и пропитка. На качество БПИ существенно влияют режим сушки и пропитки изоляции, а также свойства масла. Для пропитки бумажной изоляции в силовых маслонаполненных кабелях при напряжении 110 – 500 кВ используются маловязкие нефтяные или синтетические кабельные масла (например, МН-4), а в кабелях до 35 кВ – маслонаполненные смеси повышенной вязкости (С-110 и С-220). В силовых и измерительных трансформаторах и вводах пропитка осуществляется трансформаторным маслом. В силовых конденсаторах применяется конденсаторное (нефтяное) и касторовое масла, а также хлорированные дифенилы или их заменители.

Недостатками бумажно-пропитанной изоляции являются высокая горючесть, низкая допустимая рабочая температура (не более 90 °С).

Электротехнические картоны, так же как и бумаги, производят из растительных волокон, а именно древесной или хлопковой целлюлозы по той же технологии. Поэтому электроизоляционные бумажные и картонные материалы различаются лишь толщиной (0,1 – 6,0 мм). При малой её величине (0,1 – 0,8 мм) электрокартон выпускают в виде рулонов, при большой – в листах. Картоны бывают двух типов: воздушные и масляные. Первые являются более твёрдыми и упругими, а вторые имеют более рыхлую структуру и мягкие. Они применяются соответственно в качестве прокладок для пазов электрических машин,

каркасов катушек, шайб и для работы в жидкости, в основном в трансформаторном масле. В зависимости от толщины масляные картоны (А, АМ, Б, В, Г) поставляются в рулонах (от 0,1 до 0,9 мм) и листах (1 – 6 мм). Электрическая прочность картонов определяется толщиной материала, $E_{пр}$ непропитанных картонов равна $7{,}5 \cdot 10^3$ – $11{,}0 \cdot 10^3$ кВ/м (чем больше толщина, тем ниже $E_{пр}$). В пропитанном состоянии электрическая прочность равна $38 \cdot 10^3$ – $60 \cdot 10^3$ кВ/м. Плотность картона колеблется от 900 до 1 200 кг/м^3.

Электроизоляционные картоны, наряду с кабельной бумагой и маслами составляют маслобарьерную или маслонаполненную изоляцию (МБИ или МНИ). Картоны пропитывают трансформаторным маслом. Из электрокартона выполняют барьеры, а слоями кабельной бумаги покрывают электроды. Барьеры повышают электрическую прочность МБИ на 30 – 50 %, разделяя изоляционный промежуток на ряд узких каналов. Пробивная напряженность также увеличивается за счет различных покрытий электродов. Если электроды сложной формы, то они покрываются тонким слоем полимерного материала. Простые электроды изолируют слоями бумажной ленты.

Производство маслонаполненной изоляции состоит из сборки конструкции, сушки при 100 – 120 °С и пропитки дегазированным маслом. Последние две операции выполняют под вакуумом.

Преимуществами МБИ являются сравнительная простота конструкции и технологии ее изготовления, интенсивное охлаждение активных частей оборудования (обмоток, магнитопроводов), а также возможность восстановления качества изоляции при эксплуатации путем сушки и замены масла. К отрицательным свойствам маслобарьерной изоляции относятся высокая пожаро- и взрывоопасность конструкции, необходимость специальной защиты от увлажнения, а также более низкая электрическая прочность по сравнению с БПИ.

Главной изоляцией в силовых трансформаторах с номинальными напряжениями от 10 до 1 150 кВ, в автотрансформаторах и реакторах высших классов напряжения служит МБИ.

3.2.3.2.2. Пластические массы

В качестве конструкционных материалов органические синтетические полимеры используют как в чистом состоянии (без наполнителей), так и в виде полимерных композиционных материалов с различными модификаторами.

Пластические массы (*пластмассы*) – искусственно созданный полимерный материал.

Пластмасса – органический (углеводородный) или элементо-органический полимерный материал на основе олиго- или макромолекулярных веществ, находящихся в период формования в пластическом, вязкотекучем или высокоэластическом, а при эксплуатации в стеклообразном, кристаллическом или смешанном состояниях.

Пластические массы нашли широкое применение в технике и быту. Они вошли в технический обиход сначала как заменители традиционных материалов: металлов, бетона, керамики, стекла и дерева, а затем стали использоваться и самостоятельно. Применение пластических масс в качестве конструкционных материалов экономически целесообразно. По сравнению с металлами их переработка менее трудоёмка, количество технологических операций в несколько раз меньше. Они имеют высокий коэффициент использования – 85 – 95 %. Пластмассовые изделия не нуждаются в отделке поверхности, мерах защиты от коррозии, что удешевляет их эксплуатацию. Они способны при нагреве размягчаться, становиться пластичными, и тогда под давлением им можно придать заданную форму, которая затем сохраняется. Данные материалы обладают способностью деформироваться при нагревании и давлении.

Пластмассы на основе термопластичных полимеров имеют ограниченную рабочую температуру, свыше 60 – 70 °С начинается резкое снижение физико-механических свойств. Более теплостойкие структуры могут работать до 150 – 250 °С, а термостойкие с жёсткими цепями и циклические структуры устойчивы до 400 – 600 °С. Предел прочности лежит в диапазоне 10 – 100 МПа. Модуль упругости составляет 1,8 – 3,0 МПа. Они хорошо сопротивляются усталости, их долговечность выше, чем у металлов. Предел выносливости равен (0,2 – 0,3) предела прочности. При частотах электрического поля свыше 20 Гц происходят разогрев материала и уменьшение прочности.

Механические свойства имеют следующие особенности:

1. Все пластмассы имеют низкие модули упругости, которые в 100 – 1 000 раз меньше, чем у металлов;

2. При нагревании уменьшается прочность материала, пластмассы становятся более вязкими и склонными к ползучести. При охлаждении до температур ниже –25 °С прочность их растет, но одновременно увеличивается хрупкость и чувствительность к надрезам;

3. При длительном действии нагрузки уменьшается прочность пластмасс и появляется ползучесть. С ростом напряжений она растет. Из-за ползучести приходится ограничивать допускаемые напряжения, чтобы сохранить размеры изделий неизменными;

4. При увеличении скорости деформирования повышается жесткость пластмасс, так как не успевает развиваться высокоэластичная деформация и возрастает склонность к хрупкому разрушению (охрупчивание);

5. Пластмассы на основе полимеров с ориентированным строением молекул анизотропны. Прочность их максимальна вдоль ориентированных вытянутых составляющих, а в поперечном направлении она более низкая. Слоистые пластики имеют максимальную прочность вдоль листов наполнителя, они сравнительно легко раскалываются и расслаиваются параллельно им;

6. При переменных нагрузках пластмассы имеют высокую долговечность и большую демпфирующую способность, которая выше, чем у многих сталей и сплавов. Материалы с большим механическим гистерезисом используются для изготовления звуко- и вибропоглощающих изделий.

По применению материалы можно подразделить на силовые (конструкционные, фрикционные и антифрикционные, электроизоляционные) и несиловые (оптически прозрачные, химически стойкие, электроизоляционные, теплоизоляционные, декоративные, уплотнительные, вспомогательные). Однако это деление условно, так как одни и те же материалы могут обладать разными свойствами.

Для повышения эластичности, пластичности и холодостойкости, облегчения обработки, а также для предупреждения прилипания изделий к стенкам пресс-форм при прессовании в материал добавляют *пластификаторы* (олеиновая кислота, стеарин, дибутилфталат, сульфитная целлюлоза, амфора и др.). Это вещества, уменьшающие межмолекулярное взаимодействие и хорошо совмещающиеся с полимерами. Однако большая концентрация пластификатора в материале приводит к понижению теплостойкости и механической прочности пластмасс, поэтому она не должна превышать 10 – 20 % от массы основы.

Стабилизаторы – это различные органические вещества (агидол, ионол и др.), которые добавляют в полимеры в небольшом количестве (0,01 – 1,00 % масс) для сохранения структуры молекул, стабилизации свойств и повышения долговечности полимерных материалов.

Красители придают пластмассам определенную окраску. При введении охры и кропа композиты получают цвета от тёмно-жёлтого

до коричневого. С помощью додалина полимерные материалы окрашиваются в красный цвет. Нигрозин придает им черную окраску, а зелёный бриллиантовый – зелёную.

Без наполнителей в производстве материалов широко используются полиэтилен, полипропилен, полистирол, фторопласты, органическое стекло, поливинилхлорид, полисилоксаны, полиамиды, полиуретаны и полиимиды.

Полиэтилен $(–CH_2–CH_2–)_n$ – продукт полимеризации бесцветного газа этилена, относящийся к кристаллизующимся полимерам. Он представляет собой твёрдый белый или светло-серый порошок, без запаха и вкуса, является неполярным веществом. По плотности его подразделяют на полиэтилен низкой плотности или высокого давления, получаемый в процессе полимеризации при давлении примерно 300 МПа (ПЭВД), содержащий 55 – 65 % кристаллической фазы; высокой плотности или низкого давления, вырабатываемый при 0,3 – 0,6 МПа (ПЭНД), имеющий кристалличность до 74 – 95 %, и средней плотности и среднего давления, синтезируемый при 40 атм и 150 °С с использованием в качестве катализаторов оксидов d-металлов, обладающий наиболее упорядоченной структурой и содержащий до 95 % кристаллической фазы. Полиэтилены высокой и средней плотности называются изотактическими. Чем выше плотность и кристалличность полимера, тем больше его прочность и теплостойкость. Полиэтилен термостабилен до 200 °С. Морозостойкость достигает около –70 °С и ниже. Повышение плотности полиэтилена (в основном изотактического) приводит к росту химстойкости полимера. Он химически стоек: устойчив к действию крепких минеральных (кроме азотной) кислот и щелочей. При нормальной температуре полиэтилен нерастворим ни в одном из известных растворителей. Данный полимер обладает высокой влагостойкостью, газонепроницаем, устойчив к плесени, истиранию и вибрациям, в пламени горит и оплавляется. Недостатком полиэтилена является его подверженность старению под действием тепла, ультрафиолетового излучения и кислорода воздуха, которое сопровождается образованием трещин на поверхности изделий; при нагревании до 80 °С и выше растворяется в ароматических и хлорированных растворителях; под действием концентрированной серной кислоты чернеет, а в концентрированной азотной даже при комнатной температуре набухает, увеличиваясь в массе на 4,6 % в течение 85 суток; в сильных электрических полях происходят структурные изменения. Полимер имеет высокие электроизоляционные свойства: его удельное сопротивление составляет 10^{15} Ом•м, диэлектрическая

проницаемость при частоте электрического поля в 1 МГц равна 2,2 – 2,4; малый tgδ, а именно $(2 – 4)•10^{-4}$, электрическая прочность полимера составляет $(45 – 55)•10^{3}$ кВ/м, а $E_{пр}$ полиэтиленовой плёнки толщиной от 2 до 20 мкм равна $15•10^{4}$ кВ/м. Под действием ионизирующего излучения материал твердеет, приобретает большую прочность и теплостойкость. Для защиты от старения в полимер вводят стабилизаторы и ингибиторы (2 – 3 % сажи замедляют процессы старения в 30 раз). Одним из основных методов изготовления деталей из полиэтилена является литье под давлением при 150 – 180 °С. Пластины, блоки, листы и стержни из данного полимерного материала легко поддаются механической обработке резанием, сверлением, фрезерованием на станках, используемых для обработки металлов. Полиэтилен применяют для изготовления труб, литых и прессованных несиловых деталей, плёнок. Он служит покрытием на металлах для защиты от коррозии, влаги и электрического тока. Полимер широко используется как конструкционный материал для изготовления каркасов катушек и деталей, работающих в цепях высокой частоты. Полиэтиленовые плёнки толщиной от 0,02 до 0,2 мм применяются в производстве кабелей и проводов. Полиэтиленовые трубы используют в микроэлектронике в качестве соединительных шлангов, в установках для очистки различных газов, а также трубопроводов для подачи и разлива особо чистой воды. Из полиэтилена изготавливают посуду для хранения и транспортировки жидких неорганических химикатов.

Полипропилен $(–CH_2–CH–CH_3–)_n$ получают полимеризацией бесцветного газа пропилена. Свежеполученный полимер представляет собой белый или светло-серый порошок, без запаха и вкуса, является неполярным веществом. Полипропилен обладает такими же электроизоляционными свойствами, как полиэтилен. По сравнению с первым он более теплостоек: сохраняет форму до 150 °С, водостоек. Температура размягчения данного полимера составляет 160 – 170 °С, $T_{пл}$ равна примерно 200 °С. Полипропиленовые плёнки прочны и более газонепроницаемы, чем полиэтиленовые, а волокна эластичны, прочны и химически стойки. Нестабилизированный полипропилен подвержен быстрому старению. Недостатком этого материала является его невысокая морозостойкость (от –10 до –20 °С). Данный полимер перерабатывается в детали теми же способами, что и полиэтилен. Он выпускается также в виде гранул и порошка. Из него производят плёнки, волокна, ткани и фасонные изделия. Полипропилен применяют для изготовления труб, конструкционных деталей автомобилей, мотоциклов, холодильников,

корпусов насосов, различных ёмкостей и др. Плёнки выпускаются толщиной до 5 мкм и ориентированы в двух направлениях. Их используют в тех же целях, что и полиэтиленовые. В электротехнике его применяют как комбинированный бумажно-пленочный диэлектрик в силовых конденсаторах и в качестве плёночного диэлектрика в обмоточных проводах.

Полистирол $(–CH_2–CH–C_6H_5–)_n$ – твёрдый, жёсткий, прозрачный, бесцветный, неполярный, аморфный полимер. Он является продуктом полимеризации мономерного стирола в присутствии различных инициаторов (перекисей, гидроперекисей и др.). По способу получения его делят на блочный, эмульсионный, суспензионный и изотактический. Он удобен для механической обработки, хорошо окрашивается. Полимер обладает следующими свойствами: температура размягчения составляет 110 – 120 °С; температура плавления равна 140 – 160 °С; низкая гигроскопичность; водостоек; устойчив к действию щелочей и ряда кислот; растворим в бензоле, толуоле, хлороформе с образованием однородной вязкой жидкости, а также в концентрированных кислотах; не растворяется в спиртах и парафиновых углеводородах. Полистирол наиболее стоек к воздействию ионизирующего излучения (нейтронов и γ-лучей) по сравнению с другими термопластами (присутствие в макромолекулах фенильного радикала C_6H_5). Его недостатками являются невысокая теплостойкость (78 – 80 °С) и склонность к старению с образованием трещин. Данные свойства полимера можно повысить сополимеризацией стирола с некоторыми мономерами и совмещением с каучуками. Однако при этом уменьшаются диэлектрические свойства материала. Полистирол является одним из лучших диэлектриков. Его удельное сопротивление составляет $10^{15} – 10^{16}$·Ом•м, диэлектрическая проницаемость при частоте электрического поля в 1 МГц равна 2,5 – 2,6. Он имеет малый tgδ, а именно $(2 – 4)•10^{-4}$. Электрическая прочность полимера составляет $25•10^3$ кВ/м, а $E_{пр}$ полистирольной пленки толщиной от 2 до 20 мкм равна $11•10^4$ кВ/м. Из полистирола производят каркасы индуктивных катушек, корпусы радиоприемников, телевизоров и некоторых приборов, платы переключателей, детали машин, сосуды для воды и химикатов, пленки стирофлекс для электроизоляции, а АБС-пластики применяют для деталей автомобилей, телевизоров, лодок, труб, полистирольных лаков, также полистирол используется для изоляции кабелей и конденсаторов. Упаковочная полистирольная пленка выпускается толщиной 0,03 мм и шириной от 20 до 100 мм. Она применяется для изготовления высокочастотных конденсаторов и кабелей.

Фторопласты – кристаллические полимеры на основе фторпроизводных этилена. Введение в молекулу полимера фтора, который прочно связывается с углеродом, повышает тепло- и химостойкость получаемого материала. Данные вещества синтезируют полимеризацией газообразных низкокипящих мономеров в автоклавах при повышенном давлении. В электротехнике и электронике наиболее часто применяют два представителя данного класса соединений: фторопласт-4 и фторопласт-3.

Фторопласт-4 – политетрафторэтилен $(–CF_2–CF_2–)_n$ – белое или сероватое вещество высокой плотности, является аморфно-кристаллическим неполярным полимером. Степень кристалличности полимера при 50 – 70 °С составляет около 90 %. Он выпускается также под названием фторлон-4, а за рубежом – тефлон. До температуры 250 °С скорость кристаллизации мала и не влияет на его механические свойства, поэтому длительно эксплуатировать фторопласт-4 можно до 260 °С. Разрушение материала происходит при 415 °С и выше. Политетрафторэтилен становится хрупким лишь при весьма низких температурах (–269 °С). Аморфная фаза находится в высокоэластичном состоянии, что придает фторопласту-4 относительную мягкость. Фторопласт-4 стоек к действию растворителей, кислот, щелочей и окислителей. Практически он разрушается только под действием расплавленных щелочных металлов и элементарного фтора, кроме того, пластик не смачивается водой и не набухает в ней. Его устойчивость к химическому воздействию выше, чем у золота, платины, стекла, фарфора и эмали, которые употребляют для защиты от коррозии в самых сильнодействующих агрессивных средах. Фторлон-4 не горит, имеет высокую тропикостойкость и не подвержен действию микроорганизмов – плесневых грибов и бактерий. Политетрафторэтилен малоустойчив к облучению. Это наиболее высококачественный диэлектрик. Его удельное сопротивление составляет 10^{15} – 10^{18}·Ом•м, диэлектрическая проницаемость при частоте электрического поля в 1 МГц равна 1,9 – 2,2; малый tgδ, а именно (2,0 – 2,5)•10^{-4}; электрическая прочность полимера составляет (25 – 27)•10^3 кВ/м, а $E_{пр}$ политетрафторэтиленовой плёнки толщиной от 2 до 20 мкм равна 25•10^4 кВ/м. Фторопласт-4 обладает очень низким коэффициентом трения (f = 0,04), который не зависит от температуры (до 327 °С когда начинает плавиться кристаллическая фаза). Его недостатками являются хладотекучесть (результат рекристаллизации), выделение токсичного фтора при высокой температуре, низкая радиационная стойкость, сравнительная мягкость, трудность его переработки (вследствие отсутствия пластичности) и высокая стоимость. Из фторлона-4 производят

тонкие ориентированные и неориентированные электроизоляционные, изоляционные и конденсаторные пленки толщиной 5 – 200 мкм. Первые применяются для изоляции проводов, работающих при температурах от –60 до +200 °С. Вторые используются в качестве межслойной изоляции в устройствах, эксплуатируемых в том же температурном диапазоне. Третьи применяются в производстве конденсаторов с тем же интервалом рабочих температур. Фторопласт-4 употребляют для изготовления электрорадиотехнических деталей, труб, вентилей, кранов, насосов, мембран, уплотнительных прокладок, манжет, сильфонов, антифрикционных покрытий на металлах (подшипники, втулки). Из него также производят химическую посуду для выполнения технологических операций в агрессивных средах; в оснастке для температурных испытаний, так как он хорошо переносит резкую смену температур в широком диапазоне; в вакуумных вентилях.

Разновидностью фторопласта является фторопласт-4Д, отличающийся формой и размером частиц, меньшей молекулярной массой. Это облегчает переработку материала в изделия. Физико-механические свойства его такие же, как и у фторопласта-4. Волокно и плёнку фторлон изготовляют из фторопласта-42. Фторлоновая ткань не горит, химически стойка, применяется для емкостей, рукавов, спецодежды, диафрагм и т.д. Фторопласт-40 обладает высокой твердостью, почти не склонен к ползучести, стоек к воздействию ионизирующего излучения и технологичен.

Фторопласт-3 (фторлон-3) – полимер трифторхлорэтилена $(–CF_2–CFCl–)_n$. Введение хлора нарушает симметрию звеньев макромолекул, материал становится полярным, диэлектрические свойства снижаются, но появляется пластичность и облегчается переработка материала в изделия. Фторопласт-3, медленно охлажденный после формования, имеет кристалличность около 80 – 85 %, а закаленный – 30 – 40 %. Интервал рабочих температур от –105 до 70 °С. При 315 °С начинается его термическое разрушение. Хладотекучесть фторлона-3 проявляется слабее, чем у фторопласта-4. По химической стойкости он уступает политетрафторэтилену, но всеже обладает высокой стойкостью к действию кислот, окислителей, растворов щелочей и органических растворителей. Выпускается в виде тонкого белого порошка или полупрозрачного роговидного поделочного материала. Фторлон-3 – низкочастотный диэлектрик: его удельное сопротивление составляет $1{,}2 \cdot 10^{16}$·Ом•м; диэлектрическая проницаемость при частоте электрического поля в 1 МГц равна 2,5 – 2,7; tgδ составляет 0,01; электрическая прочность полимера равна $(13 – 15) \cdot 10^3$ кВ/м. Из фторлона-3

производят трубы, шланги, клапаны, насосы, защитные покрытия металлов и др. В последних случаях он применяется в виде суспензий. Спиртовые суспензии фторопласта-3 употребляются для получения покрытий на металлах, в частности меди, и керамике. Данные покрытия сохраняют свои свойства при 100 °С и выше. Изоляция проводов и кабелей из фторлона-3 позволяет эксплуатировать их при 150 °С во влажных и агрессивных средах. Модифицированный политрифторхлорэтилен – фторопласт-3М обладает большей теплостойкостью (рабочая температура 150 – 170 °С), он более эластичен и легче формуется, чем фторопласт-3.

Органическое стекло – это прозрачный аморфный термопластичный полимер на основе сложных эфиров акриловой и метакриловой кислот. Чаще всего применяется полиметилметакрилат $[–CH_2–C(CH_3)–COOCH_3–]_n$ (плексиглас), иногда пластифицированный дибутилфталатом. Материал более чем в 2 раза легче минеральных стекол (1 180 кг/м^3), отличается высокой атмосферостойкостью, оптически прозрачен (светопрозрачность равна 92 %), пропускает 75 % ультрафиолетового излучения (силикатные – 0,5 %). При 80 °С органическое стекло начинает размягчаться; при температуре 105 – 150 °С приобретает пластичность, что позволяет формовать из него различные детали. Критерием, определяющим пригодность данного материала для эксплуатации, является не только их прочность, но и появление на поверхности и внутри материала мелких трещин, так называемого «серебра». Этот дефект снижает прозрачность и прочность стекла. Причиной появления «серебра» являются внутренние напряжения, возникающие в связи с низкой теплопроводностью и высоким коэффициентом расширения. Органическое стекло стойко к действию разбавленных кислот и щелочей, углеводородных топлив и смазочных материалов. Старение плексигласа в естественных условиях протекает медленно. Недостатком данного материала является невысокая поверхностная твёрдость. Увеличение термостойкости и ударной вязкости органического стекла достигается ориентированием; при этом повышается в несколько раз ударная вязкость и стойкость к «серебрению»; сополимеризацией или привитой полимеризацией полиметилметакрилата с другими полимерами получают частично сшитую структуру (термостабильные стекла); применением многослойных стекол («триплексов»). Органическое стекло превосходит по прочности обычное неорганическое и применяется как его заменитель в различных отраслях электротехники. Из плексигласа изготовляют светотехнические детали, оптические линзы, шкалы и др. Полиметилметакрилат также применяется

в качестве дугогасящего материала, так как обладает свойством выделять при воздействии электрической дуги большое количество различных газов (CO, H_2, CO_2 и пары воды). Он используется в самолето- и автомобилестроении.

Поливинилхлорид (ПВХ) – это аморфный полимер, состав его описывается химической формулой $(–CH_2–CHCl–)_n$. Он является линейным полярным полимером. Получают поливинилхлорид полимеризацией газообразного винилхлорида в присутствии эмульгаторов (желатина, поливинилового спирта) и инициаторов (перекись водорода, перекись ацетилена). В зависимости от типа реакции получают суспензионный и латексный полимер. ПВХ имеет хорошие электроизоляционные характеристики, но несколько сниженные по сравнению с неполярными диэлектриками: удельное сопротивление составляет $10^{11} – 10^{13}$·Ом•м, диэлектрическая проницаемость при частоте электрического поля в 1 МГц равна 3,1 – 3,4; tgδ составляет 0,015 – 0,018; электрическая прочность полимера равна (35 – 45)•10^3 кВ/м. Однако его удельное электрическое сопротивление практически не меняется при повышении температуры эксплуатации до 90 °С. Поливинилхлорид – мелкодисперсное порошкообразное вещество белого цвета, не растворяется в воде, бензине, спирте; растворим в дихлорэтане и метиленхлориде; набухает в ацетоне и бензоле. В общем, он является стойким к химикатам и атмосферным изменениям, не поддерживает горение. При нагревании выше 140 °С под действием света полимер разлагается с выделением хлористого водорода, оказывающего вредное воздействие на организм человека и вызывающего коррозию металлической аппаратуры. Этот процесс сопровождается модификацией физико-механических свойств: снижается прочность, относительное удлинение при разрыве; повышается хрупкость, приводящая к появлению трещин; потемнение полимера. Свойства поливинилхлоридов можно изменять в широких пределах, вводя различные добавки: пластификаторы, стабилизаторы, наполнители и красители. С увеличением концентрации пластификатора уменьшаются прочность и диэлектрические свойства композиции, но увеличивается относительное удлинение, холодостойкость (до –50 °С) и эластичность. Суспензионный ПВХ применяют в качестве кабельного светотермостойкого изоляционного материала и пластиката. Последний используют для производства пленок, изоляционных лент, монтажных и телефонных проводов, трубок, в качестве специальных светотермостойких изоляционных и шланговых материалов. Латексный ПВХ применяется для изготовления прочных пластиков, мягкой пленки, технической пасты

и изоляционных изделий. При воздействии электрической дуги поливинилхлорид выделяет большое количество газообразных продуктов, что способствует ее гашению. Непластифицированный твердый поливинилхлорид называется винилпластом. Его получают горячим прессованием порошкообразного или пленочного полимера. Он имеет следующие свойства: предельная рабочая температура равна 80 °С; устойчив к действию бензина, масел, спиртов, фенола; до 40 °С стоек к воздействию концентрированных кислот, щелочей, растворов солей и хлора; высокие прочность на удар и механическая упругость; хорошие электроизоляционные свойства; низкие гигроскопичность, холодо- и теплостойкость. Винилпласт перерабатывается в изделия ударным прессованием при 165 °С, механической обработкой, сваркой и склеиванием. Недостатками этого материала являются: низкие длительная прочность и рабочая температура (не выше 60 – 70 °С) под нагрузкой, большой коэффициент линейного расширения, хрупкость при низких температурах ($t_{хр}$ = –10 °С). Из него изготовляют трубы, детали вентиляционных установок, теплообменников, защитные покрытия для металлических ёмкостей, строительные облицовочные плитки. Винилпластовые плёнки подразделяют на ориентированную, каландированную и неориентированную и используют для изоляции водопогружённых электродвигателей, разделения катодных и анодных пластин, в аккумуляторных батареях и другой электрической аппаратуры, работающей в условиях повышенной влажности и кислых агрессивных средах. В качестве конструкционного материала винилпласт применяют в производстве гальванических ванн, кислотостойкой посуды (ёмкостей для хранения кислот, воронок для слива отработанных кислот, щелочей и др.). При введении пластификатора получают полихлорвиниловый пластикат, имеющий морозостойкость от –15 до –50 °С и температуру размягчения 160 – 195 °С. Он применяется для изоляции проводов и кабелей, изготовления уплотнительных прокладок.

Поликонденсационные полимеры – полиамиды, полиуретаны, полиимиды.

Полиамиды – это группа термопластичных полярных полимеров с известными названиями: капрон, найлон, амид и др. Их получают реакцией поликонденсации. В составе макромолекул полимера присутствуют наряду с метиленовыми группами (–CH_3–) и амидная (–NH–CO–), повторяющиеся от 2 до 10 раз. Это кристаллизующиеся полимеры с линейной структурой, их химсостав описывается общей формулой: –NH–CO–$(CH_2)_m$–NH–CO–$(CH_2)_n$–. Отдельные цепочки макромолекул располагаются таким образом, что между группами

CO- и NH-, принадлежащим различным звеньям, возникает водородная связь, повышающая температуру плавления до 210 – 264 °С и способствующая образованию регулярной структуры. При одноосной ориентации получаются полиамидные волокна, нити и пленки. Свойства разных видов полиамидов довольно близки. Они имеют низкий коэффициент трения ($f < 0,05$); высокую абразивостойкость, продолжительное время могут работать на истирание (высокая эластичность); кроме того, полиамиды ударопрочны и способны поглощать вибрацию. Они обладают высокой химической устойчивостью (стойки к щелочам, маслам, жирам, бензину, спирту; а также в тропических условиях); растворяются только в ограниченном числе растворителей – крезоле и расплавленном феноле. Электрические свойства полиамидов сильно зависят от температуры и влажности среды. Они имеют высокую гигроскопичность, малую радиационную устойчивость и светостойкость. У капрона температура размягчения лежит в диапазоне 215 – 220 °С, для найлона она еще более высокая. К недостаткам полиамидов относятся некоторая гигроскопичность и подверженность старению вследствие окисляемости при переработке. Водопоглощение зависит от содержания амидных групп и структуры и составляет от 1,75 % (полиамид П-12) до 11 – 12 % (капрон, П-54). Устойчивость данных пластмасс к свету повышается введением светостабилизаторов, а антифрикционные свойства – внедрением наполнителя (графита и др.). Выпускаются полиамиды в виде порошков, роговидных гранул от белой до светло-жёлтой и светло-серой окраски. Данные формы материала перерабатываются в изделия литьём под давлением. В процессе производства необходимо выполнять неукоснительное правило: время заливки полимера в литьевую форму должно быть минимальным, пока не произошло его застывание. Они используются в электротехнической промышленности, медицине и, кроме того, как антифрикционные покрытия металлов. Капрон и найлон также применяются в производстве синтетических волокон, которые по прочности, стойкости к истиранию и гигроскопичности значительно превосходят текстильные. Полиамидная пленка толщиной 0,05 – 0,12 мм и шириной 1 200 – 1 300 мм употребляется как бензо- и маслостойкий герметизирующий материал в основном в кабельной промышленности для изоляции проводов с наружным покрытием из поливинилхлорида или полиэтилена. Из полиамидов изготовляют также устойчивые к коррозии изолирующие крепежные шестерни, втулки, шайбы, подшипники, болты, винты, гайки, шкивы, детали выключателей и др.

Полиуретаны содержат уретановую группу (–NH–COO–). Они также являются представителями линейных термопластичных поликонденсационных полимеров. Кислород в молекулярной цепи сообщает им гибкость и эластичность. Они являются высоко атмосферо- и морозостойкими (от –60 до –70 °С). Верхний температурный предел составляет 120 – 170 °С. По своим свойствам полиуретаны близки к полиамидам. Однако температуры плавления их ниже, они еще более устойчивы к окислению, действию агрессивных сред и влаги. Данные пластмассы обладают следующими электроизоляционными свойствами, которые не изменяются в условиях повышенных влажности и температур: удельное сопротивление составляет $10^{12} – 10^{13}$·Ом•м, диэлектрическая проницаемость при частоте электрического поля в 50 Гц равна 3,0 – 4,6; tgδ составляет (8 – 12)•10^{-3}; электрическая прочность полимеров равна (20 – 25)•10^{3} кВ/м. Из полиуретанов вырабатывают пленочные материалы, ткани, пряжи и волокна, которые малогигроскопичны и химически стойки, а также имеют вдвое большую прочность при растяжении, чем нити из натурального щелка. Полиуретановые материалы применяются для эмалирования проводов; в производстве покрывных лаков, заливочных компаундов; для получения пенопластов, каучуков, клеев и антикоррозионных покрытий. Наиболее широкое использование получили пенополиуретаны, обладающие достаточной механической прочностью, хорошими электрическими параметрами, повышенной тепло- и звукоизоляцией. Их употребляют при герметизации радиоблоков и малогабаритных приборов, а также для защиты от вибраций, тепла и механических перегрузок.

Полиимиды – ароматические гетероциклические полимеры, синтезируемые реакцией поликонденсации. Цепь макромолекул содержит имидные циклы и ароматические ядра, соединенные гибкими связями -О-, -СО-, а именно –С(О)–NH–С(О)–. Наибольшее практическое применение получили линейные полиимиды. Они отличаются высокими механическими и электроизоляционными свойствами: удельное сопротивление составляет $10^{15} – 10^{16}$·Ом•м, диэлектрическая проницаемость при частоте электрического поля в 50 Гц равна 3,5; tgδ составляет (1,2 – 3,0)•10^{-3}; электрическая прочность полимеров равна (22 – 30)•10^{3} кВ/м, широким диапазоном рабочих температур (от –270 до +300 °С длительно и 500 °С – кратковременно), стойкостью к радиации. На их основе получают пленки, по прочности не уступающие лавсановым. Полиимиды устойчивы к действию растворителей, масел, слабых кислот и оснований; разрушаются только при длительном воздействии кипящей воды и водяных паров; могут длительно работать в глубоком вакууме

при высоких температурах. Прессовочные материалы на их основе хорошо сопротивляются ползучести, стойки к истиранию, обладают низким коэффициентом трения. Пресс-материалы используют для изготовления изделий электроизоляционного, конструкционного и антифрикционного назначения. Так полиимидные пленки применяют в конденсаторах, в нагревостойких кабелях, в качестве подложек в микросхемах. Лаки на основе полиимидов служат для эмалирования проводов и пропитки катушек, а также в качестве межслойной изоляции в многокристальных больших интегральных схемах.

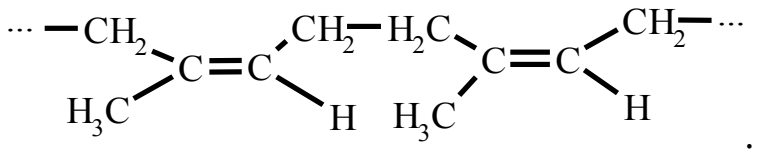
3.2.3.2.3. Каучуки и резины

Полимеры, которые во всем диапазоне эксплуатационных температур обладают высокоэластичными свойствами, т.е. могут выдерживать большие обратимые деформации растяжения (до многих сотен процентов), называются эластомерами. Ими являются каучуки и резины.

Слово «каучук» происходит от двух слов языка тупи-гуарани: «кау» – дерево, «учу» – течь, плакать. «Каучу» – сок гевеи, первого и самого главного каучуконоса. Европейцы прибавили к этому слову всего одну букву.

Каучуки бывают *натуральные, искусственные и синтетические*.

Натуральный каучук добывают из млечного сока (латекса) тропических растений гевеи, каучуконосных кустарников коксагыз и др. Это полимер на основе изопрена, характеризующийся наличием в его структуре двойных связей: $–H_2C–C(CH_3)=CH–CH_2–$. Натуральный каучук является цис-изомером изопрена и неполярен.



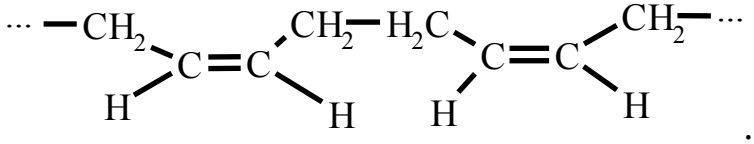
Он легко растворяется в эфире, бензине, минеральных маслах; не растворяется в воде; при нагревании до 90 °С размягчается, а при температуре ниже нуля становится твердым и хрупким. Высокая эластичность полимера связана с зигзагообразной формой звеньев его молекул. При действии на каучук растягивающего усилия форма цепочки приближается к прямоугольной. В естественном состоянии это аморфное вещество, а в растянутом он имеет упорядоченное расположение молекул, характерное для кристаллических тел. После снятия растягивающего напряжения каучук снова становится аморфным. Натуральный каучук

имеет следующие электроизоляционные свойства: удельное сопротивление составляет 10^{14} Ом•м, диэлектрическая проницаемость равна 2,4; tgδ составляет $2{,}0 \cdot 10^{-3}$.

Сырьём для синтетических каучуков служат спирт, попутные продукты нефтедобычи, природного газа и нефтепереработки. Наиболее близкими по свойствам к натуральному являются искусственные каучуки углеводородного состава: бутадиеновый, бутадиенстирольный и бутилкаучук (бутиловый каучук). В промышленности также синтезируют изопреновый, полихлоропреновый и полисилоксановый каучуки.

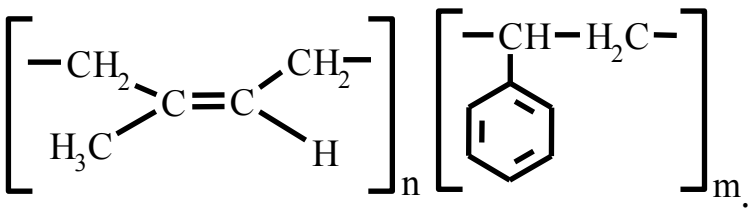
Синтетические каучуки подразделяются на каучуки общего (универсальные) и специального назначения (тепло-, морозо- и маслостойкие, кислотоупорные и др.).

Бутадиеновый каучук $(–CH_2–CH=CH–CH_2–)_n$ получают полимеризацией бутадиена в присутствии металлического натрия (катализатор). Данный способ был разработан советским ученым Лебедевым С.В. В 1932 году бутадиеновый каучук впервые начал производиться в СССР этим методом в промышленных масштабах. Бутадиеновый каучук относится к полимерам общего назначения. Его недостатком является малая клейкость и эластичность, что препятствует производству из него электроизоляционной резины. Изделия из него быстро изнашиваются. Лучшими свойствами обладает каучук, полученный на основе цис-изомера полибутадиена:



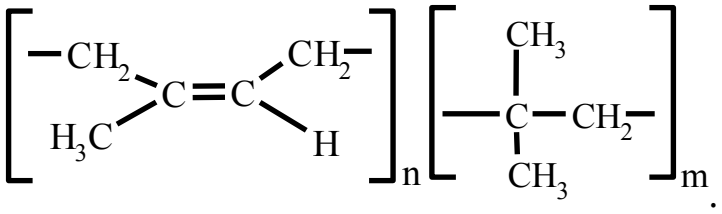
Бутадиеновый каучук применяют для изготовления эбонитовых изделий и оболочек кабелей.

Бутадиенстирольный каучук получают эмульсионной сополимеризацией стирола и бутадиена при 50 °С. Его состав описывают общей формулой:



Каучук имеет высокие диэлектрические свойства, хорошо сопротивляется тепловому старению, является жаро- и морозостойким, прочным на износ, высокоэластичным, устойчивым к маслам и действию многократных деформаций. Из него производят шины, ленты для транспортёров, эскалаторов, облегченную микропористую подошву, основу строительного латекса и латексно-эмульсионные краски.

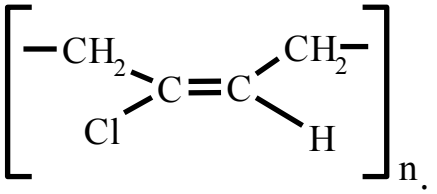
Бутилкаучук синтезируют сополимеризацией изобутилена и изопрена. Он имеет следующий состав:



Бутилкаучук обладает высокой механической прочностью, хорошей химической стойкостью, газонепроницаемостью, устойчивостью к тепловому старению, озоностойкостью. Термостабильность синтетического бутилового каучука выше, чем у натурального. Применяют бутилкаучук для изготовления электроизоляционных резин.

Изопреновый каучук. В основе его промышленного производства лежит реакция полимеризации изопрена. Катализатором является металлический литий или его соединения. Синтетический изопреновый каучук служит заменителем натурального каучука и относится к группе общего назначения. Он обладает более высокой механической прочностью и эластичностью, чем остальные синтетические каучуки, но меньшей клейкостью, чем натуральный. Синтетический изопреновый каучук используется в производстве соответствующих резин, одной из областей применения, которых является производство электроизоляционных материалов.

Хлоропреновый каучук. В СССР он назывался наирит, в зарубежных странах его название неопрен. Его производят полимеризацией хлоропрена. Введение в состав изопрена хлора положительно повлияло на изменение некоторых свойств первоначального соединения. Хлоропреновый каучук относится к полярным диэлектрикам и имеет следующий состав:



Его электроизоляционные свойства невысокие по сравнению с другими синтетическими каучуками. Однако он имеет высокую механическую прочность, близкую к натуральному каучуку; повышенную стойкость к действию нефтяных масел и технических растворителей, света и озона. Каучук негорюч. Недостатками данного каучука являются малая холодоустойчивость, при нагревании уменьшаются прочность и относительное удлинение каучуковых изделий, а также высочайшая влагопроницаемость. Применяют хлоропреновый каучук для защитных оболочек кабелей, которые по влагостойкости не уступают свинцовым.

Полисилоксановые (силиконовые) каучуки получают на основе кремнийорганических соединений невысокой молекулярной массы. Силиконовые каучуки (состоят из полимера, наполнителя и вулканизатора) представляют собой обычные линейные полидиметилсилоксаны с относительной молекулярной массой 250 000 – 450 000. Нагревание полисилокспнов приводит к сшивке линейных полимеров поперечными связями. Кремнийорганические каучуки отличаются от натуральных и синтетических изопреновых и бутадиеновых незначительной изменчивостью свойств в широком интервале температур (до 200 °С механические свойства практически не меняются), высокой морозостойкостью (при –60 °С остаются упругими); высокой химической стойкостью, особенно к кислороду и озону, гидрофобностью; негорючестью при нагревании без соприкосновения с пламенем; растворяются в углеводородах, концентрированных кислотах и щелочах; хорошими диэлектрическими свойствами. Применяют полисилоксановые каучуки для изготовления прокладок и изоляции, в производстве оболочек проводов и кабелей. Жидкие кремнийорганические каучуки используются в качестве герметиков.

Натуральный и некоторые типы синтетических каучуков в чистом виде не применяются, так как имеют ряд недостатков, к которым относятся малая стойкость к действию повышенных и пониженных температур и растворителей, низкая прочность при растяжении, большое водопоглощение.

Для устранения этих дефектов такие каучуки подвергают вулканизации, которая состоит в его нагревании с предварительно введёнными вулканизирующими веществами (сера, металлический натрий, перекись бензола и др.). Под влиянием повышенной температуры в каучуке происходит частичный разрыв двойных связей цепочных молекул и их «сшивание» вулканизаторами поперечными связями в пространственную вулканизационную сетку. В зависимости от количества

введенного вулканизата, например серы, получают различные продукты. На основе каучука производят резины, которые имеют относительное удлинение на разрыв всего несколько процентов (2 – 6 %).

При концентрации серы до 13 % изготовляют мягкую эластичную резину, обладающую высокой растяжимостью и упругостью, а при 30 – 35 % – твёрдые вулканизаты.

Резины (вулканизаты) – продукты вулканизации каучуков, т.е. соединения (сшивки) макромолекул каучука поперечными связями в пространственную вулканизационную сетку.

Кроме каучука и вулканизаторов для производства резин используют ускорители полимеризации (дифенил, оксид цинка и др.), наполнители (сажу, углекислый марганец, мел, тальк и др.), пластификаторы (стеариновую и олеиновую кислоты, парафины и др.), красители (охру, ультрамарин и др.).

Технологический процесс получения резиновых изделий состоит из приготовления сырой резины, изготовления полуфабрикатов или изделий из неё и вулканизации. Для производства сырой резины каучук разрезают на куски и пропускают через вальцы для придания ему пластичности. Образованную массу смешивают с остальными компонентами в соответствующих пропорциях в специальных смесителях и получают однородную пластичную и малоупругую смесь. Сырая резина легко поддается обработке давлением, растворяется в органических растворителях, при нагревании становится клейкой. Для изготовления полуфабрикатов и изделий используют каландрирование, непрерывное выдавливание, прессование, литьё под давлением, прорезинивание тканей. Каландрирование – процесс получения гладкой или узорчатой листовой резины при пропускании сырой массы через валки (каландры). Непрерывное выдавливание проводят на мундштучных прессах для получения профильных изделий. Прессование производят в пресс-формах, которые устанавливают на гидравлические прессы. Литьё под давлением осуществляют в литьевых машинах холодного прессования, в которых резиновую смесь выдавливают в форму поршнем. Полученные заготовки имеют повышенную вибростойкость и хорошо воспринимают знакопеременные нагрузки. Вулканизацию заготовок выполняют без нагревания или с нагреванием до 120 – 150 °С. Обычно процесс проводят в атмосфере нагретого пара при повышенном давлении в специальных котлах.

Таким образом, резинами являются коллоидные системы, состоящие из каучуков (основная фаза) и различных модификаторов свойств. Поэтому их свойства определяются качествами составляющих компонентов.

Резины одновременно обладают упругостью и стабильностью формы; аморфностью и высокой деформируемостью при малом объёмном сжатии, а также упругость вулканизационных сеток с увеличением температуры растет. Одним из основных свойств резин является их высокая эластичность. Она определяется способностью к значительным упругим деформациям в широком диапазоне температур. Например, модуль упругости резин при низких изменениях колеблется от 1 до 10 МПа, это на 4 – 5 порядков ниже, чем у сталей. Упругие свойства резин нелинейны. Они имеют чётко выраженный релаксационный характер: зависят от режима (условия) и величины нагрузки. Деформация их обратимого растяжения может составлять от 500 до 1 000 %.

Резины являются достаточно мягким, практически несжимаемым материалом. Интервал их рабочих температур определяется природой каучука. Верхняя граница диапазона обусловлена его термостабильностью и прочностью поперечных химсвязей резин, нижняя область связана с значением температуры стеклования каучуков. У вулканизатов, полученных из кристаллизующихся полмеров, эта граница определяется ещё температурой и скоростью кристаллизации основы.

Основные свойства резин зависят от наличия модифицирующих добавок; а именно, природы и концентрации наполнителей, пластификаторов и стабилизаторов.

Вулканизаты, содержащие в своём составе перечисленные добавки, имеют хорошие амортизационные свойства: высокие вибро- и износостойкость, повышенную устойчивость к трению, раздиру и утомлению, химическую стабильность, тепло- и звукоизоляцию. Известны резины, характеризующиеся значительными масло-, бензо-, водо- и паростойкостью, устойчивостью к действию света и ионизирующих излучений. В процессе хранения и эксплуатации данные материалы подвергаются воздействию различных агрессивных сред, вызывающих разрушение и изменение свойств. Их срок службы в зависимости от свойств компонентов и условий эксплуатации составляет от нескольких дней до десятков лет.

Диэлектрические свойства вулканизатов сильно зависят от состава основной смеси и технологии производства. Обычные электроизоляционные резины имеют следующие диэлектрические характеристики: удельное электрическое сопротивление равно 10^{13} Ом•м; диэлектрическая проницаемость колеблется от 3 до 7; тангенс угла диэлектрических потерь составляет 0,02 ÷ 0,10 (для сажевых резин); электрическая прочность равна (20 ÷ 30)•10^{3} кВ/м. Резины, в которых наполнителем является сажа

(улучшения механических свойств), называются сажевыми. Они имеют пониженные электроизоляционные свойства, например, $tg\delta = 0,25$. Поэтому в электротехнике их применяют только там, где не требуются высокие электрические свойства, например, при производстве защитных оболочек (шлангов) кабелей.

Недостатками резин являются низкая нагревостойкость (при повышении температуры и влажности ухудшаются диэлектрические и механические свойства, они высыхают и растрескиваются), плохая стойкость к действию нефтяных масел и других неполярных жидкостей (бензина, бензола и др.); неустойчивость к воздействию света, особенно ультрафиолетового; в присутствии озона быстро стареет и трескается. Резины незначительно поглощают воду и ограниченно набухают в органических растворителях. Степень набухания определяется растворимостью каучука в растворителе и степенью поперечного сшивания его молекул.

По функциональности различают следующие группы эластичных материалов: общего назначения, морозо-, термо-, огне- и радиационно-стойкие, устойчивые к действию химических агрессивных сред (кислород, озон, масло, бензин и другие), диэлектрические, электропроводящие, магнитные, вакуумные, фрикционные, пищевые и медицинского назначения, для условий тропического климата и др.; получены также пористые или губчатые, цветные и прозрачные резины.

Резины имеют широкие области применения. Они используются в технике, сельском хозяйстве, быту, медицине, строительстве, спорте. Ассортимент их изделий насчитывает более 60 тысяч наименований. Среди них: шины, транспортные ленты, приводные ремни, рукава, амортизаторы, уплотнители, сальники, манжеты, кольца и др., обувь, ковры, трубки, покрытия и облицовочные материалы, прорезиненные ткани, герметики и др. Более половины объёма вырабатываемых вулканизатов используется в производстве шин.

Преимуществом применения резин для изоляции и защитной оболочки кабелей является возможность получения требуемой гибкости, влаго- и маслостойкости, способности не распространять горение, высоких электрических и физико-механических характеристик. Например, при производстве изоляции на токопроводящих жилах резиновая смесь накладывается в виде трубки определённой толщины (методом экструзии) и в таком виде вулканизируется. Различные конструкционные диэлектрические изделия вулканизируют в прессах с помощью специальных форм. Резины хорошо сочетаются при эксплуатации

в качестве изоляции с такими материалами, как ткань и асбест. Их применяют для изоляции установочных и монтажных проводов и кабелей, изготовления прокладок, шайб, изолирующих трубок, диэлектрических перчаток и электроизоляционных ковриков.

К основным полимерным материалам на основе каучуков относятся эбонит, эскапон, асбодин и другие.

Эбонит – это твёрдая резина, получающаяся при вулканизации натурального, синтетического бутадиенового или синтетического бутадиенстирольного каучука, в который добавляют 25 – 30 % серы и наполнители (эбонитовую пыль, тальк и др.). Данный материал имеет сравнительно высокие электроизоляционные свойства. Он устойчив к действию кислот и щелочей, не растворяется в органических растворителях, также имеет значительную дугостойкость и устойчивость к ударным нагрузкам. Незначительное удлинение при разрыве составляет всего 2 – 6 %. Эбонит хорошо обрабатывается резанием и полируется. К его недостаткам относятся низкая теплостойкость (сохраняет свои свойства в интервале 50 – 80 °С), склонность к холодной текучести; он стареет под действием тепла и света. Его выпускают в виде пластин толщиной 0,5 – 32 мм, стержней диаметром 5 – 75 мм и трубок с внутренним диаметром 3 – 50 мм. Эбонит является хорошим электроизоляционным материалом.

Эскапон получают полимеризацией синтетического бутадиенового каучука при повышенном давлении и 250 – 270 °С в пресс-формах. Он не содержит серы. По механическим и химическим свойствам близок к эбониту, однако по сравнению с первым обладает меньшими диэлектрическими потерями, повышенной нагревостойкостью; не подвержен старению. Выпускается в виде плит толщиной до 20 мм, стержней, трубок. Применяется для изготовления изделий, работающих на высоких частотах, и лакотканей.

Асбодин представляет собой композицию на основе каучука, асбестового волокна и железного сурика с вулканизирующими добавками. Он имеет повышенные нагрево- и дугостойкость, устойчив к воздействию плесеневых грибков, надёжно работает в тропических условиях, имеет также пониженную текучесть и длительность термообработки в пресс-формах (примерно 1 ч). Применяют в качестве низковольтного изоляционного материала.

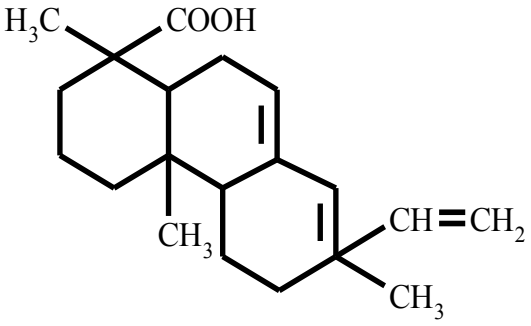
Резины, изготовленные на основе кремнийорганического каучука, обладают исключительной термостойкостью, высокими диэлектрическими свойствами и хорошей морозостойкостью. Эластичность кремний-

органических резин сохраняется длительное время при температурах от –60 до +225 °С, а кратковременно до 250 – 300 °С. Они применяются для жароупорных формовых прокладок, уплотнителей, диафрагм, мембран, клапанов, деталей мощных прожекторных установок, электроизоляций и резинотехнических изделий, предназначенных для работы в условиях низких и высоких температур.

3.2.3.2.4. Смолы и материалы на их основе

Издавна смолой называли липкий, застывающий на воздухе сок хвойных или других растений. Сок растений ещё именуется живицей. Во многих растениях живица является очень густой вязкой прозрачной жидкостью от светло-жёлтого до коричневатого цвета. При попадании на воздух через небольшой промежуток времени она затвердевает. Образующееся твёрдое вещество и называется смолой.

Растительные смолы сложные по химическому составу соединения, большинство из которых еще недостаточно исследованы. В состав смол входят смоляные кислоты, смоляные спирты, их эфиры и вещества ещё не выясненной природы, известные под названием резены. У смоляных кислот и спиртов состав сложный, и строение установлено пока не для всех. Примером может служить абиетиновая кислота $C_{20}H_{30}O_2$, формулу которой установил известный чешский химик Ружичка в 1941 году.



Обращает на себя внимание то, что в молекуле абиетиновой кислоты есть сопряжённые двойные связи, характерные для многих других смоляных кислот и спиртов. Поэтому смолы легко окисляются кислородом воздуха, а в окисленном состоянии становятся необыкновенно стойкими к действию факторов внешней среды. Известная ископаемая смола янтарь лежала в земле не один десяток миллионов лет, однако сохранилась почти в неизменном виде.

Молекулы смол связаны друг с другом межмолекулярными связями. Они легко нарушаются при нагревании или растворении. При этом на поверхности растворов или расплавов появляются свободные, не связанные между собой молекулы компонентов с большим запасом свободной энергии. За счёт неё они могут захватывать и удерживать молекулы других веществ, которые приближаются к поверхности раствора или расплава. Вот почему их растворы или расплавы липкие. Смолы представляют собой твёрдые аморфные вещества, не обладающие кристаллической структурой, нерастворимые в воде, но растворимые или набухающие в большом количестве органических растворителей. Так, они хорошо растворяются в эфирных маслах. Образующиеся растворы называют бальзамами. В виде них смолы и содержатся в растениях. Значит живица – это и есть раствор смолы в эфирном масле. При попадании её на воздух растворитель улетучивается, а оставшаяся часть затвердевает и теряет липкость. Однако при этом удаляется не всё эфирное масло. Часть его остаётся в смоле неопределённо долгое время. Даже в янтаре, пролежавшем десятки миллионов лет в земле и ставшем твёрдым, как камень, содержится около 6 % эфирного масла. Полностью его можно удалить из бальзама или смолы только перегонкой. На поверхности твёрдых тел, смоченных раствором смолы, после испарения растворителя остаётся блестящая плёнка. У них нет одной, ограниченной узким интервалом, температуры плавления. Плавление смол начинается при наименьшей температуре, а заканчивается при более высокой – разница иногда составляет несколько десятков градусов. Они плохо проводят электричество и являются хорошими изоляторами.

Растительные смолы: аммониак, ассафетида, бделий, гальбан, гуммигут, даммара, сосновая канифоль, ладан, скаммонии (вьюнка смолоносного *Convolvulus scammony*), стираксового дерева, окаменелые янтарь и копал, копайский бальзам, мастика, мирра, перуанский бальзам и другие. Смолы животного происхождения крайне редки. Самый яркий представитель шеллак. Он является выделениями лаковых червецов, живущих на растениях семейства мимозовых, произрастающих в Индии.

*Природные растительные смолы***.** *Ладан* – смола, которая выделяется из трещин или надрезов коры низкорослого ладанного дерева (Boswellia cartem). По внешнему виду она очень похожа на сосновую, но отличается от неё по составу. Произрастают ладанные деревья в Восточной Африке и Юго-Восточной Аравии. Деревья со смолой, напоминающей ладан, растут также в Южной Америке. Они принадлежат к тому же семейству бурзеровых, к которому относятся и африканские

ладанные деревья. При сжигании ладана на углях из него испаряется эфирное масло. Наполняя воздух помещений, оно убивает микробов и тем самым пресекает распространение инфекционных заболеваний.

Смола хвойных деревьев. И всё-таки ладан был не первой смолой, которую люди приспособили для своих нужд. Как показало изучение археологических находок, сосновую смолу начали использовать ещё раньше. С её помощью первобытные люди укрепляли каменные наконечники стрел и зубья серпов на деревянных рукоятках. Впоследствии сосновая смола стала играть большую роль в жизни людей.

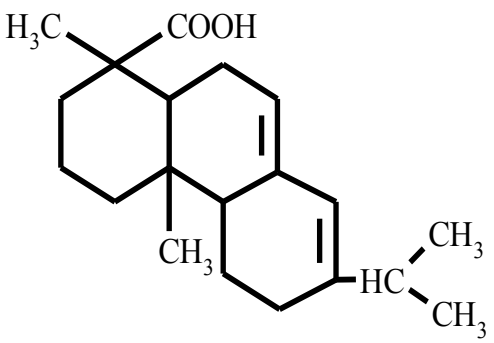
Мы уже знаем, что сосна заливает свои раны и трещины особой вязкой жидкостью – живицей. Она препятствует проникновению бактерий, которые не прочь попользоваться питательными веществами дерева. Живица выделяется не только на соснах, но и на стволах и ветвях других хвойных пород: ели, лиственницы, пихты. Поначалу жидкая, живица со временем застывает, превращается в смолу, долгое время, сохраняя полутвёрдую консистенцию. Это объясняется тем, что в застывшей живице остаётся небольшое количество эфирного масла. Живица образуется в наружных слоях древесины, называемых заболонью. Вырабатывают её клетки эпителиального слоя, выстилающего смоляные ходы древесины. В разных странах живицу получают из различных видов сосны. Так, в Северной Америке используют болотную сосну, во Франции, Италии и Испании – приморскую, в Австралии – чёрную, в Индии – длиннохвойную. У нас в стране живицу получают из сосны обыкновенной, Pinus silvestris L. В небольших количествах её добывают также из различных видов пихты и лиственницы. В эпоху парусного флота много живицы выделяли из ели – она шла на смоление канатов. За год у одной сосны может образоваться несколько килограммов живицы. Больше всего её даёт крымская сосна – около 15 килограммов.

Добывают живицу путём подсочки живых деревьев. За 4 – 5 лет до их рубки в нижней части ствола делают косые канавки-карры, по которым живица стекает в чашечки-приёмники, откуда её время от времени забирают. На гектар лесной площади закладывают в среднем 400 карр, дающих 150 – 300 килограммов продукта в год. Количество и даже качество живицы зависит от предшествующей зимы и места произрастания дерева. Знаменитый древнегреческий ботаник Теофраст писал по этому поводу следующее «Если зима умеренная – смолы будет много, и хорошей, если зима суровая – смолы мало, и она хуже. Самую лучшую смолу получают с мест, залитых солнцем, смола из тенистых мест темна и горька». Современные специалисты вполне разделяют это мнение отца ботаники.

Подсохшую на дереве смолу в Сибири называют серой и с незапамятных времён используют как жвачку. Обладая бактерицидными и клеящими свойствами, она очищает зубы от остатков пищи и дезинфицирует полость рта. Наиболее пригодной для жевания считается душистая и вязкая лиственничная смола. Выдающийся учёный и путешественник, академик П.С. Паллас, посетив Сибирь около двухсот лет назад, писал по этому поводу: «Сию отменным образом изнутри смолкового дерева проистекающую сладковатую камедь вогуличи и другие сибирские народы, по лесам обитающие, жуют почти беспрестанно и в великом количестве, яко питательное и противоцинготное снадобье. Оные вогуличи уверяют, что она утоляет жажду, укрепляет зубы и чистит». Эта традиция не забыта и ныне. Серку жевательную с кедра, то есть кедровой сосны, продают в некоторых лавках оздоровительных товаров.

Живица содержит 30 – 35 % эфирного масла (скипидара) и до 65 % смолы (канифоли). Давно минуло то время, когда живицу использовали главным образом для смоления корабельных канатов. Она, а точнее продукты её переработки, скипидар и канифоль, стали играть важную роль в промышленном производстве, и по мере возрастания индустриальной мощи страны стремительно росла добыча живицы.

Ещё древние люди заметили, что при перегонке живицы можно получить два продукта: нелетучую смолу и летучую составляющую – то, что мы называем скипидаром. Оживлённая торговля сосновой смолой, в которой нуждались древние кораблестроители, велась в малоазиатском городе Колофане, в честь которого сосновая смола была названа канифолью. Она представляет собой прозрачные куски от светло-жёлтого до буроватого цвета, иногда бесцветные. Канифоль не летуча, эфирного масла не содержит и поэтому не пахнет. В химическом отношении представляет собой смесь главным образом следующих кислот: абиетиновой, пимаровой (формула), декстриновой и сапиновой, близких по составу и строению.



Как и все смолы, канифоль при нагревании или в растворах клейкая, однако её клеящие свойства проявляют себя и при механическом трении каких-либо предметов о её поверхность. При прекращении трения, что очень важно, эти свойства исчезают. Такое поведение канифоли сделало возможным изобретение скрипки. Если смычок скрипки не натереть этой смолой, он не сможет извлекать из натянутых струн те волшебные звуки, за которые её прозвали царицей музыки. Канифоль помогает не только скрипачам, она обеспечивает надёжное сцепление с полом пуантов балерины и обуви боксёров.

Приведёнными примерами далеко не ограничивается применение канифоли. В настоящее время её используют в 70 отраслях промышленности. А в начале 30-х годов канифоль дала возможность решить одну очень важную проблему. До этого во всём мире в качестве лаков, устойчивых к воздействию атмосферных условий, применяли в основном копаловые. Ими покрывали кузова автомобилей, железнодорожных вагонов, их использовали в судостроении и других отраслях промышленности. Для изготовления стойких лаков приходилось импортировать большое количество копала – ископаемой смолы, потребность в которой возрастала по мере промышленного развития страны. И вот в 1930 году учёные получили искусственный копал путём взаимодействия канифоли с фенолальдегидной смолой. Появление лака на синтетической смоле привело к резкому снижению потребности в природном копале. Проблема копала – это только одна из ряда важных задач, решить которые удалось с помощью канифоли. Ещё одна возникла, когда началось производство «лампочек Ильича». Для их изготовления требовался надёжный и дешёвый клей, пригодный для прочного соединения стеклянного баллона с металлическим цоколем. Было предложено множество составов, но все они оказались малопригодными. Хороший клей получили только после того, как в рецептуру ввели канифоль.

С расширением области применения канифоли потребность в этом продукте быстро возрастала. Нужда в ней особенно увеличилась с середины 40-х годов прошлого столетия. Окончилась Вторая мировая война, многие отрасли промышленности переключились на производство потребительских товаров, которые выпускали в красивой бумажной или картонной упаковке. Изготовление упаковки стало важной отраслью производства. При его организации пришлось столкнуться с трудностями, одна из которых заключалась в подборе подходящих клеящих материалов. Они должны были не бояться гнили и воды и, что очень важно для

массового производства, мгновенно высыхать. Ни один из известных в то время клеев, ни крахмал, ни декстрин, ни клеи на альгиновой и пектиновой основе не удовлетворяли всем требованиям. Поиски подходящего клея заставили учёных, как и в предыдущем случае, вспомнить про канифоль. На её основе были получены принципиально новые клеи, не содержащие растворителя, – клеи-расплавы. Неудивительно, что производство канифоли росло быстрыми темпами. В 1972 году в СССР было произведено 127 950 т канифоли, а в 1974-м – уже 163 414 т.

Смола стираксового дерева, родиной которого является Лаос и Вьетнам. Древние греки называли ее Silphion, а римляне – Laseritium. В Европу стиракс завез Барбоза, португальский мореплаватель, в Англии в XVI веке его называли benjoin. В 1556 году Нострадамус писал о стираксе бензойном. Использовался в основном как антисептическое средство для обработки ран и ингаляций, а также в магических актах в составе фимиамов, саше и мазей. Аромат у бензойной смолы тяжёлый, душистый, похожий на запах ванили. Обволакивающий эффект создаёт его соединение с сандалом или гвоздикой, что наиболее заметно подчеркивают в стиле барокко, взять хотя бы Coco Шанель, где аромат росного ладана вплетается в пряные запахи опопанакса, кумару, гвоздики, сандала, оттененных теплыми цветочными оттенками розы и флердоранжа.

Ископаемые смолы возникли многие миллионы лет тому назад. Самая известная из них – *янтарь*. Он образовался из живицы, выделявшейся на стволах сосны янтароносной, предка современной. Пятьдесят миллионов лет тому назад ныне холодные берега Скандинавского полуострова омывали воды тёплого моря. Совершенно другими были здесь климат и флора. На полуострове буйствовала пышная субтропическая растительность. Гигантские пихты и сосны, дубы и буки, магнолии и кипарисы не дошедших до нас видов составляли леса Скандинавии в ту отдалённую эпоху. Частые бури выворачивали из земли лесных великанов. Падая, они ломали стволы и ветви своих соседей, а на месте изломов вытекала живица, заливая раны. Судя по весу некоторых кусков янтаря, достигавших 6 – 10 килограммов, истечение живицы было весьма обильным. Она становилась ловушкой для насекомых, которые оказывались заживо погребёнными и надёжно забальзамированными.

Самые богатые месторождения янтаря находятся в Прибалтике, куда кусочки солнечного камня переместились в ходе геологических катаклизмов. Несмотря на то, что добыча янтаря, как считают учёные,

началась пять или шесть тысяч лет назад, его запасы ещё далеки от истощения: они оцениваются в пять миллионов тонн. Добываемый в Прибалтике янтарь представляет собой округлые куски разнообразной формы. Всевозможна и его окраска – от белой и светло-жёлтой до тёмно-бурой и даже красной. В воде янтарь не растворяется, но немного растворяется в спирте, жирных и эфирных маслах. При температуре около 300 °С он начинает плавиться. В его состав входят сукцинабиетиновая кислота $C_{80}H_{12}O_3$ (26 %), сукцинорезитол $C_{12}H_{19}OH$ (65 %), эфирное масло (5 %), янтарная кислота (3 – 8 %) и некоторые другие соединения.

Янтарь легко обрабатывается и полируется даже зубным порошком. Отполированный, он своим блеском напоминает драгоценные камни, а редкая среди минералов золотистая окраска придаёт ему особую, солнечную теплоту.

Копалом или копалами называют смолы различного происхождения со сходными свойствами. Своей твёрдостью они напоминают янтарь, но непрозрачны и имеют тёмную окраску. Деревья, дающие копаловые смолы, произрастают в Африке, Южной Америке, на Зондских, Филиппинских и Молуккских островах. Они относятся к растительным семействам цезальпиниевых, диптерокарпениевых и некоторым другим. Во многих районах Африки деревья вырабатывают смолу копалового типа. В почве, на которой произрастают эти леса, накопились многие тысячи тонн копала. В состав копаловых смол входят трахилловая кислота, изотрахилловая кислота, резены состава $C_{41}H_{86}O_4$ и $C_{25}H_{38}O_4$ и около 9 % эфирного масла.

Ископаемый копал служил в прошлом основным сырьём для производства лака. Кроме того, копаловые смолы в большом количестве шли на производство сургуча, потребность в котором быстро возрастала по мере развития почтовой связи и грузовых почтовых перевозок. Пропорционально потребности росло и его производство. В конце XIX века в Восточной Африке добывали 1 000 тонн ископаемого копала, в Западной Африке – 3 000 тонн, несколько тысяч тонн давали деревья в Южной Америке, на Зондских, Молуккских и Филиппинских островах. Сейчас копаловый лак используют главным образом в живописи и в реставрационном деле. Им покрывают свои шкатулки палехские и федоскинские мастера.

Многие из растительных природных смол использовали в медицине, но лишь некоторые сохранили свои позиции в современном арсенале лекарственных средств. Растительные смолы обладают антимикробным

действием, однако нерастворимы в воде, что затрудняет их применение в медицинской практике. Поэтому, когда были получены растворимые в воде противомикробные препараты (фенол, сульфаниламиды), а затем антибиотики, от использования смол и бальзамов отказались.

Шеллак – это особая смола растительно-животного происхождения. Её и доныне используют в производстве прочных и стойких лаков. Шеллаковые лаки дают тонкую и влагоустойчивую плёнку. Получают шеллак из растений нескольких семейств, произрастающих в Азии (в Индии, Шри-Ланке, Индонезии и других странах), так что это не столь уж редкий и дорогой продукт. О происхождении шеллака существует несколько мнений. По-видимому, самое верное из них такое: когда самка лакового червеца Tachardia lacca (раньше его называли Coccus lacca) кусает молодые побеги растения, начинает обильно выделяться вязкий сок, который насекомое поглощает и тут же выделяет вновь. Эти выделения смешиваются с вытекающим соком. Образуется смесь, обволакивающая насекомое и создающая среду, в которую оно откладывает яички. К тому времени, когда из яичек разовьется молодь, смесь застывает в смолу, но насекомые всё-же успевают покинуть свой роддом. После этого смолу собирают, отрывая её кусочки от ветвей и стволов. Собранный материал плавят, фильтруют, чтобы очистить от механических примесей, и в расплавленном виде наливают на металлические листы, где она застывает в тонкие, хрупкие пластинки.

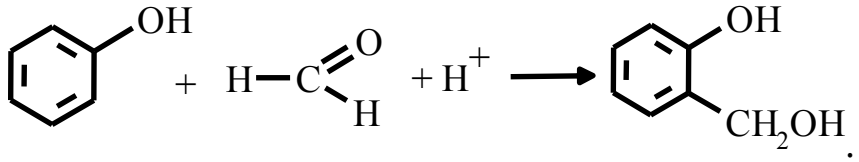
Шеллак используют для приготовления высококачественных мебельных лаков и политур, в ювелирном деле – для склеивания металлов. Его добавляют в виде порошка к фейерверочным составам, чтобы замедлить сгорание массы, это один из основных материалов для приготовления сургуча и некоторых специальных мастик.

Синтетические полимеры, представляющие первоначально густые вязкие жидкости, но со временем твердеющие на воздухе по аналогии с природными, называют *синтетическими смолами*.

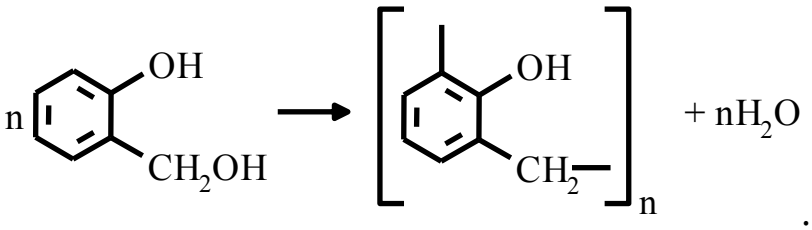
Как химические соединения это органические вещества, представляющее собой мономер или их смесь, а также олигомер. Их получают реакцией поликонденсации и называют поликонденсационными. При переработке в результате отверждения они превращаются в трёхмерный полимер, относящийся к термореактопластам.

Наиболее распространенными синтетическими смолами из получаемых в промышленности, являются *фенолформальдегидные, полиэфирные, эпоксидные и кремнийорганические полимеры*.

Фенолформальдегидные смолы получают реакцией поликонденсации фенольного спирта, образующего при взаимодействии водных растворов фенола C_6H_5OH и формальдегида CH_2O при 70 – 90 °С в присутствии катализаторов, например, кислот. Реакция происходит по уравнению:

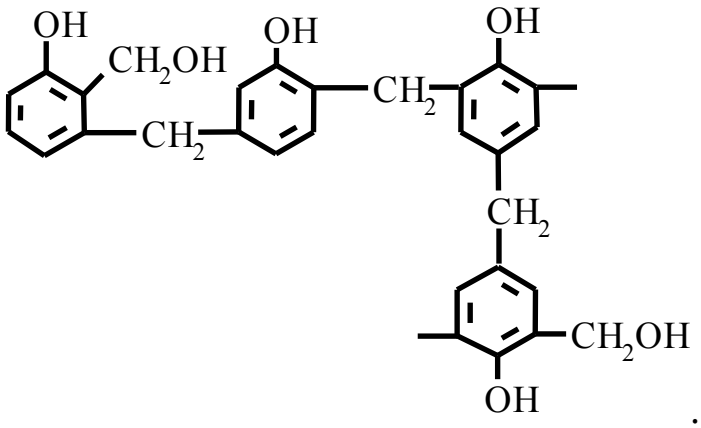


Далее молекулы сформировавшегося фенолоспирта поликонденсируются по схеме :



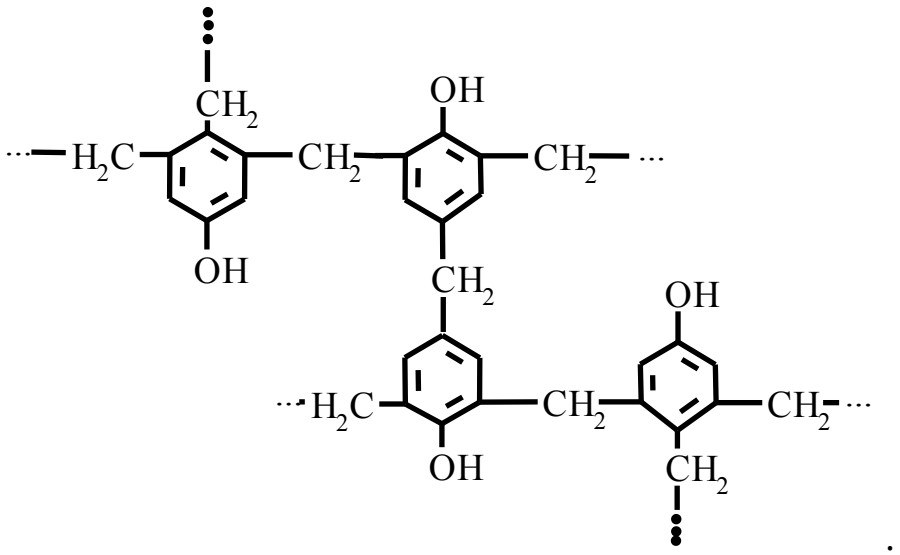
В зависимости от технологии процесса получают новолачные и бакелитовые (резольные) смолы.

Если поликонденсацию осуществляют с избытком формальдегида в присутствии щелочей [NaOH, $Ba(OH)_2$, NH_4OH], то образуются *бакелитовые смолы*. На начальных стадиях поликонденсации формируется полимер, называемый *резолом*. Он представляет собой смесь линейных и разветвленных олигомеров, содержащих большое число метилольных групп (–CH_2OH), способных к дальнейшим превращениям:



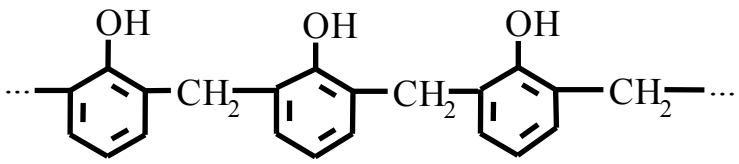
При нагревании резола до 110 – 140 °С образуется *ретизол*. При добавлении в него для полного отверждения уротропина

(гексаметилентетрамин) образуется полимер, называемый *резитом*. Он также является твёрдой смолой и имеет сложную пространственную структуру:



Резол в нормальных условиях может находиться в жидком или твёрдом состояниях, растворяется в стандартных органических растворителях, в частности, в спирте и плавится. Ретизол представляет собой твёрдое вещество, нерастворимое в органических растворителях, но набухающее в них. Он не плавится, но размягчается при повышенных температурах. Резит не растворяется в растворителях и не набухает в них, не плавится и не размягчается, но обладает хорошей механической прочностью, устойчив в водных и слабокислых средах, бензине и маслах. Данные смолы являются термореактивными полимерами. Они сохраняют способность плавиться и растворяться. Для их отверждения нужен лишь нагрев, отвердители не используются. Резольные смолы переходят в неплавкое и нерастворимое состояние при повышенной температуре, а также при длительном хранении даже при нормальных условиях. Отверждённая (полностью конденсированная) фенолоформальдегидная смола (бакелит) прозрачна. Цвет от светло-жёлтого до вишневого или коричневого. Показатель преломления света 1,64 – 1,66. Плотность 1,26 – 1,28 г/см^3. Они применяются в производстве текстолитов, гетинаксов, а также композиционных пресс-материалов (фенопластов), клеёв и других материалов.

Новолачные смолы получают поликонденсацией с избытком фенола в присутствии кислых (соляной или щавелевой кислоты) катализаторов. Это полимеры линейной структуры, в которых фенольные кольца соединены метиленовыми мостиками и не содержат CH_2OH-группы:



.

Они представляют собой твёрдые, хрупкие, прозрачные вещества.

Новолаки плавятся при нагревании до 100 – 120 °С, растворяются в спирте, ацетоне и других органических растворителях. Данные смолы отличаются друг от друга концентрацией фенола (от 2 до 9 %). При добавлении 10 – 15 % уротропина они переходят в термореактивный резит. Новолаки по сравнению с резолами имеют более низкие электроизоляционные свойства, особенно во влажной атмосфере, также невысокую стойкость к искровым разрядам. Применяют их для изготовления корпусов приборов, плат, разъемов, различных кнопок и ручек управления радиоаппаратуры, лаков и как заменитель шеллака.

Фенолформальдегидные смолы (ФФС) обоих типов относятся к полярным диэлектриками, имеют хорошие электроизоляционные свойства: удельное электрическое сопротивление равно 10^9 – 10^{10} Ом•м; диэлектрическая проницаемость при 50 Гц колеблется от 5,0 до 5,5; тангенс угла диэлектрических потерь составляет при 50 Гц 0,06 – 0,10; электрическая прочность равна (12 – 16)•10^3 кВ/м, длительная рабочая температура составляет от 105 до 120 °С. Они также характеризуются хорошими теплофизическими свойствами, водостойкостью, кислотостойкостью, а в сочетании с наполнителями – высокой механической прочностью (сравнимой для металлов). Для направленного изменения свойств ФФС в реакцию при их получении вводят компоненты, способные взаимодействовать с фенолом и формальдегидом. Так, при добавлении анилина повышаются диэлектрические свойства и водостойкость, мочевины – светостойкость. Для придания способности растворяться в неполярных растворителях и совмещаться с растительными маслами фенолоформальдегидные смолы модифицируют канифолью, трет-бутиловым спиртом. Они широко используются в качестве основы для фенолоальдегидных лаков. ФФС совмещают с др. олигомерами и полимерами, например с полиамидами, – для придания более высокой тепло- и водостойкости, эластичности; с поливинилхлоридом – для улучшения водо- и химстойкости; с каучуками – для повышения ударной вязкости, с поливинилбутиралем – для улучшения адгезии (такие смолы – основа клеёв типа БФ). Фенолоформальдегидные смолы используют для модификации эпоксидных производных с целью придания последним более высокой термо-, кислото- и щёлочестойкости. В последнее время их

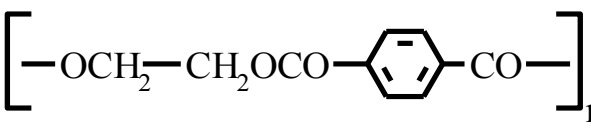
часто модифицируют меламином, получая меламино-фенолоформальдегидные смолы. ФФС имеют хорошую адгезию ко многим материалам и легко совмещаются с большинством наполнителей: стекловолокном, асбестом, цементом, гипсом, мелом, тальком, кварцем, углем и т.д. Они также хорошо совместимы с пигментами и красителями. Однако, чаще всего в качестве наполнителя литейных и формуемых бакелитов используют лёгкий и дешевый наполнитель – целлюлозу в виде древесной муки или волокна. Популярными становятся другие целлюлозосодержащие наполнители, получаемые из стеблей, соломы, скорлупы, зерновой шелухи.

Новолачные смолы применяют для создания пресс-порошков, резолы – пресс-порошков и волокнитов. Из новолаков и резолов изготовляют пено- и сотопласты. Способность новолачных и резольных смол легко пропитывать различные материалы реализуется в производстве слоистых пластиков – гетинаксов и текстолитов, производимых в листовых и более сложных формах, вплоть до цилиндрических и конусных труб и др. фасонных изделий. Фенолоформальдегидные смолы стали основным видом связующих веществ в мировом производстве древесностружечных и древесноволокнистых плит, фанер и клеёных деревянных конструкций. Пластмассы, получаемые на основе ФФС, часто называют фенопластами или фенопластиками.

Общий объем использования фенолоформальдегидных смол в мире в 2006 году составил около 4 700 тыс. тонн, в т.ч. в Европе 1 067 тыс. т.

Полиэфирные смолы являются продуктами реакций поликонденсации различных многоатомных спиртов (гликоля, глицерина и др.) и многоосновных органических кислот (фталевой, малеиновой и т.п.) или их ангидридов. Наибольшее применение имеют лавсановая (полиэтилентетрафталат – лавсан) и глифталевая смолы, поликарбонаты и др.

Полиэтилентерефталат – сложный полиэфир, структура которого описывается следующей формулой:



В России выпускается под названием лавсан, за рубежом – майлар, терилен. Синтезируют его реакцией поликонденсации терефталевой кислоты с этиленгликолем. Полиэтилентерефталат является бесцветным непрозрачным кристаллическим полимером (75 % кристаллической фазы); при быстром охлаждении расплава можно получать аморфный полимер, который при нагреве свыше 80 °С начинает кристаллизоваться.

Присутствие кислорода в основной цепи сообщает ему хорошую морозостойкость (–70 °С). Бензольное кольцо повышает его теплостойкость (температура плавления составляет 265 °С). Он также имеет высокую механическую прочность в широком диапазоне рабочих температур, хорошие электроизоляционные свойства; малые гигроскопичность и газопроницаемость; светопроницаемость такая же, как у стекла. Однако стареет под действием солнечных лучей. Кристаллический полиэтилентерефталат обладает сравнительно высокой химической стойкостью: инертен к действию слабых щелочей, соляной кислоты, эфиров, масел, жиров, плесени и грибков, не стабилен при воздействии концентрированных серной и азотной кислот, фенола и хлора; устойчив в условиях тропического климата. Из него изготовляют ткани, пленки, волокна, шестерни, кронштейны, канаты, ремни, и др. Лавсановые волокна и плёнки применяют в производстве конденсаторов и кабелей, а также для изоляции обмоток низковольтных электрических приборов. Аморфный лавсан используют в производстве эмалированных проводов и электроизоляционных лаков.

Глифталевая смола – продукт реакции поликонденсации глицерина с избыточным количеством фталевого ангидрида при 150 – 200 °С в алюминиевых котлах. Данный полимер имеет следующие свойства: высокие нагревостойкость (130 °С), гибкость, твёрдость, клеящая способность, растворимость в органических растворителях, гигроскопичность при неполной полимеризации и стойкость к поверхностным разрядам, размягчается при нагревании. Глифталевая смола является основой клеящих, пропиточных и покрывных лаков и плёнок, которые стойки к нагретому минеральному маслу, клеёв и пластических масс.

Поликарбонат – сложный полиэфир угольной кислоты; выпускается под названием дифлон. Это кристаллический полимер, которому при плавлении и последующем охлаждении можно придать аморфную структуру. Такой материал становится стеклообразным и прозрачным. Свойства поликарбонатов своеобразны – им присущи гибкость и одновременно прочность и жёсткость. По прочности при разрыве материал близок к винилпласту и отличается высокой ударной вязкостью, он нехладотекуч. При длительном нагреве, вплоть до температуры размягчения, образцы сохраняют свои размеры и остаются эластичными при низких температурах. Поликарбонат химически стоек к растворам солей, разбавленным кислотам и щелочам, маслам; разрушается крепкими щелочами; выдерживает свето- и тепловакуумное старение и тепловые удары, тропикостоек. Он имеет ограниченную стойкость к воздействию ионизирующего излучения. Из данного материала изготовляют

авто- и радиодетали, шестерни, подшипники и др. Его можно использовать в криогенной технике для работы в среде жидких газов. Дифлон применяется также в виде гибких, прочных плёнок. Поликарбонаты также употребляют для изготовления слоистых пластиков, компаундов, плёнок для изоляции в электрических машинах.

Пентапласт является хлорированным простым полиэфиром, относится к медленно кристаллизующимся полимерам. Он более устойчив к нагреву по сравнению с поливинилхлоридом (отщепления хлористого водорода под действием температуры не происходит). Прочность винил- и пентапласта близки, но последний выдерживает температуру 180 °С и хорошо формуется, нехладотекуч, стоек к истиранию. Пентапласт, являясь веществом полярным, обладает удовлетворительными электроизоляционными свойствами. Кроме того, он водостоек. По химической стойкости занимает промежуточное положение между фторо- и винилпластом. Из пентапласта изготовляют детали точных приборов и насосов, плёнки и защитные покрытия на металлах, трубы, клапаны и ёмкости.

Фенилон содержит фенильные радикалы, соединенные группами NH– и CO–. Это линейный гетероцепной полимер, способный кристаллизоваться, который может длительно работать при 250 – 260 °С ($T_{пл}$ = 430 °С), морозостоек (даже при температуре жидкого азота), имеет повышенную стойкость к радиации и химическую стабильность. По сравнению с капроном фенилон обладает более высоким сопротивлением усталости и износостойкостью. Из него изготовляют детали электрорадиопередач, плёнки, волокна, бумагу (номекс), уплотнительные детали запорных устройств, подшипники, зубчатые колеса.

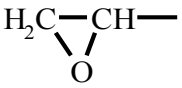
Арилокс-полифениленоксид – простой ароматический полиэфир, аморфен, трудно кристаллизуется, по термической стабильности уступает фенилону. Длительно его можно применять при температуре до 130 – 150 °С; обладает химической стойкостью, низким водопоглощением, имеет хорошие физико-механические характеристики. Из полифениленоксида изготовляют изоляцию на высокочастотных установках, детали оборудования, хирургические инструменты.

Полисульфон – простой ароматический полиэфир, в макромолекулах которого между фениленовыми радикалами имеются звенья $–SO_2–$ (повышают стойкость к нагреву), группы –O–, $–C(CH_3)_2–$ (уменьшают жёсткость). Это аморфный, трудно кристаллизующийся полимер. Материал термически стабилен, химически стоек, по прочностным свойствам близок к полифениленоксиду. Полисульфон

применяют в виде плёнок, литых изделий и покрытий для эксплуатации при температуре от –100 до 175 °С (в инертной атмосфере до 400 °С). Из него производят детали электротехнических изделий, автомобилей, станков, бытовых машин, металлизованных матриц для типографских клише.

Наряду с использованием в энергетике и электротехники полиэфирные смолы находят применение и в других областях промышленности, а именно: строительство – отечественная промышленность выпускает листовые полиэфирные стеклопластики на основе смолы ПН-1, армированной стеклотканью. Такие пластики обладают высокими механическими свойствами, небольшим весом, прозрачностью и значительными эстетическим качествами, используются при изготовлении уличных фонарей, крыш общественных и промышленных зданий, павильонов, навесов, стеновых панелей и перегородок, в т.ч. декоративных, употребляемых для отделки интерьеров. Полиэфирные стеклопластики также применяют для изготовления подоконников, козырьков, карнизов, лестничных ограждений, водосточных желобов, монолитных санузлов, душевых кабин, вентиляционных воздуховодов; судостроение – **с**удостроительные и судоремонтные заводы являются крупнейшими потребителями полиэфирных смол. Корпуса различных судов: теплоходов, яхт, катеров, лодок, катамаранов, а также другие их элементы: иллюминаторы, гребные винты, судовая мебель изготавливаются на основе полиэфирных смол и стеклотканей. Полиэфирные смолы в качестве покрытий также часто применяются и для защиты обшивок деревянных судов, придавая им устойчивость к гниению и древоточцам. Часто полиэфирные смолы также используются для декоративной отделки судов. Наиболее широко применяются смолы ПН-1, ПН-609-21М, НПС-9119 и импортные марки; автомобиле- и вагоностроение – в автомобильной промышленности для изготовления кузовов, бамперов, крыльев, порогов, элементов тьюнинга, обтекателей, дверей, внутренней отделки салона. Существуют автомобильные полиэфирные эмали, шпатлевки и герметики. На основе ПЭС изготовляют стены, полы, двери, крыши, сиденья автобусов и железнодорожных вагонов и даже целые пассажирские и грузовые вагоны; авиация – легкомоторные самолеты и планеры могут полностью изготовляться из полиэфирных стеклопластиков. Благодаря их применению достигается уменьшение веса летательных аппаратов, что позволяет увеличивать полезную нагрузку и дальность полета.

Эпоксидные смолы (ЭС) синтезируют хлорированием глицеринов совместно с двухатомными или многоатомными фенолами в щелочной среде. По своей структуре – это мономеры, олигомеры или полимерные растворы, содержащие не менее двух эпоксидных или глицидиловых групп



, которые расположены на концах и вдоль основной цепи молекулы, либо в кольце алицикла и способные под действием отвердителей образовывать сшитые полимеры. Например, в составе эпоксидной смолы марки ЭД-20 содержится 2-е эпоксидные группы, её строение описывается структурной формулой:

.

Чем выше степень полимеризации эпоксидной смолы, тем больше её вязкость. При высоких значениях степени полимеризации она будет твёрдым веществом. В чистом виде ЭС представляют собой прозрачные термопластичные вязкие низкоплавкие жидкости от светло-жёлтого до винно-красного (у эпоксидированного анилина) цвета, похожие на мед, или темнокоричневая твёрдая масса, напоминающая гудрон, растворяющиеся во многих органических растворителях (ацетоне, толуоле, хлорированные углеводороды и др.), плохорастворяющиеся в спиртах и нерастворяющиеся в воде. Они длительно хранятся, не изменяя свойств. После добавления отвердителей эпоксидные смолы быстро затвердевают, приобретая пространственное строение. Процесс отверждения происходит в результате реакции полимеризации. Отвержденные ЭС являются термореактивными и могут образовывать толстый слой монолитной, водонепроницаемой изоляции. В зависимости от типа отвердителя эпоксидные смолы могут затвердевать при комнатной температуре («холодное отверждение») или в интервале от 80 до 150 °С, а также при атмосферном или повышенном давлении. Для холодного отверждения в качестве отвердителей применяют азотсодержащие вещества, при горячем – ангидриды органических кислот. От выбора отвердителя зависят свойства образующейся твёрдой ЭС. Многие жидкие эпоксидные смолы токсичны и могут вызвать кожные заболевания, при работе с ними необходимо соблюдать правила техники безопасности. Однако в отверждённом состоянии уже не оказывают на организм вредного воздействия. Затвердевшие ЭС обладают сравнительно небольшой усадкой, примерно 0,5 – 2,0 %; высокой адгезией к пластическим массам,

стеклам, фарфору и металлам; нагревостойкостью выше, чем у кремний-органических смол; а стоимостью меньшей, чем у указанных веществ.

Эпоксидные смолы имеют следующие электроизоляционные свойства: удельное электрическое сопротивление равно $10^{12} – 10^{13}$ Ом•м; диэлектрическая проницаемость при 1 МГц колеблется от 20 до 80; тангенс угла диэлектрических потерь в частотном интервале 1 кГц – 1 МГц составляет 3,0 – 4,0; электрическая прочность равна 10 – 30·кВ/м, длительная рабочая температура составляет от 100 до 120 °С. Применяют ЭС в производстве лаков, клеёв, заливочных компаундов, широко используемые в радиоэлектронике, электротехнике и приборостроении. Углеволокно и ЭС образуют углепластик (используется как конструктивный материал в различных областях: от авиастроения до автостроения). Композит на основе смолы применяется в крепёжных болтах ракет класса земля-космос. ЭС с кевларовым волокном – материал для создания бронежилетов. Эпоксидные смолы используют в качестве бытового клея.

Кремнийорганические полимеры с пространственной структурой являются термореактивными и относятся к смолам. Они обладают высокой нагрево- и холодостойкостью (до 250 °С и –60 °С соответственно); низкой гигроскопичностью и химической инертностью; хорошими диэлектрическими свойствами, мало зависящими от температуры: удельное электрическое сопротивление равно $10^{12} – 10^{14}$ Ом•м; диэлектрическая проницаемость при 1 МГц колеблется от 15 до 25; тангенс угла диэлектрических потерь в частотном интервале 1 кГц – 1 МГц составляет 3,5 – 5,0; электрическая прочность равна 10 – 30·кВ/м, длительная рабочая температура – от 180 до 220 °С. Кремнийорганические смолы используют в производстве стеклотекстолитов, слюдяной изоляции, компаундов, лаков, эмалей, резиностеклотканей и др.

В изготовлении полимерных композиционных материалов (ПКМ) употребляют преимущественно поликонденсационные синтетические смолы, кремний- и фторорганические полимеры, реже – эфиры целлюлозы. Концентрация их колеблется в пределах 30 – 60 %. Смолы являются связующим компонентом композитов. Их применяют совместно с наполнителями, отвердителями и др. модифицирующими добавками.

Важным элементом полимерных композиционных материалов является *наполнитель* (порошкообразные, волокнистые и другие вещества как органического, так и неорганического происхождения). После пропитки его связующим получают полуфабрикат, который спрессовывается в монолитную массу. Наполнители, обладая

способностью прочно сцепляться со связующим, придают материалам необходимые качества, в частности, повышают механические свойства (древесная мука и асбест), теплопроводность (молотые мрамор и кварц), диэлектрические свойства (молотая слюда и кварц), нагревостойкость (асбест и стекловолокно), снижают усадку при прессовании и другие. Обычно полимерные композиты содержат от 40 до 70 % наполнителей. Последние бывают порошкообразными (кварцевая мука, тальк, сажа, слюда и графит), волокнистыми (асбест, хлопчатобумажные, стеклянные и древесные волокна) и слоистыми (бумага, хлопчатобумажная ткань, стеклоткань и древесный шпон).

Исходная композиция также может содержать *отвердители* (амины) или катализаторы (перекисные соединения) процесса отверждения термореактивных связующих, *ингибиторы*, предохраняющие полуфабрикаты от их самопроизвольного отверждения. Отвердители вносят в термореактивные полимеры в небольших дозах, составляющих несколько процентов массы, в ходе их химического взаимодействия. В результате в полимере образуется пространственная молекулярная сетка, в которую встраиваются молекулы отвердителя. Данную функцию могут выполнять сера, органические перекиси и др. В зависимости от природы связующего или наполнителя переход отформованной массы в твёрдое состояние совершается при дальнейшем её нагреве или при последующем охлаждении.

Свойства полимерных композитов зависят от состава отдельных компонентов, их сочетания и количественного соотношения, что позволяет изменять характеристики материалов в достаточно широких пределах. ПМК обладают ценными физико-механическими свойствами. Так их плотность зависит от пористости и концентрации введенного наполнителя и составляет у пористых материалов от 20 до 50 кг/м^3, а у плотных лежит в интервале 1 800 – 2 200 кг/м^3. Прочность изменяется в широких пределах. Например, предел прочности стекловолокнистых изделий при сжатии – 400 МПа, при растяжении – 450 МПа и при изгибе – 700 МПа, что немногим меньше таких характеристик стали марки Ст5. Особенностями полимерных композитов также являются малая плотность (1 – 2 г/см^3); низкая теплопроводность [0,1 – 0,3 Вт/(м•К)], значительное тепловое расширение, в 10 – 30 раз больше, чем у сталей; хорошие электроизоляционные, фрикционные и антифрикционные свойства, высокие химическая стойкость и технологичность. Поэтому изделия из них достаточно лёгкие. Они требуют меньшего ухода при эксплуатации, имеют хороший внешний вид. Их обработка и отделка менее трудо- и энергоёмки.

Они также являются хорошими тепло-, гидро- и электроизоляторами. Однако, где требуется сочетание стойкости в условиях высоких термических и механических нагрузок, применение ПМК менее эффективно, чем металлов. Они уступают последним по электро- и магнитопроводимости. Для эффективной эксплуатации изделий из полимерных композитов требуется, чтобы они работали при строго определённых температурах, силовых и временных характеристиках нагрузок. Недостатками ПМК являются невысокая теплостойкость, низкие модуль упругости и ударная вязкость по сравнению с металлами и сплавами, а для некоторых материалов склонность к старению.

В машино- и приборостроении полимерные композиты широко применяются как конструкционные материалы для деталей машин и приборов, а также в качестве электро-, тепло- и гидроизоляционных. Оптимальный выбор материалов для конструкций требует знания изменения их параметров при обработке и эксплуатации (технологические и эксплуатационные свойства).

По виду наполнителя полимерные композиты делят на *порошковые* (карболиты); *волокнистые* (волокниты); *слоистые и газонаполненные*. Древесная мука, графит и тальк – это карболиты. Волокнитами являются очесы хлопка, льна, стеклянного волокна и асбеста. Листы бумаги, хлопчатобумажные, стеклянные, асбестовые ткани, древесный шпон относятся к слоистым. В виде газообразных наполнителях чаще всего применяют воздух.

Свойства *порошковых полимерных композитов* характеризуются изотропностью, невысокой механической прочностью и ударной вязкостью, удовлетворительными электроизоляционными показателями. Минеральные наполнители придают композиции водо- и химостойкость, повышенные электроизоляционные свойства, устойчивость к тропическому климату. Полимерные композиционные материалы применяют для электроизоляционных и несиловых конструкционных деталей.

Волокниты представляют собой композиции из волокнистого наполнителя, например, в виде очесов хлопка, пропитанного фенолоформальдегидным связующим. В качестве наполнителей применяются волокна природного, искусственного и синтетического происхождения на основе углеводородов, оксидов, карбидов, нитридов, боридов и других. Они имеют повышенную теплостойкость (рабочая температура от 100 до 300 °С), прочность и ударную вязкость. Данные композиты обладают высоким электросопротивлением и низкой электропроводностью. Они чаще всего применяются в производстве электро-, тепло-, радиационно-

и гидроизоляционных материалов, а также для деталей общего технического назначения, работающих на изгиб и кручение (рукоятки, стойки, фланцы, направляющие втулки, шкивы, маховики и т.д.).

Стекловолокниты – это композиция, состоящая из синтетической смолы, являющейся связующим, и стекловолокнистого наполнителя. В качестве наполнителя применяют непрерывное или короткое стекловолокно. Его прочность резко возрастает с уменьшением диаметра нити (вследствие влияния неоднородностей и трещин, возникающих в толстых сечениях). Свойства стекловолокна зависят от содержания в его составе щелочи; лучшие показатели у бесщелочных стекол алюмоборосиликатного состава. Стекловолокниты могут работать при температурах от –60 до 200 °С, а также в тропических условиях, выдерживать большие инерционные перегрузки. Ионизирующие излучения мало влияют на их механические и электрические свойства. Представителями такого материала являются марки АГ-4В, а также ДСВ (дозирующиеся), которые применяют для изготовления силовых электротехнических деталей, изделий машиностроения, (золотники, уплотнения насосов и т.д.).

Гетинаксы – это слоистый листовой материал. Они получаются на основе модифицированных фенольных, анилиноформальдегидных и карбамидных смол и различных сортов бумаги. По назначению их подразделяют на электротехнические и декоративные. Гетинаксы можно применять при температуре от –60 до 120 – 140 °С. Они устойчивы к действию химикатов, растворителей, пищевых продуктов, анизотропны. Гетинаксы имеют низкую дугостойкость. После искрового разряда на поверхности материала остаётся науглероженный слой с большой проводимостью. Влагостойкость вдоль слоёв значительно ниже, чем поперёк. Гетинакс растворяется в кислотах и щелочах, устойчив к действию минеральных масел и жиров. Изделия из такого материала изготавливают механической обработкой, штамповкой и вытяжкой. Детали из листов толщиной более 1,5 мм штампуют с нагреванием до 120 – 130 °С, а вытягивают при 150 – 180 °С. Для повышения влагостойкости изделия пропитывают спиртовым раствором бакелитовой смолы, с последующей сушкой. Электрические свойства гетинаксов поперек и вдоль слоев неодинаковы. Электрическая прочность вдоль слоёв в 5 – 8 раз, а удельное электросопротивление в 50 – 100 раз меньше, чем поперёк. Так для гетинакса удельное электрическое сопротивление равно 10^9 Ом•м; диэлектрическая проницаемость при 1 Гц составляет около 5; электрическая прочность равна $20 \cdot 10^3$ кВ/м. Производят гетинаксы в виде

листов и плит, толщина которых от 0,4 до 50,0 мм, а также трубок и цилиндров, из которых изготавливают каркасы катушек и изоляционные трубки диаметром 10 – 80 мм с толщиной стенок 1,5 – 5,0 мм. Гетинаксы также употребляют в качестве оснований для печатных плат. Фольгированный гетинакс представляет собой материал, облицованный с одной или двух сторон медной фольгой (ГФ). Выпускается в виде листов марок ГФ-1-35, ГФ-2-50 и др. Буквы ГФ означают гетинакс фольгированный, первая цифра обозначает толщину листа в миллиметрах, а второе число указывает толщину фольги в миллиметрах. ГФ штампуется, хорошо обрабатывается механически. Из него изготавливают печатные платы радиоэлектронной аппаратуры широкого применения в диапазоне частот до 10^6 Гц.

Текстолит – это слоистый материал, полученный методом горячего прессования наполнителя – хлопчатобумажных тканей, пропитанных связующим – фенолформальдегидной смолой. Среди слоистых пластиков он обладает наибольшей способностью поглощать вибрационные нагрузки, хорошо сопротивляться раскалыванию. В зависимости от назначения текстолиты делят на электротехнические, конструкционные (ЛТК, ПТ, ПТМ), графитированные, гибкие и прокладочные. Наибольшее применение имеют электротехнические и конструкционные. Текстолит выпускается в виде листов и плит. Листы обоих видов имеют толщину 0,5 – 8,0 мм. Для конструкционных плит она колеблется от 8 до 70 мм, а электротехнических лежит в интервале от 0,5 до 50,0 мм. Данные типы текстолитов употребляют в диапазоне от –60 до +150 °С и от –60 до +105 °С соответственно. Например, тесктолит марки ЛТ-1 имеет следующие электрические свойства: удельное электрическое сопротивление равно 10^{10} Ом•м; тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 1 Гц составляет 0,003; электрическая прочность равна $25•10^3$ кВ/м. Листовой текстолит применяют как конструкционно-изоляционный материал в производстве деталей, подвергающихся ударным нагрузкам, истиранию (переключатели), не требующих высоких электроизоляционных свойств (панели, каркасы, щиты, крепежные планки), а также в качестве оснований для печатных плат.

Стеклотекстолит является слоистым материалом, состоящим из прессованной стеклоткани, пропитанной термореактивными смолами. Его производят в виде листов и плит. На фенолоформальдегидном связующем получен стеклотекстолит типа КАСТ. Он недостаточно вибропрочен, но очень теплостоек до 200 °С и имеет высокие электроизоляционные свойства, влагостойкость и механические

параметры. В промышленности также производится фольгированный стеклотекстолит. Он выпускается нескольких марок, например, СФ-1-35 или СФ-1-Н-50. Буквы СФ указывают стеклотекстолит фольгированный, первая цифра обозначает толщину листа в миллиметрах, Н – нагревостойкость, а второе число указывает толщину фольги в миллиметрах. Фольгированный стеклотекстолит обладает следующими электрическим свойствами: удельное электрическое сопротивление равно $5 \cdot 10^{11}$ Ом•м; диэлектрическая проницаемость при частоте 1 МГц составляет 6; тангенс угла диэлектрических потерь равен 0,022; температурный интервал составляет от –60 до +120 °С. Стеклотекстолит марки СТЭФ-111 имеет следующие электрические свойства: удельное электрическое сопротивление равно 10^{11} Ом•м; тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 50 Гц составляет 0,03; электрическая прочность равна $20 \cdot 10^3$ кВ/м. Данные материалы можно использовать до 185 °С. Стеклотекстолиты применяют в производстве печатных плат радиоэлектронной аппаратуры, эксплуатируемой на частотах до 10^{10} Гц.

Газонаполненные полимерные композиты представляют собой гетерогенные дисперсные системы, состоящие из твердой и газообразной фаз. Структура таких ПМК образована твёрдым, реже эластичным полимерным связующим, которое создаёт стенки элементарных ячеек или пор с распределённой в них газовой фазой – наполнителем. Данное строение полимерных композитов обусловливает некоторую общность их свойств, а именно – чрезвычайно малую массу и высокие теплозвукоизоляционные характеристики. В зависимости от физической структуры газонаполненные ПМК делят на пено-, поро- и сотопласты.

Пенопласты – это материалы с ячеистой структурой, в которых газообразные наполнители изолированы друг от друга и от окружающей среды тонкими слоями полимерного связующего. Объёмная масса пенопластов колеблется от 20 до 300 кг/м^3. Замкнутоячеистая структура обеспечивает хорошую плавучесть и высокие теплоизоляционные свойства. Коэффициент теплопроводности низкий от 0,003 до 0,007 Вт/(м•К). Прочность невысока и зависит от плотности материала. Для термопластичных пенопластов наиболее опасны температуры, близкие к параметрам текучести, когда значительно снижается прочность материала и избыточное давление газа внутри ячеек может разрушить пенопласт. Для получения эластичных материалов вводят пластификаторы.

Наиболее распространенными термопластичными пенопластами являются пенополистирол и пенополивинилхлорид, которые могут использоваться при температурах ±60 °С, пенополистирол радиопрозрачен.

Термореактивные на основе фенолоформальдегидной смолы и фенолокаучуковые пенопласты работают до температуры 120 – 160 °С. Введением в их состав алюминиевой пудры (ФК-20-А-20) удается повысить рабочую температуру до 200 – 250 °С. Термостоек и термостабилен материал К-40 на кремнийорганическом связующем, который кратковременно выдерживает 300 °С. Самовспенивающимися являются пенополиуретаны и пенополиэпоксиды, отличающиеся химической стойкостью, высокими электроизоляционными свойствами, низким водопоглощением. Их используют для заливки деталей электронной аппаратуры. Пенопласт, являясь лёгким заполнителем, повышает удельную прочность, вибростойкость, жёсткость силовых элементов конструкций. Он употребляется в авиастроении, судостроении, на железнодорожном транспорте и т.д.

Сотопласты изготовляют из тонких листовых материалов, которым придаётся вначале вид гофра, а затем его листы склеивают в виде пчелиных сот. Материалом для таких пластиков служат различные ткани, которые пропитываются всевозможными связующими (фенолоформальдегидным, полиимидным и др.). Сотопласты используют как лёгкие заполнители в трёхслойных панелях, состоящих из их слоев и приклеенной к ним несущей обшивки. Такая конструкция обеспечивает высокую жёсткость и предохраняет от потери устойчивости. Для сотопластов характерны достаточно высокие электро- и теплоизоляционные свойства и радиопрозрачность. Данные композиты применяют в виде заполнителей многослойных панелей в авиа- и судостроении для несущих конструкций; при создании наружной теплозащиты и теплоизоляции космических кораблей; в антенных обтекателях самолетов и др. Сотопласты из полиэтилентерефталатной плёнки находят применение для теплоизоляции сосудов в криогенной технике.

3.2.3.2.5. Лаки, эмали и клеи

Лаки – это коллоидные растворы плёнкообразующих веществ в соответствующих летучих растворителях. Основными их составляющими являются: плёнкообразующие вещества, способные давать плёнку (растительные высыхающие масла, смолы, битумы, эфиры целлюлозы, полиэфирные и кремнийорганические соединения); растворители (бензол, толуол, спирт, сероуглерод, ацетон и др.); пластификаторы, придающие пластичность (касторовое масло); сиккативы – твёрдые или жидкие, которые вводятся для ускорения высыхания; красители; разжижжители,

добавляемые для получения консистенции в соответствии с требованиями технических условий (лаковый керосин, бензин, скипидар).

При сушке лака растворитель улетучивается, а плёнкообразователь в результате химических реакций переходит в твёрдое состояние, образуя плёнку. По режиму процесса их делят на лаки холодной и горячей сушки. Первые хорошо высыхают при 20 – 25 °С. Вторые приобретают оптимальные свойства при 70 °С и выше. Они, как правило, обладают более высокими электрическими и механическими свойствами. Для сушки лаков, основу которых составляют термореактивные смолы, следует проводить нагревание. Лаковые композиции с термопластичным началом хорошо высыхают при комнатной температуре. Если в состав лака входит такой растворитель, как керосин, то необходима сушка при высокой температуре независимо от вида основы. Для лаковых материалов с легкоиспаряющимися растворителями выбор способа сушки определяется плёнкообразующим началом.

По назначению электроизоляционные лаки делят на *пропиточные, покрывные и клеящие.* Один и тот же лак может использоваться в качестве каждого из указанных.

Пропиточные лаки служат для пропитки пористой и волокнистой изоляции. Они бывают холодного и горячего отверждения. Лаки должны иметь необходимые изоляционные свойства, хорошие пропитывающую и цементирующую способность, быстро отвердевать и нормально функционировать в диапазоне рабочих температур. В процессе пропитки воздух вытесняется из пор и заполняется лаком, который после высыхания имеет более высокие электрическую прочность и теплопроводность, чем воздух. После пропитки у изоляции повышается пробивное напряжение; увеличивается теплопроводность, что важно для отвода теплопотерь; уменьшается гигроскопичность; улучшаются механические свойства. Неорганическая изоляция в меньшей мере подвергается окисляющему влиянию воздуха, что повышает её нагревостойкость. К пропиточным лакам относят кремнийорганические, битумно-масляные, масляно-алкидные и другие.

Кремнийорганические лаки являются растворами кремнийорганических полимеров в органических растворителях, устойчивы к атмосферным воздействиям, перепадам температур, солнечной радиации. Наибольшее применение нашли лаки марок КО-916, КО-917, КО-919Т, КО-964 и КО-990. Они обладают отличными электроизоляционными свойствами: удельное электрическое сопротивление составляет 10^{11} – 10^{13} Ом•м; электрическая прочность равна (50·– 75)•10^{3} кВ/м.

Термоэластичность при температуре не менее 150 °С составляет от 30 до 200 часов.

Кремнийорганические лаки применяют для пропитки стеклянной обмотки проводов, кабелей, изготовления стеклотекстолита, изоляции электрических машин. Например, изоляция электродвигателя врубовой машины кремнийорганическими лаками увеличивает срок эксплуатации машины в условиях шахты в среднем в 6 раз.

Битумно-масляные лаки состоят из смеси черных и масляных.

В состав чёрных лаков входят битумы, которые определяют цвет жидкости и плёнки. Битумы бывают природные (ископаемые), называемые асфальтами, и искусственные (нефтяные), представляющие собой тяжёлые продукты перегонки нефти. Чёрные лаки дешевле масляных, образуют менее гигроскопичные плёнки, но они менее эластичны и более подвержены действию растворителей, а при нагревании склонны к размягчению. Поэтому в качестве электроизоляционных используют чёрные битумно-масляные лаки.

Растворителями для них служат ароматические углеводороды (бензол, толуол и др.), а также скипидар. Однако они очень вредны для организма человека, особенно бензол, поэтому их чаще всего используют в смеси с бензином. Наиболее широко применяемыми битумно-масляными являются марки БТ-99, БТ-987 и БТ-988. В процессе производства режим сушки может быть как горячим, так и холодным в зависимости от марки. Так лак БТ-99 отверждается холодной сушкой, а остальные из приведенных горячей. Термоэластичность лаков при температуре не менее 150 °С составляет от 5 до 10 часов. Они имеют хорошие диэлектрические свойства: удельное электрическое сопротивление составляет 10^{12} – 10^{13} Ом•м; электрическая прочность равна (55·– 60)•10^{3} кВ/м. Битумно-масляные лаки применяют для изготовления лакотканей.

Масляно-алкидные лаковые композиции получают взаимодействием многоосновных карбоновых кислот с многоатомными спиртами. Наиболее широко используются лаки ГФ-95, ГФ-957, ГФ-985 и МЛ-92. Режим сушки как горячий, так и холодный в зависимости от марки. ГФ-957 отверждается холодной сушкой, а остальные горячей. Термоэластичность лаков при температуре не менее 150 °С составляет от 20 до 50 часов. Они имеют хорошие диэлектрические свойства: удельное электрическое сопротивление составляет 10^{12} – 10^{13} Ом•м; электрическая прочность равна (30·– 70)•10^{3} кВ/м. Масляно-алкидные лаки применяют как пропиточные, покровные и клеящие.

Покрывные лаки служат для защиты изделий от воздействия атмосферной влаги и паров агрессивных веществ. К ним предъявляются следующие требования: высокие электроизоляционные свойства (электрическая прочность должна быть больше напряженности поля, возникающей при электрическом пробое; удельное объемное сопротивление в рабочем диапазоне температур должно быть не менее 10^{11} Ом·м); повышенная теплостойкость и радиационная устойчивость; они не должны вызывать дополнительных механических напряжений вследствие разности коэффициентов линейного расширения и усадке при сушке и полимеризации; высокие гидрофобность и плотность, защищающие поверхность от проникновения воды и других веществ; хорошая адгезия к покрываемым поверхностям; для оптоэлектронных устройств должны обладать такими оптическими свойствами, как прозрачность в рабочей области спектра и повышенный показатель преломления, которые не должны ухудшаться под воздействием различных климатических факторов; процесс нанесения защитного покрытия не должен влиять на электрические характеристики прибора и ухудшать его надёжность; должны улучшать внешний вид и препятствовать загрязнению поверхностей.

К покрывным лакам относят кремнийорганические, на поливинилацетатной и полиуретановой основе, масляные, полиамидный, полиимидный и целлюлозные.

Кремнийорганические используют для изготовления нагревостойких обмоточных проводов со стекловолокнистой изоляцией; для защиты p-n-переходов, печатных плат, изоляционных деталей из гетинакса, стеклотекстолита; для прозрачных теплостойких покрытий полупроводниковой техники.

Лаковые композиты из *поливинилацетата и полиуретанов* применяют для изготовления медных эмалированных проводов.

Масляные производят на основе высыхающих масел, которые в результате сложного химического процесса, связанного с поглощением ими некоторого количества атмосферного кислорода, а также воздействия освещения и нагревания образуют твердую, блестящую, прочно сцепленную с подложкой плёнку. Наиболее распространенными высыхающими маслами являются льняное и тунговое. Для ускорения процесса высыхания в композицию вводят сиккативы (соединения свинца, кальция, кобальта и др.). Их используют для изготовления обмоточных проводов.

Полиамидный лак применяют для повышения нагревостойкости изоляции обмоточных проводов, работающих при 200 – 220 °С.

Полиимидные лаковые композиции используют для межслойной изоляции тонких плёнок в гибридно-пленочных интегральных схемах и изготовления фольгированных диэлектриков.

Целлюлозные композиционные лаковые материалы – это растворы термопластичных эфиров целлюлозы, которые в большинстве случаев сохнут при комнатной температуре. Наибольшее распространение получили нитроцеллюлозные (нитролаки), которые обладают высокой механической прочностью; хорошей устойчивостью к воздействию воздуха, влаги, масел; хорошим блеском. Однако они имеют плохую адгезию к металлам, поэтому при нанесении их на металлические поверхности используют подслой из «грунтового» покрытия, который хорошо скрепляется с металлом, но менее стоек к действию воздуха, света и влаги. Нитролак применяют также для пропитки хлопчатобумажных оплеток проводов.

Эмали представляют собой разновидность покрывных лаков, в состав которых вводится неорганический наполнитель, называемый пигментом. Они повышают твёрдость, теплопроводность, влагостойкость покрытий и придают им соответствующий цвет. В качестве наполнителей используют железный сурик, оксиды цинка, титана и др.

Эмалевые композиты на эпоксидных лаках обладают хорошей адгезией и нагревостойкостью до 150 °С. Кремнийорганические лакоэмали выдерживают нагрев до 180 – 200 °С. Эмалевые композиционные материалы используют в основном в качестве защитных покрытий поверхностей различных деталей и элементов радиоэлектроники и для декоративной отделки корпусов электрорадиотехнических приборов.

Лаки и эмали маркируют буквенно-цифровыми обозначениями. Буква обозначает химическую основу главного компонента лака, первая цифра указывает назначение лака, а последующие – его порядковый номер в соответствующей группе. Например, обозначение лака ПЭ-993 расшифровывается так: ПЭ – полиэфирный, 9 – электроизоляционный, 93 – порядковый номер в группе полиэфирных лаков.

Нанесение жидких лаков, компаундов и эмалей с последующим их отверждением является одним из первых методов защиты поверхности и относится к наиболее простым и широко распространённым способам при сборке изделий электронной техники.

К защитным лакокрасочным покрытиям предъявляются следующие требования: большое удельное электрическое сопротивление; малая химическая активность; хорошая сцепляемость с поверхностями изделий;

высокая механическая прочность; способность сохранять свои свойства в широком интервале температур от –60 до +150°С; не содержать активных компонентов; не слишком большое время сушки и полимеризации; время жизни и хранения, удобные для производства. Каждое покрытие имеет достоинства и недостатки. Нет такого материала, который удовлетворял бы всем требованиям, предъявляемым к защитным покрытиям. Поэтому выбор покрытия определяется конкретными параметрами прибора и условиями его эксплуатации.

Лакокрасочные покрытия классифицируют по покрываемому материалу, по внешнему виду поверхности (класс) и условиям эксплуатации (группа).

Для окраски используют декоративно-покрывные лаки, образующие гладкие поверхности: перхлорвиниловые, глифталевые, нитроцеллюлозные и другие, узорно-декоративные: кристаллический лак «Мороз», муар-лак и молотковую эмаль, которая обладает значительной прочностью и имеет красивый вид (как бы следы чеканки молотком).

По внешнему виду покрытия делят на глянцевые, полуглянцевые и матовые.

Группа покрытия выбирается по условиям эксплуатации: атмосферо-, химо- и маслостойкие. Технологический процесс получения лакокрасочных покрытий состоит из следующих операций: подготовка поверхности под покрытие, грунтовка, шпатлевка, нанесение основного слоя лака или краски и сушка.

Подготовка поверхности под покрытие заключается в очистке её от продуктов коррозии и загрязнений (химическим или механическим способом) и тщательном обезжиривании.

Грунтовка состоит в нанесении слоя грунта толщиной примерно 20 мкм, который способствует адгезии между металлом и последующими пластами лакокрасочного покрытия. В качестве грунта используют лаковые и масляные (свинцовый и железный сурик на олифе) покрытия. Грунтование осуществляют распылением, окунанием образца в грунт или с помощью кисти.

Шпатлевка служит для выравнивания загрунтованной поверхности. Её наносят с помощью шпателя или краскораспылителя. При использовании краскораспылителя шпатлевку разбавляют растворителем. По окончании операции поверхность сушат и шлифуют мелкой абразивной шкуркой.

Нанесение лакокрасочных покрытий выполняют с помощью кисти, окунанием деталей, распылением или шприцем при защите полупроводниковых кристаллов с p-n-переходами. Окрашивание кистью является

малопроизводительным процессом и применяется для медленно сохнущих лаков. Окунание применяется для деталей, которые имеют удобную для стекания краски форму. При этом способе получают неравномерную по толщине плёнку при большом расходе материала. При распылении производительность процесса увеличивается в 7 – 12 раз и повышается качество поверхности. Недостатком в данном случае является большой расход материала и потребность в специальном оборудовании. Сушка представляет заключительный этап и может проводиться на воздухе при комнатной температуре или в сушильных шкафах.

При простоте получения лакокрасочные покрытия обладают следующими недостатками: длительность цикла отверждения; невоспроизводимость результатов в зависимости от партии лака; слабая прочность части материалов при циклических изменениях температуры; малая влагостойкость; растрескивание и отслаивание при низких температурах; создание в приповерхностном слое полупроводникового кристалла значительных механических напряжений, которые оказывают сильное влияние на стабильность электрических параметров готовых приборов. Лакокрасочные покрытия используют для защиты металлических деталей: каркасов приборов и устройств, кожухов, рам, пластин, крепёжных деталей, а также поверхностей полупроводниковых кристаллов с p-n-переходами.

Клеящие лаки применяют для склеивания между собой твёрдых материалов (фольгированных диэлектриков, листов пакетов трансформаторов, пластинок расщеплённой слюды и др.). Общими требованиями, предъявляемыми к такому материалу, являются высокие клеящая способность, адгезия к склеиваемым материалам и технологичность, хорошие электрические и механические свойства.

К клеящим лакам относят карбонильный, полиуретановые и эпоксидные композиты на основе фенолформальдегидной смолы и глифталевый лак.

Карбонильный клей – вязкая жидкость желтоватого цвета, в которую перед применением вводят катализатор (перекись бензола), после чего он может храниться 4 – 6 ч. Клей обладает относительно высокой механической прочностью; стоек к воздействию масел, керосина, бензина; однако недостаточно водоустойчив. Его используют для склеивания керамических материалов.

Полиуретановые клеи отличаются высокой влагостойкостью и используются для склеивания пластмасс, стёкол, керамики, тканей, резин и металлов. Их применяют до 150 °С.

Эпоксидные клеящиеся материалы холодного и горячего (при 200 °С) отверждения используют для выравнивания коэффициентов линейного расширения клея и соответствующего изделия. Для этого в эпоксидную смолу вводят наполнители (фарфоровую муку, молотый кварц, цемент, оксид алюминия и др.). Полученные продукты обладают высокой адгезией, дают прочный шов и применяются для склеивания пластмасс, стёкол, керамики и др.

Клеи БФ представляют собой прозрачные или мутные жидкости от жёлтого до красно-бурого цвета, которые получают смешиванием фенолформальдегидной и поливинилбутиральной смол. Они имеет высокую клеящую способность по отношению к различным материалам, прочность клеевого соединения колеблется от $2 \cdot 10^6$ до $3{,}5 \cdot 10^7$ Н/м^2, нагревостойкость равна 180 °С. Клеи марок БФ используют для проклейки полупроводниковых слитков, пластин и кристаллов.

Глифталевый лак – это синтетическая алкидная смола, модифицированная канифолью и растительным маслом. Представляет собой прозрачную жидкость. Она обладает высокой клеящей способностью и прочностью плёнок, слоёв и шва, температура размягчения достигает 100 – 110 °С. Применяется для приклеивания пластин и кристаллов полупроводниковых материалов на подложки.

3.2.3.2.6. Компаунды

Компаунды – это изоляционные материалы на основе асфальтовых или парафинистых углеводородов и масел. По своему фазовому состоянию компаундные композиты представляют собой механические смеси компонентов, не содержащие растворителей.

По сравнению с лаками они обеспечивают лучшую влагостойкость и влагонепроницаемость изоляции, так как при охлаждении после пропитки полностью затвердевают без следов испаряющегося растворителя. Их применение приводит к повышению мощности аппарата за счёт лучших условий отвода тепла.

В жидкие компаунды перед использованием вводят отвердитель, в результате чего они постепенно затвердевают, превращаясь в монолитный твёрдый диэлектрик. Свойства такого материала зависят не только от исходной смолы, но и от рода отвердителя. Обычно они обладают высоким коэффициентом термического расширения. При изоляции таким компаундом металлических деталей возникают большие внутренние напряжения, приводящие к растрескиванию защитного слоя. Для устранения внутренних напряжений в композицию

вводят наполнитель (кварц, фарфоровую муку), который уменьшает усадку (склонности к растрескиванию) и улучшает теплопроводность (нагревостойкость) и механическую прочность основы. Однако залитые такой композицией детали в большинстве случаев не ремонтопригодны и даже при небольших их повреждениях требуется замена. Твёрдые компаунды предварительно нагревают при соответствующей температуре для получения массы с определенной вязкостью.

По назначению компаундные материалы подразделяют на пропиточные и заливочные.

Пропиточные, как и аналогичные лаки, служат для пропитки пористых и волокнистых материалов. Процесс может производиться при нормальных условиях, под давлением или в вакууме. Пропитку при атмосферном давлении (н.у.) осуществляют в тех случаях, когда пропиточный состав имеет небольшую вязкость. Повышенное давление применяют при использовании вязких пропиточных компаундов с наполнителями. Изделие при этом подвергают вакуумной сушке для удаления воздуха и паров воды, а затем в том же резервуаре (для исключения проникновения воздуха в поры вакуумированной детали) пропитывают компаундом под давлением. Для создания избыточного давления используют нейтральный газ (азот, аргон и др.), так как атмосферный воздух вызывает повышение кислотности пропиточных компаундов. Этот способ обеспечивает проникновение пропиточного состава в глубокие и узкие поры. Пропитка в вакууме осуществляется одновременно с сушкой в специальных установках.

Заливочные компаунды служат для заполнения сравнительно больших полостей и промежутков в различных деталях, узлах и блоках, а также для нанесения сравнительно толстых покрытий на них. Для заливки изделие помещают в соответствующие формы и заполняют компаундом так, чтобы он полностью окружал деталь. По окончании процесса отверждения изложница удаляется. При этом образуется гладкая однородная поверхность, повторяющая таковую формы. На пористую перегородку в специальной загрузочной камере помещают измельченный в тонкий порошок пласт компаунда. С помощью сжатого воздуха и вибрации в камере образуется суспензия порошка в воздухе, внешне напоминающая кипящую жидкость (псевдоожижженный слой). Порошок оседает на поверхность помещенных в камеру на короткое время нагретых изделий и, оплавляясь, прилипает к ним. Деталь с нанесенным слоем порошка выдерживают при определенной температуре в течение нескольких часов для оплавления и полимеризации компаунда.

Наибольшее распространение получили синтетические компаунды – эпоксидные, кремнийорганические, полиэфирные.

Эпоксидные компаунды представляют собой модификации эпоксидных смол с отвердителями, пластификаторами и наполнителями. Они обладают хорошей адгезией к металлам, керамике, пластмассам и волокнистой изоляции; повышенной механической прочностью; малой объёмной усадкой (0,5 – 2,5 %); могут переходить из жидкого в твёрдое состояние при 120 – 140 °С (в зависимости от отвердителя). «Срок жизни», т.е. время, в течение которого приготовленная жидкая масса сохраняет текучесть, достигает у некоторых компаундов до 4 ч. Морозостоек до –50 ÷ –60 °С. Применяют в качестве заливочных составов, например компаунды марок УП-5-199 (удельное электрическое сопротивление равно 10^{10} Ом•м), при изготовлении трансформаторов, работающих в тяжёлых условиях, блоков сопротивлений вместо громоздких фарфоровых и металлических деталей, в производстве полупроводниковых приборов и интегральных схем для герметизации кристаллов. Как пропиточные компаунды используют эпоксидные композиции марок Д-1, ЭПК-4, ЭКА, ЭПСК, ПК-11. Они имеют хорошие диэлектрические свойства: удельное электрическое сопротивление равно $10^{12} – 10^{13}$ Ом•м; тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 50 Гц составляет 0,006 – 0,25; электрическая прочность равна $(20 – 30)•10^3$ кВ/м. Их применяют для пропитки обмоток электрических машин, трансформаторов, стержневых обмоток турбо- и гидрогенераторов. Плиточно-заливочными являются компаунды марки УП-5-162. Диэлектрические свойства: удельное электрическое сопротивление равно 10^{14} Ом•м; тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 1 МГц составляет 0,014; электрическая прочность равна $30•10^3$ кВ/м. Их применяют для пропитки обмоток электрических машин, заливки катушек и блоков аппаратов, склейки и герметизации радиодеталей и узлов, заливки пустот, трещин и пор, для изготовления литой изоляции трансформаторов тока.

Кремнийорганические компаунды – вязкие жидкости, которые после горячей полимеризации превращаются в упругие твёрдые вещества. Они имеют высокие механические и диэлектрические свойства; например, пропиточные компаунды марок К-43 и К-67: удельное электрическое сопротивление равно $10^{12} – 10^{13}$ Ом•м; тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 50 Гц составляет 0,003 – 0,006; электрическая прочность равна $(20 – 50)•10^3$ кВ/м; малую вязкость, высокую пропитывающую способность, нагревостойкость равна 350 °С,

холодостойкость –60 °С, имеют значительную объемную усадку 2,3 – 8,0 %. Их используют для герметизации полупроводниковых приборов и интегральных схем методом трансферного прессования и заливки в формы.

Полиэфирные компаунды изготавливают на основе ненасыщенных полиэфиров в сочетании со стиролом, метилметакрилатом и другими мономерами. В качестве катализаторов отверждения используют органические перекиси. При отверждении нагревание не требуется. Полиэфирные компаунды не размягчяются. Наибольшее применение нашли компаунды марки КП-18. Данные компаунды подвержены значительной усадке (до 6 %), имеют хорошие диэлектрические свойства: удельное электрическое сопротивление равно 10^{12} Ом•м; тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 1 000 Гц составляет 0,02 – 0,03; электрическая прочность равна (28 – 33)•10^3 кВ/м, холодостойкость до –50 °С. Они употребляются для герметизации оптоэлектронных приборов и интегральных схем.

Нашли применение смешанные эпоксидно-полиэфирные компаунды марок К-115 и К-168. Композиции образуются как при холодном, так и при горячем отверждении. Компаунды размягчяются при 120 °С, обладают морозостойкостью до –60 °С, имеют хорошие диэлектрические свойства: удельное электрическое сопротивление равно 10^{10} – 10^{12} Ом•м; тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 50 Гц составляет 0,06 – 0,09; электрическая прочность равна (20 – 30)•10^3 кВ/м, не очень большой процент объемной усадки до 0,5 – 1,5 %. Эпоксидно-полиэфирные композиции являются плиточно-заливочными и используются как и компаунды марки УП-5-162.

3.2.3.2.7. Флюсы

Флюсы являются вспомогательными материалами для получения качественной и надежной пайки. Они должны: хорошо смачивать поверхности металла и улучшать растекаемость припоя; растворять и удалять окислы и загрязнения с поверхности соединяемых деталей; защищать в процессе пайки поверхность металла и расплавленный припой от окисления, образуя жидкую или газообразную зону; снижать поверхностное натяжение расплавленного припоя для улучшения смачивания им основного металла; иметь рабочую температуру на 50 – 100°С ниже $T_{плав}$ припоя; не вызывать коррозию; не изменять своего состава при температуре пайки; легко удаляться с поверхности после окончания процесса.

По действию на соединяемые поверхности флюсы подразделяют на активные (кислотные), бескислотные, активированные и антикоррозионные.

Активные (кислотные) флюсы интенсивно растворяют оксидные плёнки на поверхностях соединяемых деталей, обеспечивая хорошую адгезию и механическую прочность пайки. Поскольку их основу составляют химически активные вещества (соляная кислота, хлористые и фтористые соединения металлов), то остатки флюса после пайки вызывают интенсивную коррозию спая и основного металла. Поэтому материалы данного типа применяют только в случае, когда возможно полное их удаление и тщательная промывка. При монтажной пайке радиоэлектронной аппаратуры использование таких материалов исключено.

Бескислотными флюсами служат чистая канифоль или с добавлением неактивных компонентов (спиртов, глицерина). Их остатки не вызывают коррозии места пайки и не изменяют электрическое сопротивление изоляции (например, флюсы КС, ФПП).

Активированные флюсы приготовляют на основе канифоли с добавкой активаторов (небольшого количества салициловой кислоты, солянокислого диэтиламина, солянокислого или фосфорнокислого анилина и т.п.). Их высокая активность позволяет производить пайку без предварительного удаления оксидов после обезжиривания. Однако в процессе пайки требуется промывка спая растворителями.

Основой антикоррозионных флюсов являются органические и фосфорная кислоты. В них добавляют различные углеводородные соединения и растворители. Остатки этих флюсов не вызывают коррозии (например, флюс ВТС).

3.2.3.3. Диэлектрики на основе неорганических полимерных материалов

3.2.3.3.1. Стекло и ситаллы

К твёрдым неорганическим диэлектрикам относят; стёкла; стеклокристаллические материалы, получаемые использованием специальной термообработки стекла; оксидные электроизоляционные плёнки; слюду, асбест и материалы на их основе, а также керамику.

Стёкла – это квазиаморфные вещества, представляющие собой сложные системы различных оксидов, которые по положению в структуре материала и по роли в процессе образования делят на стеклообразователи, модификаторы и промежуточные.

Оксиды-стеклообразователи способны образовывать стекло в чистом виде. Они обычно составляют основу стекломассы. К ним относятся оксиды кремния SiO_2, бора B_2O_3, фосфора P_2O_5, германия GeO_2 и др. На основании того какой оксид имеет наибольшую концентрацию, в основном называют и сами стёкла.

При варке материала стеклообразующие вещества способствуют развитию процессов конденсации, а остальные окислы присоединяются к молекулярным цепочкам и образуют с ними набор элементарных ячеек, придавая изделию определённые физико-механические свойства. Оксиды-модификаторы вводят в состав стёкол по технологическим причинам, например для повышения вязкости, улучшения обрабатываемости, снижения температуры варки и др. Ими являются оксиды натрия Na_2O, калия K_2O, кальция CaO и бария BaO. Промежуточные оксиды не образуют стекол, но могут придавать им различные специфические свойства. Данную функцию выполняют окислы некоторых d- и f-элементов. Стекло получается при быстром охлаждении расплавленной смеси оксидов (стекломассы). В этом случае молекулы не успевают образовывать кристаллическую решетку и остаются закреплёнными в случайных положениях в момент повышения вязкости. Размягченное в процессе нагревания стекло обрабатывается выдуванием, вытяжкой, прессовкой, литьём. Нагретые до достаточно высокой температуры стеклянные детали могут привариваться друг к другу, а также к изделиям из других материалов (металлов, керамики и др.). Детали из стекла подвергаются отжигу для устранения механических напряжений, которые возникают в материале при быстром и неравномерном его остывании. При этом их нагревают до определённой температуры, а затем медленно охлаждают. Свойства стёкол меняются в широких пределах в зависимости от их состава и режима тепловой обработки.

Основу любого стекла образует объёмная сетка из однородных структурных элементов. В наиболее простом по составу кварцевом стекле такими компонентами являются тетраэдры SiO_4, которые соединяются друг с другом своими вершинами. Большую часть промышленных стёкол составляют силикатные на основе диоксида кремния с добавками разнообразных оксидов-модификаторов. В них объёмную сетку наряду с кремнием и кислородом занимают алюминий, титан, германий, бериллий, ионы щелочных и щелочноземельных металлов. Затвердевшее стекло имеет многофазную структуру, но каждая из фаз аморфна. Так как это аморфные твёрдые тела, то они обладают большой вязкостью. Все стёкла отличаются повышенным запасом внутренней энергии.

Физико-химические свойства их одинаковы во всех направлениях, т.е. они изотропны. Переходы из твёрдого в жидкое состояние и обратно не сопровождаются появлением новых фаз. В стёклах проявляется чётко выраженная зависимость свойств от состава. Так кварцевое стекло (100 % SiO_2) имеет высочайшие термо- и химостойкость. Оно не растрескивается, если его после сильного нагрева поместить в холодную воду. Химическое стекло «Пирекс» на 81 % состоит из диоксида кремния. Оконное стекло – это в основном натриевое (Na_2O) с добавками оксида кальция, в нем содержится 70 – 73 % SiO_2. Оно не обладает термо- и химостойкостью. Аналогично можно проследить влияние и других компонентов на свойства стекла. Оксид бора увеличивает его показатель преломления и химостойкость, а оксид свинца PbO улучшает оптические свойства. Оксиды щелочных металлов ответственны за такие свойства силикатных стёкол, как твёрдость, механическая прочность, температура размягчения, а щелочноземельных – позволяют регулировать вязкость стекломассы при её варки, кислотные же оксиды определяют механическую, термическую и химическую стойкость. Благодаря содержанию примесей оксидов железа большинство технических стекол сильно поглощают ультрафиолетовые лучи. Некоторые добавки придают им определенную окраску: оксид кобальта CoO синюю, диоксид урана UO_2 жёлтую, триоксид хрома Cr_2O_3 зеленую, что используется при получении цветных стёкол и глазурей.

Как и другие аморфные материалы, стёкла не имеют резко выраженной температуры плавления. При нагревании вязкость уменьшается, и оно постепенно переходит в жидкое состояние. Это превращение осуществляется в некотором интервале $t_1 \div t_2$; t_1 – температура, при которой материал теряет (при размягчении) или приобретает (при охлаждении) хрупкость; t_2 – температура, при которой из стекла можно вытягивать нити. Чем больше данная разница, тем ниже диэлектрические свойства материала. К основным параметрам, характеризующим стёкла, относят плотность, механическую прочность, твёрдость, электрические и тепловые свойства, химическую стойкость. Плотность колеблется от 2 до 8 г/см^3. Плотность обычных силикатных стёкол близка к 2,5 г/см^3, наиболее тяжелых свинцовых, содержащих до 80 % оксида свинца PbO (хрустали, флинты), примерно равна таковой характеристики чистого железа (примерно 8,0 г/см^3). Кварцевое стекло, состоящее только из диоксида кремния, имеет наименьшую плотность – 2,3 г/см^3. Предел прочности при растяжении не превышает $83 \cdot 10^6$ Н/м^2

и увеличивается при повышении концентрации кремнезема и оксида кальция. Щелочные оксиды снижают прочность материала. Гораздо лучше стекло противостоит сжатию, предел прочности обычного при сжатии равен $9 \cdot 10^8$ Н/м^2, т.е. более чем в 10 раз выше такового при растяжении. Правильный обжиг повышает данные пределы прочности. Твёрдость стекла – это способность сопротивляться царапанию. Материал обладает значительной твёрдостью, но плохо переносит ударные нагрузки. Наибольшую твёрдость имеют боросиликатные стекла, содержащие примерно 15 % борного ангидрида B_2O_3, а самые мягкие это свинцовые. Твёрдость имеет большое значение при резании, шлифовке, сверлении и других видах механической обработки. Стекло относится к очень хрупким материалам. Наименьшей хрупкостью обладают боросиликатные стекла. Электрические свойства зависят от химического состава и термообработки. При нормальной температуре удельное электрическое сопротивление (ρ) стёкол изменяется от 10^6 до 10^{15} Ом•м, но у некоторых видов оно может составлять 10^3 Ом•м. Большая концентрация оксидов щелочных металлов в составе стекломассы существенно снижает объёмное сопротивление стеклянных деталей. При температуре 200 °С оно уменьшается в 10^4 раз по сравнению с удельным электрическим сопротивлением при нормальной температуре. Введение оксидов двухвалентных металлов снижает электропроводность стекла на несколько порядков, и она менее интенсивно изменяется с температурой. Диэлектрическая проницаемость зависит от их состава и температуры. В области 20 – 60 °С её изменение незначительно, а начиная с 110 °С у щелочных стекол ε резко возрастает. Наименьшую диэлектрическую проницаемость имеют стеклообразный оксид бора (ε = 3,1 – 3,2) и чистое кварцевое стекло (ε = 3,7 – 3,8). Наиболее высокие диэлектрические потери наблюдаются у щелочных стёкол. Концентрация щелочных оксидов (Na_2O в большей степени, чем K_2O) повышает диэлектрическую проницаемость силикатных стёкол. Электрическая прочность при постоянном напряжении составляет $5 \cdot 10^5$ кВ/м, а при переменном напряжении $E_{пр}$ равна $(17 – 80) \cdot 10^3$ кВ/м. С повышением температуры электрическая прочность стёкол сильно уменьшается. Так по электрическим свойствам хорошим высокочастотным диэлектриком является кварцевое стекло: удельное электрическое сопротивление составляет более 10^{15} Ом•м; тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 10^6 Гц равен $2 \cdot 10^{-4}$. Из тепловых свойств стекол наибольшее значение имеют температура размягчения $T_{разм}$, температурный коэффициент линейного расширения ТКl и коэффициент термического

расширения КТР. За температуру размягчения стекла принимают значение, при которой его вязкость составляет $10^7 – 10^8$ Па•с. Температуры размягчения большинства материалов лежат в интервале от 350 до 1 700 °С (при высоком значении становится мягким кварцевое стекло). Оно является плохим проводником тепла. При повышении температуры его теплопроводность растёт и при температуре размягчения увеличивается примерно в 2 раза по сравнению с первоначальной. Температурный коэффициент линейного расширения стёкол изменяется от $5{,}5•10^{-7}$ до $15•10^{-6}$ $К^{-1}$. Чем меньше ТК*l*, тем больше стойкость к термоударам. Значение его учитывают при соединении стекла с другими материалами или при нанесении стеклоэмали на различные поверхности. ТК*l* стекла и соединяемых с ним материалов должны быть приблизительно одинаковы. Принадлежность стекол к молибденовой или вольфрамовой группе объясняется близостью их ТК*l* к подобному параметру молибдена и вольфрама, которые широко применяются в электровакуумных приборах. Коэффициент термического расширения (КТР) колеблется от $5•10^{-8}$ до $8•10^{-7}$ 1/°С. Наименьшим КТР обладает кварцевое. Стёкла с небольшим значением данного параметра хорошо выдерживают резкие колебания температуры. При введении в стекло щелочных оксидов его КТР значительно повышается. Увеличение концентрации диоксида кремния и оксида бора до 15 % снижает коэффициент термического расширения материала. К твёрдым или тугоплавким относят стекла, имеющие КТР не более $55•10^{-7}$ 1/°С. Они имеют боросиликатный или алюмосиликатный состав, обладают высокими диэлектрическими свойствами, термостойкостью и температурой размягчения, а также механической прочностью. К мягким или легкоплавким относят стекла с КТР выше $6•10^{-6}$ 1/°С. Они имеют свинцовый, баритовый или магнезиальный состав и используются для изготовления колб, ножек, штангелей и др. Коэффициент термического расширения обычно определяют методом двойной нити. В пламени газовой горелки изготовляют спай двух стёкол – эталонного и испытываемого, а затем из спая вытягивают нить. При равенстве КТР эталона и образца нить после охлаждения остаётся прямой, а при разнице – изгибается. Химическая стойкость также зависит от его состава. Стекло обладает сравнительно высокой химической стойкостью, но вода, щелочи и кислоты постепенно разрушают его поверхность. С повышением температуры этих агрессивных жидкостей данный процесс усиливается. Стекло хорошо растворяется в плавиковой кислоте, поэтому при травлении

полупроводниковых материалов в смеси плавиковой и азотной кислот нельзя использовать стеклянную посуду. Наивысшей стойкостью обладает кварцевое. Введение в состав стекла щелочных оксидов снижает данное свойство. К действию органических растворителей оно устойчиво. Прочное закалённое стекло получают специальной термообработкой обычного. Пеностекло содержит порообразователи. Оно используется в качестве тепло- и звукоизоляционных материалов. Созданы фототропные стёкла (ФС). Они способны мутнеть или окрашиваться под действием света или другого электромагнитного излучения. Этот эффект является обратимым, при ослаблении или удалении источника излучения восстанавливается первоначальное прозрачное состояние. При добавлении в стекло галогенидов серебра возникающее при облучении помутнение аналогично фотографическому эффекту, с которым связано резкое снижение прозрачности. ФС разрабатывались специально для производства очков. Очки с такими стёклами меняют свою прозрачность пропорционально интенсивности солнечного света. Фототропные материалы также используют и для лобовых стёкол автомобилей. Фототропной глазурью покрывают большие остеклённые поверхности в промышленном и гражданском строительстве. Перспективными являются комбинации ФС с теплозащитными свойствами. Их в настоящее время широко применяют в оптических приборах.

По химическому составу технические силикатные стёкла делят на три группы:

– щелочные без тяжёлых оксидов или с незначительным их содержанием. К ним относят наиболее распространённые в быту оконные и бутылочные;

– щелочные с большой концентрацией тяжёлых оксидов (бария и свинца), которые применяют в качестве электроизоляторов;

– бесщелочные (кварцевое), а также с очень малым количеством щелочных оксидов.

Щелочное стекло, которое при повышенном давлении и температуре растворяется в воде с образованием вязких клейких растворов (30 – 50 % с плотностью 1,27 – 1,92 г/см^3) щелочной реакции, называют жидким. Наибольшее практическое значение имеет стекло на основе оксида натрия. Оно называется натриевым. Жидкое стекло применяется в качестве связующего при изготовлении кислотоупорных бетонов, замазок, клеёв, пропитки тканей, дерева и бумаги для придания им огнестойкости и водонепроницаемости. Химическое стекло «Пирекс» используется для изготовления химической посуды.

Основной недостаток стеклянных материалов и изделий – повышенная хрупкость и невысокая прочность. Для увеличения прочности стёкла упрочняют. Одним из широко используемых методов является химический, а также термическая обработка, в результате которой происходит частичная кристаллизация стекломассы.

Применение стеклянных материалов в качестве электротехнических обусловлено их хорошими изоляционными свойствами. Они имеют ионную проводимость электрического тока. Но возможно создание дополнительной электронной проводимости введением в состав стёкол оксидов d-металлов, таких как железо, ванадий и марганец. Получены халькогенидные стёкла с электронной проводимостью на основе сульфидов, селенидов и теллуридов мышьяка, сурьмы, кремния и германия. С повышением напряжённости электрического поля или температуры электрическое сопротивление таких стёкол меняется скачкообразно. На основании этого халькогенидные стёкла оказались пригодны для производства коммутационных и аккумулирующих элементов. Очень маленькие и тонкие детали из них можно сотнями расположить на площади в 1 $см^2$. Их размеры и специфические свойства обусловили им широкое применение в электронно-вычислительной технике.

По применению в радиоэлектронике различают конденсаторные, электровакуумные и изоляторные стёкла, стеклоэмали, стекловолокно и стекловоды.

Конденсаторные стекломатериалы выступают в качестве диэлектрика конденсаторов, используемых в высоковольтных фильтрах, импульсных генераторах, колебательных контурах высокочастотных устройств. Они должны иметь по возможности повышенную $\varepsilon_г$ и малый tgδ. Электровакуумные (ламповые) стекла служат для изготовления баллонов газоразрядных и электронных ламп, оболочек рентгеновских ламп, кинескопов и др. К ним предъявляется требование спаиваемости с металлом (вольфрамом, молибденом и др.), что связано с подбором нужного значения α_l. Изоляторные (установочные) стекла используют для герметизации выводов некоторых типов конденсаторов, терморезисторов, для получения металлостеклянных спаев корпусов микросхем. Боросиликатные и алюмосиликатные стекла применяют для изготовления изоляционных подложек, на которые монтируют активные и пассивные элементы микросхем. К стеклам с наполнителями относится пластмасса горячей прессовки из стекла и слюдяного порошка – микалекс.

Стеклоэмали – это легкоплавкие стекла, которые наносятся на поверхности изделий с целью защиты от коррозии, электрической изоляции, а также для придания эстетичного внешнего вида. Измельченный порошок стекла наносят на поверхность изделия и обжигают. В результате плавления эмаль растескается по поверхности изделия, и после охлаждения остаётся на ней в виде тонкого (0,1 – 1,0 мм) сплошного стекловидного покрытия. В качестве электроизоляционного материала стеклоэмали применяют для трубчатых резисторов. На наружную поверхность керамической трубки наносится проволочная обмотка, которая покрывается слоем эмали. Последняя создаёт изоляцию между отдельными витками, оболочкой и окружающей средой, а также защищает её от окисления, влаги и т.п. Кроме того, стеклоэмали используются в электроаппаратостроении для получения прочного и нагревостойкого электроизоляционного покрытия на металлах, а также для устройства вводов в металлические вакуумные приборы. Они также применяются и в качестве диэлектриков в некоторых типах конденсаторов.

Стекловолокно получают из расплава стекла, чаще из бесщелочного алюмоборосиликатного. Расплавленная стекломасса проходит через фильеры диаметром 1 мм. Выходящая нить наматывается на барабан с большой скоростью (примерно 30 м/с) и в горячем виде вытягивается в тонкое волокно толщиной несколько микрометров. Стекловолокно отличается от органических более высокой нагревостойкостью, повышенной механической прочностью, относительно малой гигроскопичностью, хорошими электроизоляционными свойствами. Недостатками изоляции являются относительно высокая хрупкость, низкая стойкость к истиранию и изгибу и малое значение относительного удлинения при разрыве (2 – 3 %). Из стеклянных нитей изготавливают световоды, изоляцию монтажных, обмоточных и микропроводов, стеклянные ткани, которые используют в производстве нагревостойких стеклолакотканей и стеклотекстолитов. Пресс-порошок из коротких стекловолокон применяют как наполнитель для пластмасс.

Световоды представляют собой световедущее волокно, состоящее из световедущей жилы с высоким показателем преломления света (ППС) и изоляционной оболочки с меньшим ППС. В видимой и ближней инфракрасной области спектра наибольшее распространение получили световодные волокна, изготовленные из оптического стекла. Световоды широко применяют для передачи различной информации в вычислительной технике, телевидении, фототелеграфии и т.д. В менее ответственных случаях, например для освещения, вместо стеклянных световодных волокон используют более дешёвые пластмассовые из полиметилметакрилата, полистирола и других.

В марках стёкол (например, С52-1) буква С означает стекло, двухзначное число – его КТР, а последняя цифра – порядковый номер разработки данной марки.

На основе стекла в настоящее время получены новые материалы – ситаллы («ситалл» – сокращение от слов «силикат» и «кристалл») – продукт частичной кристаллизации стекломассы, в которую кроме обычных оксидов вводят тонкодисперсные примеси, служащие для образования центров кристаллизации. В различные марки ситаллов входят оксиды: кремния от 30 до 90 %, титана от 10 до 20 %, бора от 15 до 30 %, алюминия от 12 до 28 %, магния от 5 до 20 %, калия от 2 до 4 %, лития от 5 до 10 %. В качестве стимуляторов кристаллизации применяют диоксид титана, серное железо FeS, фториды и фосфаты некоторых металлов и другие вещества. От стёкол ситаллы отличаются несколько иным химическим составом и строением и занимают промежуточное положение между обычными стёклами и керамикой, поэтому их ещё называют стеклокерамикой. Они состоят из равномерно распределенных по всему объему мелких кристалликов, сросшихся друг с другом или соединенных тонкими прослойками остаточного стекла. Концентрация кристаллической фазы в ситаллах достигает 95 %, а размеры оптимально развитых кристалликов 0,01 – 2 мкм. Технология производства ситаллов состоит из получения изделий из стекломассы специально подобранного состава традиционными способами и их последующей двухступенчатой термообработки. При температуре 500 – 700 °С происходит образование центров кристаллизации, а при 900 – 1 100 °С – развитие кристаллической фазы. В процессе термообработки наблюдается усадка материала, достигающая 2 %. Полученные таким способом ситаллы называют термоситаллами (за рубежом – пирокерамами).

Термоситалы – это износостойкие материалы и прочные стабильные диэлектрики. В них в качестве центров кристаллизации используются диоксид титана, оксид фосфора(V) и фторид натрия. Они применяются для радиодеталей и плат.

Формирование кристаллического строения в ситаллах может производиться фотохимическим способом. Под влиянием облучения и последующей низкотемпературной обработки (процесса проявления) из оксидов, входящих в состав стекла, выделяются мельчайшие (коллоидные) частицы металлов (меди, золота, серебра, платины, алюминия и др.), которые являются стимуляторами кристаллизации. В процессе проявления ранее бесцветный материал приобретает определенную окраску (от белого до коричневого цвета). Они получили

название фотоситаллов. Их используют в качестве фоточувствительных материалов, также применяют в производстве химаппаратуры, деталей различных машин и механизмов, труб и электроизоляторов. Разработаны сегнето- и пьезоситаллы, которые используют в качестве активных диэлектриков.

В отличие от стёкол ситаллы непрозрачны, но некоторые из них частично пропускают свет. Они могут быть прозрачны и непрозрачны к различным видам излучения, в том числе к радиоволнам и в инфракрасном диапазоне, некоторые из них не обнаруживают объёмного расширения в широком интервале температур. По механической прочности они превосходят даже сталь, хотя сами легче алюминия и его сплавов, для них характерна высокая химическая и термическая стойкость, газопроницаемость и широкий диапазон магнитных характеристик. В зависимости от химического состава исходного стекла и режима термообработки получают ситаллы, обладающие следующими свойствами: высокая механическая прочность, твёрдость, термическая и химическая стойкость, интервал рабочих температур от –50 до +700 °С, повышенные электроизоляционные свойства по сравнению со стёклами того же химического состава, незначительная стоимость изделий благодаря доступности сырья и простоты технологии изготовления, малые диэлектрические потери. Эти свойства ситаллов позволяют применять их при создании различных приборов электронной техники, работающих в широком диапазоне частот и температур.

3.2.3.3.2. Слюда, асбест и материалы на их основе

Слюды встречаются в природе в виде кристаллических веществ, включенных в горные породы, и составляют 3,8 % массы земной коры. Однако богатые промышленные месторождения, где добывают слюду высокой чистоты в виде крупных кристаллов, немногочисленны. В России имеется несколько таких месторождений. Из зарубежных стран крупнейшими слюдяными залежами располагает лишь Индия.

Слюды по химическому составу относятся к водным алюмосиликатам. Известно несколько десятков её разновидностей.

Мусковит (калиевая) общей формулы $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH,F)_2$. Биотит (магниевая) состава $K(Mg,Fe)_3[AlSi_3O_{10}](OH,F)_2$. Флогопит (магниевая) $KMg_3[AlSi_3O_{10}](OH,F)_2$. Лепидолит (литиевая) твердый раствор на основе $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH,F)_2$ и $KLi_2[AlSi_3O_6(OH,F)_4](OH,F)_2$ (часто содержит также рубидий Rb и цезий Cs). Цинвальдит (литиево-

железная) твёрдый раствор $K(Mg,Fe)_3[AlSi_3O_{10}](OH,F)_2$ и $KLi_2[AlSi_3O_6(OH,F)_4](OH,F)_2$. Парагонит (натриевая) $NaAl_2[AlSi_3O_{10}](OH,F)_2$.

В состав слюды также могут входить и оксиды железа, титана, хрома, марганца, кальция, натрия и некоторых других элементов.

Слюды это кристаллические материалы, которые легко расщепляются на тонкие пластинки по параллельным друг к другу плоскостям, называемые плоскостями спайности.

Первоначальная обработка слюды состоит в её очистке от посторонних примесей. Очищенную слюду сначала раскалывают на пластины толщиной 0,1 – 0,6 мм, обрезают дефектные участки, расщепляют на пластинки толщиной 1 – 5 мкм и подразделяют на размеры, группы и сорта. Размер определяется величиной прямоугольника, который можно вписать в слюдяную пластинку. Промышленностью выпускаются пластинки с площадью прямоугольника от 0,5 до 50 $см^2$. Группа слюды устанавливается в зависимости от толщины пластинок, а сорт зависит от состояния её поверхности и площади различных включений. Например, материал первого сорта имеет ровную поверхность и включений более 10 %, а третьего сорта – слегка волнистую поверхность и примесей до 50 %. Такая слюда называется щипаной.

Присутствующая в минерале вода является кристаллизационной, входящей в состав кристаллической решётки. Выделяясь при нагревании, она вызывает вспучивание слюды и увеличение её толщины из-за расслаивания по плоскостям спайности. При этом материал теряет свою прозрачность, резко снижаются его электрические и механические свойства.

Слюда обладает высокими электроизоляционными свойствами, нагрево- и влагостойкостью, механической прочностью, гибкостью, прозрачностью (в тонких слоях многих видов слюды), резко выраженной анизотропией (свойства слюды поперек и вдоль плоскости спайности существенно различаются). Главное – слюда электротехнического назначения не должна содержать пятен (загрязнений) и воздушных включений.

Важнейшими из слюд для электроизоляционной техники являются только мусковит и флогопит.

Мусковит – это алюмосиликат калия, который можно приближенно выразить формулой $K_2O_5{\bullet}3A1_2O_3{\bullet}6SiO_2{\bullet}2H_2O$ или $H_4K_2Al_6Si_6O_{24}$. Он бесцветен и прозрачен, однако примеси окрашивают его в зелёный, розовый, бурый и другие оттенки. Тонкие листочки (0,05 – 0,06 мм) этой слюды прозрачны. Он обладает химической стойкостью: на него

не действует ни один из растворителей и щелочей. Серная и соляная кислота разлагают мусковит только при нагревании. Он не изменяет своих свойств до 500 – 600 °С, плавится при 1 260 – 1 300 °С. Данная слюда имеет хорошие электроизоляционные свойства: удельное электрическое сопротивление составляет $10^{12} – 10^{14}$ Ом•м, тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 1 МГц равен 0,0003; высокую механическую прочность, твёрдость, гибкость, упругость, стабильность свойств во времени, температуру начала обезвоживания и резкого ухудшения свойств 500 – 600 °С. Из лучших сортов мусковита производят конденсаторный и телевизионный слюдяной материал.

Конденсаторный мусковит в виде пластинок (листочков) прямоугольной формы длиной 7 – 60 мм, шириной 4 – 50 мм и толщиной 20 – 55 мкм, получаемые штампованием (вырубкой) из пластинок слюды (полборы), применяют для изготовления слюдяных конденсаторов постоянной ёмкости типов: КСО (конденсатор слюдяной опрессованый), КГС (конденсатор герметизированный слюдяной), СГМ (слюдяной герметизированный малогабаритный). Телевизионный слюдяной материал используют в виде диэлектрической основы для фотокатодов и мишеней в передающих телевизионных трубках.

Флогопит – это магнезиальный силикат калия, который можно приближенно выразить формулой $K_2O•6MgO•6SiO_2•2H_2O$. Он имеет темный цвет и более высокую нагревостойкость (рабочая температура до 1 000 °С), но по механическим и изоляционным свойствам уступает мусковиту: удельное электрическое сопротивление равно $10^{11} – 10^{12}$ Ом•м; тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 1 МГц составляет 0,0015. Однако флогопит обладает практически одинаковой с медью истираемостью, что очень важно для изоляции коллекторных пластин электромашин. Коэффициент теплопроводности составляет примерно 0,44 Вт/(м•К) и 0,51 Вт/(м•К) для мусковита и флогопита соответственно перпендикулярно плоскостям спайности, а параллельно он на порядок выше. Плотность слюд равна от 2,7 до 2,9 г/см^3; удельная теплоёмкость – 0,86 – 0,87 кДж/(кг•К).

Чистую слюду применяют в виде штампованных фасонных изделий для крепления и электрической изоляции внутренней арматуры в электронных лампах, в качестве тепловой защиты цоколей мощных электрических ламп накаливания, в качестве наполнителя в нагревостойких органических пластмассах, а также в производстве слюдяных композиционных материалов.

Кроме минеральной (природной) применяется синтетическая слюда фторфлогопит $KMg_3{\bullet}Si_3AlO_{10}{\bullet}F_2$, в которой молекулы воды замещены фтором. Его получают в результате выращивания кристаллов из расплавленной шихты, содержащей кварцевый песок, оксиды алюминия и магния, фтористые соединения калия и магния. Фторфлогопит обладает более высокими электрическими параметрами: удельное электрическое сопротивление равно $10^{14} – 10^{15}$ Ом•м; тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 1 МГц составляет 0,0002, чем природная слюда, более нагревостоек, химически устойчивее обычного флогопита, не вспучивается при нагревании и выдерживает смену температуры от –70 до +1 000 °С. Из-за сравнительно высокой стоимости синтетическая слюда ограничена в применении. Её используют для изготовления окон волноводов, счётчиков частиц высокой энергии, конденсаторов с высокой рабочей температурой.

Слюдяные композиционные электроизоляционные материалы изготавливают на основе пластинок щепаной природной или синтетической слюды. К ним относятся миканиты, слюдиниты, слюдокерамика, прессмика и микалексы.

Миканиты – это слоистые листовые или рулонные материалы, в которых отдельные пластинки щепаной слюды склеивают между собой лаком или органическим связующим веществом. Иногда эти материалы прессуются. Важнейшие виды миканитов, различающиеся областью применения, составом и технологией изготовления маркируют цифро-буквенным обозначением. В марку обычно входит две или три буквы. Первая из них означает тип миканита (К – коллекторный, П – прокладочный, Ф – формовочный, Г – гибкий, М – микафолий, Л – микалента), вторая – вид используемой слюды (М – мусковит, Ф – флогопит, С – их смесь), третья и другие буквы и цифры – группу клеящего вещества и дополнительные характеристики материала.

Вследствие большой концентрации слюды (не менее 50 % масс.) миканиты на основе обычных клеящих веществ и органических подложек обладают сравнительно высокой нагревостойкостью и относятся к классу В. С использованием специальных клеёв и неорганических подложек производятся материалы классов F и H, а миканиты без содержания органических веществ и чистая слюда, принадлежат к классу С.

Для производства многослойных миканитов применяют механизированный способ клейки на башенной машине; порции слюды, отвешенные в количестве, необходимом для одного слоя, высыпают в верхнюю часть «башни» высотой в несколько метров, причем падающие

на её дно лепестки укладываются сравнительно равномерно; связующее или насыпают таким же образом между каждыми двумя слоями слюды в виде тонкого порошка сухой смолы, или же им пропитывают насыпанную до нужной толщины слюдяную заготовку.

К твёрдым миканитам относятся коллекторный (К) и прокладочный (П). Они по агрегатному состоянию являются твёрдыми как при нормальной, так и при повышенной (около 100 °С) температуре.

Коллекторный миканит (К) – это прессованный флогопит с добавкой небольшого количества связующего вещества, в качестве которого используют лак на основе синтетической смолы (глифталь или другие). Он имеет наименьшую концентрацию связующего (не более 4 %) и высокую плотность (2,4 – 2,6 г/см^3); хорошие механические свойства, и в частности дает весьма малую усадку при работе в условиях большого давления и повышенной температуры; при ударе издает характерный звенящий звук. Коллекторный миканит выпускается в виде листов толщиной от 0,4 до 1,2 мм. Он не дает скольжения слюды и вытекания связующего при 160 °С и 60 МПа. Усадка по толщине при 20 °С и до 60 МПа составляет не более 9 – 10 %, а при 60 МПа и повышении температуры до 160 °С – не выше 2 %, предельно допустимая рабочая температура достигает 130 – 180 °С. Диэлектрические свойства коллекторного миканита: удельное электрическое сопротивление составляет $10^{10} – 10^{12}$ Ом·м; электрическая прочность равна $(19 – 23)\cdot10^3$ кВ/м. Его применяют в виде штампованных заготовок, которые прокладываются между медными пластинками коллекторов, используется также в электрических машинах для изоляции коллекторных пластин.

Прокладочный миканит (П) изготавливается из мусковита, флогопита и их смесей. В качестве связующего при этом применяют глифталь или кремнийорганические смолы, количество которых по сравнению с коллекторным достигает 15 – 25 % масс. Концентрация смолы в нём составляет 75 – 85 % масс. Он обладает меньшей плотностью и более широкими допусками по толщине, в частности, толщина составляет от 0,5 до 5,0 мм. Предельно допустимая рабочая температура прокладочных миканитов достигает 130 – 180 °С. Диэлектрические свойства прокладочного миканита: удельное электрическое сопротивление равно 10^{13} Ом•м; $E_{пр}$ составляет $(16 – 34)\cdot10^3$ кВ/м. Он используется в качестве твёрдых изоляционных прокладок и шайб в электрических машинах и аппаратах.

Формовочный миканит (Ф) производится в виде листов толщиной 0,15 – 1,5 мм. При комнатной температуре он является твердым, выдерживает предельно допустимую рабочую температуру не более

130 – 180 °С. Данный материал должен хорошо формоваться при температурных и механических нагрузках в процессе изготовления и сохранять принятую форму после соответствующей термообработки. Концентрация слюды составляет от 80 до 95 %, связующего глифталя или кремнийорганические смолы – от 5 до 20 %. Формовочный миканит обладает следующими диэлектрическими свойствами: удельное электрическое сопротивление равно 10^{13} Ом•м; $E_{пр}$ составляет от $25•10^3$·до $41•10^3$ кВ/м. Он применяется для изготовления различных фланцев, каркасов катушек, изолирующих коллекторных пластин.

Особая разновидность формовочного миканита – *микафолий*. Он имеет с одной стороны подложку из бумаги, стеклоткани или стеклосетки. Данный материал производится из обоих типов слюды, связующим при этом служат глифталевый, полиэфирный или кремнийорганический лаки. Выпускается в рулонах или листах толщиной 0,15 – 0,30 мм. Количество слюды в нём составляет не менее 45 – 50 %. Предельно допустимая рабочая температура микафолия составляет не более 130 – 180 °С. Средняя электрическая прочность микафолия из флогопита достигает не менее $13•10^3$ кВ/м и из мусковита $15•10^3$ кВ/м соответственно, удельное электрическое сопротивление составляет 10^{11} – 10^{13} Ом·м. Он используется для изготовления твёрдой изоляции стержней якорных обмоток машин высокого напряжения, где требуются большие усилия при намотке, а также различных изоляционных шпилек и стержней.

Гибкий миканит при нормальной температуре хорошо формуется и изгибается в отличие от формовочного, выдерживает предельно допустимую рабочую температуру не более 130 – 180 °С. Выпускается в рулонах и листах толщиной 0,15 – 0,50 мм из мусковита и флогопита на масляно-битумном лаке без сиккативов, масляно-глифталевом или кремнийорганическом лаке. Кроме того, они выпускаются, оклеенные с обеих сторон бумагой. Концентрация слюды в данных материалах без подложки составляет 75 – 90 %, а в оклеенных – не менее 50 %. Гибкий миканит обладает следующими диэлектрическими свойствами: удельное электрическое сопротивление равно 10^{13} Ом•м; $E_{пр}$ составляет $(17·– 28)•10^3$ кВ/м. Он применяется для междувитковой и пазовой изоляции электрических машин.

Разновидностью такого материала является *микалента*, которая клеится из щепаной слюды крупных размеров только в один слой, с перекрытием пластин примерно на одну треть; она имеет с обеих сторон подложки из стеклоткани, стеклосетки или микалентной бумаги.

Толщина её составляет 0,1; 0,12; 0,15 и 0,17 мм. Она выпускается в роликах шириной от 10 до 35 мм. Микалента – это очень ответственный вид продукции; она образует основную изоляцию обмоток многих электрических машин высокого напряжения. Для того чтобы данный материал сохранял гибкость до момента применения, его держат в герметически запаянной таре, заполненной насыщенным паром соответствующего лакового растворителя. При пересыхании микаленты её выдерживают в парах растворителя. Микаленты обладают следующими диэлектрическими свойствами: удельное электрическое сопротивление равно $10^{10} – 10^{11}$ Ом·м; $E_{пр}$ составляет $(9·– 28)•10^3$ кВ/м.

Жароупорный (нагревостойкий или термоупорный) миканит получают на основе флогопита и нагревостойкого неорганического связующего вещества (жидкого стекла, фосфорнокислого аммония). Изготавливается он в листах толщиной 0,2 – 1,0 мм. В процессе производства такой материал подвергается специальной термообработке. Применяется для изоляции электронагревательных приборов и в других случаях, когда рабочая температура составляет несколько сот градусов.

Слюдиниты и слюдопласты. Для их изготовления используют слюдинитовую бумагу. Её получают из отходов мусковита или флогопита, которые нагревают до °С, и обрабатывают содой, серной и соляной кислотами. В результате пластинки расслаиваются на более тонкие, и образуется пульпа, которая фильтруется и превращается в слюдинитовую бумагу толщиной от 10 до 150 мкм для производства слюдинитов или от 40 до 200 мкм – для слюдопластов на специальных бумагоделательных машинах. Полученную массу пропитывают связующим, которым являются лаки на основе эпоксидной, кремнийорганической или других смол. В некоторых случаях слюдинитовую бумагу прессуют. Слюдиниты и слюдопласты по сравнению с миканитами более монолитны и однородны по толщине, имеют более высокую рабочую температуру от 130 до 300 °С, их электрическая прочность составляет $(17 – 35)•10^3$ кВ/м; удельное электрическое сопротивление равно $10^{10} – 10^{15}$ Ом•м. Слюдиниты также применяют и в сухом виде, т.е. без пропитки электроизоляционными лаками. Однако данные композиционные материалы легко разрушаются при соприкосновении с водой. Коллекторные, прокладочные, формовочные и гибкие слюдинитовые или слюдопластовые КМ, в том числе слюдинитофолий и слюдопластовые ленты производят, наклеивая подложку из бумаги, стеклоткани или стеклосетки к слюдинитам и слюдопластам с одной или обеих сторон. Слюдопласты, как правило, имеют более высокую механическую

прочность и большую короностойкость, чем слюдиниты. Сферы применения те же, что у миканитов.

Слюдокерамика получается в процессе обжига спрессованной мелкокристаллической слюды (мусковита и фторфлогопита) со связующим компонентом. Синтетическую слюду измельчают до получения зёрен размером 0,15 мм, хорошо смешивают со связующим и прессуют в стальных формах. В качестве связующего используют 85 %-й раствор ортофосфорной кислоты в количестве от 5 до 15 % массы. Готовые изделия сушат и обжигают. Слюдокерамику применяют в качестве термостойкой изоляции установочных вакуумплотных деталей, элементов корпусов полупроводниковых приборов и интегральных схем, изоляторов радиоламп.

Прессмика – это плотный материал. Его получают горячим прессованием измельченной синтетической смолы без связующего компонента. Он используется для изготовления проходных и антенных изоляторов, конденсаторов, работающих при температурах до 400 °С.

Микалекс представляет собой высококачественный твердый изоляционный материал с большой концентрацией наполнителя (слюды) и с легкоплавким стеклом в качестве связующего. Он негидроскопичен, огнестоек, обладает высокой нагрево- и дугостойкостью, большой механической прочностью, может быть подвержен сложной технологической обработке и запрессовке металлических стержней. Его производят в результате термической обработки и последующего отжига смеси порошкообразной слюды с боратом свинца или легкоплавким борнобариевым стеклом. Толщина листов микалекса составляет 4 – 15 мм. Он выдерживает достаточно высокую предельно допустимую рабочую температуру от 300 до 350 °С, обладает хорошими диэлектрическими свойствами: электрическая прочность составляет $(12 – 20)•10^3$ кВ/м; удельное электрическое сопротивление равно 10^{12} Ом•м. Микалекс применяют для изготовления плат переключателей, панелей малогабаритных воздушных конденсаторов, гребенок катушек индуктивности, держателей мощных ламп, используют как твердый дугостойкий материал.

Асбесты – это группа минералов волокнистого строения. Наиболее распространенным является хризолит, представляющий собой магний-силикатные соединения общей формулы $3MgO•3SiO_2•2H_2O$ или $H_4Mg_3Si_2O_9$. Данные минералы залегают в каменной породе в виде жил, состоящих из параллельных друг другу волокон. Длина волокна, равная толщине жил, колеблется от десятых долей миллиметра до нескольких сантиметров.

Чем длиннее волокно, тем выше сорт асбеста и тем он дороже. Длинноволокнистый асбест встречается в природе сравнительно редко. При добыче минералов особо длинное волокно выбирают вручную во избежание его повреждения. Основная масса коротковолокнистого асбеста извлекается механизированным путем. В нашей стране имеются значительные месторождения этих минералов, в частности на Урале.

Преимуществом асбеста перед волокнистыми органическими материалами является высокая нагревостойкость и прочность. Он хорошо впитывает влагу и отдаёт её при нагревании. При 400 – 500 °С из минерала удаляется кристаллизационная вода, изменяется его структура и сильно снижается механическая прочность. Термостойкость асбеста при длительном нагреве составляет 500 °С и – кратковременном 700 °С. Температура плавления выше 1 150 °С. Предел прочности при растяжении достигает 30 – 40 МПа. Асбест обладает хорошей гигроскопичностью, которая уменьшается при пропитке смолами, битумами и т.п. Хризолитовый асбестовый минерал растворяется в кислотах, даже слабых. Некоторые, сравнительно редкие его виды имеют повышенную кислотостойкость. В асбесте часто встречаются различные примеси, в частности соединения железа. Высокая концентрация магнетита Fe_3O_4 является вредной. «Распущенным» называется асбест, в котором волокна деформированы и перепутаны между собой. Диэлектрические свойства асбестовых материалов невысоки. Асбест широко применяется в различных областях электротехники. Из него производят пряжу, шнуры, ленты, ткани, бумаги, картоны и другие изделия. Они сравнительно грубые, жёсткие и толстые по сравнению с аналогичными материалами из органических волокон. Толщина лент при ширине равной 25, 27 и 30 мм составляет соответственно 0,4 – 0,5 мм; тканей – 1,6 – 2,9 мм и бумаги – 0,2 – 1,0 мм. Ленты из асбеста с высокой концентрацией магнетита совместно с лаками употребляются в электрических машинах высокого напряжения для улучшения картины электрического поля в местах выхода секций обмотки из пазов. Шнуры выпускаются трёх типов: простые (до 250 – 500 °С), магнезиальные (350 °С) и пуховые (200 – 500 °С). Применяются они для защиты горячих трубопроводов малых диаметров, фасонных частей и вибрирующих участков различных систем. Такая изоляция легко демонтируется. Диаметр шнуров составляет от 1 до 30 мм.

Ткань изготавливается из асбестовых нитей на ткацких станках. Марки АТ-1 – АТ-9; толщина 1,5 – 3,5 мм; допустимая рабочая температура лежит в интервале 250 – 500 °С. Она используется в качестве теплоизоляционного и прокладочного материала для фланцев арматуры

и оборудования, сальниковых компенсаторов и в качестве оплётки изоляционных матрацев. Картон представляет собой огнестойкий листовой материал из хризолитового асбеста. Он применяется в качестве температуростойких прокладок, для уплотнения фланцевых соединений, теплоизоляции арматуры поверхностей до 600 °С, выпускается двух типов марок общего назначения (КАОН-1 и КАОН-2) в виде листов толщиной 2 – 10 мм. Картон в сухом состоянии ломкий. Перед укладкой на криволинейные поверхности его следует увлажнить.

Асбест служит добавкой в производстве большого числа изоляционных материалов: асбозурит, ньювель, совелит, вулканит и др. Асбестовая бумага и ткань также являются основой слоистых пластиков – асбогетинакса и асботекстолита.

Асбозурит (асбестодиатомит) на 70 – 85 % состоит из диатомитового порошка и 30 – 15 % распушенного асбеста. Его допустимая выдерживаемая температура равна 900 °С. Он используется в виде мастичной изоляции сложных поверхностей, где необходима повышенная прочность.

Совелит – это порошкообразный теплоизоляционный материал, изготавливаемый из смеси углекислых солей магния и кальция (80 %) и распушенного асбеста (20 %). Предельная рабочая температура равна 500 °С. Поставляется в виде скорлуп, сегментов и плит. Его используют как наполнитель теплоизоляционных матрацев, в растворе в качестве мастичной изоляции.

Ньювель (магнезия) представляет собой сыпучий теплоизоляционный материал углекислой магнезии (85 %) и распушенного асбеста (15 %). Предельная рабочая температура равна 330 °С. Магнезия применяется как заполнитель теплоизоляционных матрацев и для мастичной изоляции.

Вулканитовые изделия на основе диатомита (60 %), извести (20 %) и асбеста (20 %) производят посредством формования, автоклавной обработки и сушки. Выпускаются плоские и лекальные плиты, скорлупы и сегменты для изоляции горячих поверхностей с температурой не выше 600 °С.

Вермикулит вспученный это порошкообразный зернистый материал чешуйчатого строения. Он получается в результате обжига природных гидратированных слюд ($K_2O•3Al_2O_3•6SiO_2•2H_2O$ или $H_4K_2Al_6Si_6O_{24}$).

Асбестовермикулитовые изделия производят формованием из вспученного вермикулита, асбеста и связующих веществ и последующим высушиванием (плиты, скорлупы, сегменты). Предельная рабочая температура достигает не более 600 °С.

Перлитоцементные изделия вырабатывают формованием, твердением и сушкой массы из вспученного перлитового песка (карбид железа), асбеста и цемента. Их производят в виде плит, скорлупы и сегментов. Предельная температура, которую они выдерживают, составляет не выше 500 °С.

Паронит представляет собой материал, изготовленный из асбеста, каучука и наполнителей. Его плотность составляет 1,6 – 2,0 г/см^3. Его выпускают в виде листов размером 400•300, 500•500 мм^2 и толщиной 0,4 – 6,0 мм. Он выдерживает температуру до 450 °С.

Асботекстолит содержит от 38 до 43 % связующего, остальное асбестовая ткань. Он является конструкционным, фрикционным и термоизоляционным материалом. Наиболее высокой теплостойкостью обладает асботекстолит на кремнийорганическом связующем (300 °С), а механическая прочность выше у фенольных асбопластиков. Такие текстолиты в течение 1 – 4 ч выдерживают температуру от 250 до 500 °С, а кратковременно до 3 000 °С и выше, поэтому применяются в качестве теплозащитного и теплоизоляционного материала. Из них делают лопатки ротационных бензонасосов, фрикционные диски, тормозные колодки.

Асбоцемент – это материал на основе асбеста, в котором в качестве связующего применяется цемент. В процессе производства распушенное асбестовое волокно смешивают с цементом и водой. При этом под действием воды цемент затвердевает и прочно соединяет волокна асбеста. Полученную массу прессуют при нормальной температуре. Асбоцемент выпускается в виде досок толщиной 4 – 40 мм, труб и фасонных изделий. Он имеет неплохие механические свойства и высокую нагревостойкость, искро- и дугостоек. Для уменьшения гигроскопичности и улучшения электроизоляционных свойств асбоцементные детали пропитывают различными маслами. Перед данной операцией изделия сушат при 150 °С. Пропитка льняным маслом заключается в выдержке в нём при высокой температуре. Деталь вынимается только после полного охлаждения. Далее её прогревают при доступе воздуха и 105 °С для запечки масла. При пропитки битумом асбоцементные изделия выдерживают в его расплаве при 200 °С в течение 1 – 2 ч на миллиметр своей толщины, после чего их вынимают и дают стечь избытку пропитывающего растворителя. Асбоцемент применяют в производстве распределительных досок и щитов, стенок искрогасительных камер и перегородок.

3.2.3.3.3. Керамические электроизоляционные материалы

Реально *керамика* – первый искусственный (синтетический) материал, полученный человеком. Наиболее древний образец керамического черепка, обнаруженный в русле реки Нил изготовлен не менее 12 000 лет до н.э.

Пластифицированная водой глина, приобретя пластичность, прежде всего, стала основой для развития начал первой технологии производства главного материала древности – керамики, а также породила термины: «пластмассы», «технология», «химия» и т.д. и т.п. В последние годы керамику часто называют третьим по значимости материалом после металлов и пластмасс (а некоторые учёные прямо утверждают, что керамика является материалом будущего).

Исторически под керамикой понимали материал и изделия из него, получаемые спеканием глин и их смесей с минеральными добавками. Само слово «керамика» пришло к нам из греческого языка («керамос» – обожженная глина, «керамике» – гончарное искусство). Само представление «керамика» в последнее время трансформировалось.

Сегодня это более широкое понятие и к керамике относят любые поликристаллические материалы, получаемые спеканием порошкообразных веществ природного или искусственного происхождения.

Процесс производства керамических изделий состоит из следующих основных этапов: приготовление керамической массы, формование изделий, сушка, отжиг.

Первая ступень заключается в сортировке и очистке исходных материалов от крупных посторонних включений, помола и смешивания их по заданной рецептуре. Помол осуществляется в шаровых мельницах с добавлением воды. Вначале размалывают непластичные компоненты, а затем загружают пластмассы. Смесь материалов, полученных в шаровых мельницах, называется шликером.

Формование деталей проводят прессованием, штамповкой, горячим литьём и обработкой резанием. Полученные формы сушат на воздухе при комнатной температуре, а также в термошкафах при 60 – 70 °С. Перед обжигом заготовки дополнительно нагревают до 70 – 80 °С и погружают в ванну с расплавленным парафином (80 – 100 °С) на 1 – 6 ч. По окончании процесса пропитки формы на некоторое время оставляют на противене в наклонном состоянии для стекания излишков парафина.

Последняя операция – обжиг осуществляется в печах непрерывного и периодического действия в две стадии. На первом этапе происходит выгорание органических веществ, имеющихся в керамической массе

при 800 – 1 000 °С. Вторая ступень заключается в спекании очищенной керамической массы при 1 000 – 1 700 °С, при этом устанавливаются окончательные размеры детали и она приобретает необходимую механическую прочность. Свойства полученных керамических изделий определяются в значительной степени режимами процесса и содержанием примесей в исходном сырье. Поэтому условия обжига выбираются так, чтобы не создавалось неустойчивых соединений в составе материала, и не происходил распад твёрдых растворов. Примесями могут быть оксиды посторонних металлов и влага. Последняя ухудшает электрические характеристики изделия. В некоторых случаях обожженные детали могут подвергаться дополнительной механической обработке и металлизации.

Любой керамический материал является многофазной системой. В керамике могут присутствовать кристаллическая, стекловидная (аморфная) и газовая структурные составляющие.

Кристаллическая фаза представляет собой определённые химические соединения или твёрдые растворы. Она является основой керамики и определяет механическую прочность, термостойкость и другие ключевые свойства материала.

Стекловидная составляющая находится в виде прослоек стекла, связывающих кристаллическую фазу. Обычно в керамическом веществе её содержится от 1 до 10 %, она снижает механическую прочность и ухудшает тепловые показатели материала. Однако стеклообразующие компоненты (глинистые вещества) облегчают технологию изготовления изделий.

Газовыми включениями являются газы, находящиеся в порах керамики; по ним керамические материалы подразделяют на плотные, без открытых пор и пористые. Наличие даже закрытых пор нежелательно, так как снижается механическая прочность материала.

Большинство видов специальной технической керамики обладает плотной спекшейся структурой поликристаллического строения.

Керамика очень многообразна, не разрушается в более широком, интервале температур по сравнению с другими материалами. Её упругость сравнительно ограничена, зато коэффициент термического расширения изменяется в чрезвычайно широких пределах.

В мире современных материалов керамике принадлежит заметная роль, обусловленная широким диапазоном её разнообразных физических и химических свойств. Она не окисляется и устойчива в более высокотемпературной области, чем металлы, полимеры и пластмассы на их основе: например, температура плавления карбида гафния (3 930 °С)

на 250 °С выше, чем у вольфрама. Термическая устойчивость распространенных керамических материалов (оксидов алюминия, магния, тория) намного превышает стабильность большинства сталей и сплавов. Модуль упругости керамических волокон и усов на порядок выше, чем у металлов.

С точки зрения электропроводности керамика в существенной мере превосходит многие другие материалы и имеет исключительно широкий диапазон применения – от классических диэлектриков до сверхпроводников.

Керамические материалы по сравнению с металлами и пластмассами обладают большей устойчивостью к износу, различным видам коррозии и радиационным воздействиям. Низкая теоретическая плотность (от 3,5 – у карбида кремния до 6,0 – у стабилизированного диоксида циркония) обеспечивает ей высокие удельные прочностные характеристики.

К несомненным достоинствам керамики относятся доступность и практическая неисчерпаемость исходного сырья для производства её наиболее перспективных промышленных видов. Повышенный интерес к этим материалам вызван потенциально низкой стоимостью приготовленных из них изделий.

Современные виды керамики по характеру их применения делят на две группы: конструкционную и функциональную. При этом под конструкционной понимают материалы, используемые для создания механически стойких конструкций, а под функциональной – со специфическими электрическими, магнитными, оптическими и термическими функциями.

С химической точки зрения керамику подразделяют на кислородную и бескислородную. Первую группу составляют изделия на основе оксидов и силикатов. К бескислородной керамике относятся материалы, полученные на основе карбидов, нитридов, боридов, сульфидов и т.д. На стыке выделенных классов керамических материалов может быть создана целая гамма гибридных веществ (ситаллы, сиалоны и т.д.).

Химические элементы, составляющие основу керамических материалов, образуют в Периодической системе Д.И. Менделеева компактную группу, включающую 12 элементов. Действительно, важнейшими компонентами современной керамики являются оксиды алюминия Al_2O_3, циркония ZrO_2, кремния SiO_2, бериллия BeO, титана TiO_2, магния MgO, силикаты магния и алюминия, нитриды кремния, бора, алюминия, карбиды кремния и бора, бориды, фториды и сульфиды этих элементов.

Среди керамических материалов по применению следует выделить три основные группы: классические диэлектрики, сегнето- и пьезоэлектрики, а также твёрдые электролиты.

В зависимости от назначения электротехнические керамические материалы подразделяют на: конденсаторные и установочные. В свою очередь в каждой группе они делятся на высоко- и низкочастотные. В сумме все керамические электротехнические материалы объединены в десять классов.

Конденсаторная керамика имеет высокие диэлектрическую проницаемость, электрическую и механическую прочность, термостабильность, малые тангенс угла диэлектрических потерь и коэффициент диэлектрической проницаемости, отрицательное значение температурного коэффициента диэлектрической проницаемости. Основу сырья в производстве конденсаторной керамики составляют кристаллообразующие оксиды титана, олова, циркония, стронция, кальция, магния, алюминия и др. Данные вещества малопластичны. В связи с этим в процессе изготовления материалов необходимой пластичности в керамическую массу добавляют органическую связку, выгорающую при обжиге.

Высокочастотная конденсаторная керамика в своём составе содержит большое количество кристаллической и малое число бесщелочной аморфной фаз. Такие керамические материалы бывают трёх классов.

Керамика I группы создаётся на основе титанатов стронция $SrTiO_3$ или кальция $CaTiO_3$. Детали из неё применяют для изготовления высокочастотных конденсаторов, к которым не предъявляют требований стабильности их ёмкости. Вторая разновидность таких керамических материалов производится из твёрдых растворов цирконата $CaZrO_3$ и титаната кальция $CaTiO_3$ или нитратов алюминия $Al(NO_3)_3$ и кальция $Ca(NO_3)_2$. Они используются в производстве термокомпенсирующих и разделительных конденсаторов низкого и высокого напряжения. Основу керамики третьего вида составляют кристаллообразующие твёрдые растворы станата ($CaSnO_3$), титаната и цирконата кальция. Вся вычококастотная конденсаторная керамика имеет диэлектрическую проницаемость от 10 до 230 и тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 1 МГц не более 0,0006. Получающийся материал обладает наибольшей термостабильностью и идёт на изготовление контурных конденсаторов высокой стабильности.

Низкочастотные конденсаторные керамические материалы характеризуются большими диэлектрической проницаемостью (900) и тангенсом угла диэлектрических потерь (при частоте 1 000 Гц tgδ 0,002 – 0,025).

Данные материалы делят на два типа, и они составляют четвертый и пятый класс. Керамика четвертого класса производится из твёрдых растворов титанатов стронция $SrTiO_3$ и висмута $Bi_4Ti_3O_{12}$. Она применяется в производстве низкочастотных и однополярных видеоимпульсных конденсаторов. Пятый класс керамических материалов изготавливается на основе твёрдых растворов титаната и цирконата бария, титаната висмута, ниобитов свинца, стронция и кальция. В некоторых случаях используется метаниобат свинца $PbNb_2O_6$. Из данных материалов производят разделительные и блокированные конденсаторы.

Установочные высокочастотные керамические электротехнические материалы характеризуются тангенсом угла диэлектрических потерь, который мало зависит от температуры и частоты, а также высокой механической прочностью. Все они обладают положительным температурным коэффициентом диэлектрической проницаемости. Данные материалы составляют шестой, седьмой и восьмой классы керамики.

В свою очередь керамические материалы шестого класса по химическому составу делятся на три группы. Первую группу составляет форстеритовая керамика. Её кристаллообразующая фаза состоит из форстерита $2MgO•SiO_2$, образующегося после обжига талька и оксида кремния. В керамическую массу также добавляют бораты и углекислый барий. Кристаллическая фаза данных керамических ЭТМ в некоторых случаях также содержит совместно форстерит и шпинель – $MgO•Al_2O_3$. Эти керамические материалы применяются для изготовления согласованных металлокерамических спаев в радиолампах, изоляторов корпусов полупроводниковых приборов на основе спаев керамики с металлами, обладающих повышенным коэффициентом линейного расширения ТК*l*. Последующие группы представляют цельзиановые и виллемитовые керамические ЭТМ. Они получены на основе цельзиана $BaO•Al_2O_3•2SiO_2$ и виллемита $2ZnO•2SiO_2$. Цельзиановая керамика по механическим свойствам уступает фарфору и стеатитам. Изоляционные свойства характеризуются следующими параметрами: при постоянном токе ρ_v равно 10^{16} Ом•м при 200 °С и 10^{11} Ом•м при 600 °С; ρ_s равно 10^{12} Ом; tgδ при частоте в 1 МГц и 20 °С составляет $10•10^{-3}$; $E_{пр}$ при частоте в 50 Гц равна $20•10^3$ кВ/м. Применяют эти материалы в производстве каркасов катушек со стабильной индуктивностью и конденсаторы малой мощности.

Керамика седьмого класса изготавливается из природного магнезиального (силикатного) сырья, преимущественно талька $3MgO•4SiO_2•2H_2O$, который благодаря своей чрезвычайной мягкости

легко размалывается в порошок. Наибольшее распространение из материалов данного типа получили стеатиты, аморфную фазу которых составляет бесщелочное стекло. В исходное сырье такой керамики также добавляют глинистые компоненты, искусственно синтезированный метасиликатный магний и ещё некоторые новые синтетические силикатные составляющие. Концентрация глинистых компонентов в стеатитах лежит в интервале от 5 до 15 %. Его специальные сорта с особо малой концентрацией примесей оксидов железа, предназначенные для высокочастотной изоляции, имеют хорошие механические свойства. Изоляционные свойства стеатитов характеризуются следующими параметрами: при постоянном токе ρ_v равно 10^{15} Ом·м при 20 °С и 10^6 – 10^7 Ом•м при 600 °С; ρ_s равно 10^{10} Ом; $\varepsilon_г$ при частоте 50 Гц составляет 5 – 7; tgδ при частоте в 1 МГц и нормальной температуре (20 °С) – (12 – 20)•10^{-4}, а при 100 °С – (15 – 24)•10^{-4}; $E_{пр}$ при частоте в 50 Гц и 20 °С равна (20 – 30)•10^3 кВ/м. Преимуществом стеатитовой керамики является также малая усадка при обжиге, позволяющая получать изделия сравнительно точных размеров. Он также не нуждается в глазуровке и может сравнительно легко обрабатываться шлифовкой. Различают пластичную и непластичную стеатитовую керамику. Такое деление определяется составом исходных компонентов и технологией изготовления материала. Стеатиты используют для изготовления изолирующих колец, проходных изоляторов, опорных плит и подложек, элементов корпусов полупроводниковых приборов и интегральных схем.

Алюмооксидная или глиноземистая керамика относится к восьмому классу. Основу её составляет оксид алюминия (95 – 98 %). В него также добавляют минерализаторы (мрамор и глина). Важнейшим для электронной техники керамическим диэлектриком, несомненно, являются обе его полиморфные модификации α и β, называемые корундом и глинозёмом соответственно. На долю этих двух видов приходится свыше 1/3 всей высокотехнологичной керамики. Данные керамические электротехнические материалы получают из предварительно обожженного молотого технического глинозема или электроплавленного корунда. Общее содержание стекловидной фазы колеблется от 8 до 14 %.

Глинозёмистая керамика – это непластичный, очень твёрдый, обладающий высокой нагревостойкостью (рабочая температура до 1 600 °С) материал. Его диэлектрические свойства определяются концентрацией содержащихся в ней примесей и добавок, а также структурой и фазовым составом. Широкое применение изделий из алюмооксидной керамики

ограничивается его высокой стоимостью и сложностью технологии производства. Основная область применения алюмооксидной керамики в производстве подложек интегральных схем. Они представляют собой тонкие пластины, на которых собираются микросхемы. Она также применяется в качестве изоляции для электронных ламп, из неё изготавливают вакуум-плотные переходные изоляторы корпусов полупроводниковых приборов и радиотехнических изоляторов, испытывающих большие механические нагрузки. β-Глинозём является полиалюминатом натрия, состав которого описывают формулой $Na_2O•11Al_2O_3$ ($NaAl_{11}O_{17}$). Глинозёмистая керамика характеризуется уникальным совмещением высокого удельного электросопротивления (при постоянном токе ρ_v и 20 °С равно 10^{16} Ом•м, а при 600 °С – 10^8 – 10^{10} Ом•м) и теплопроводности с малым tgδ [при частоте в 50 Гц и нормальной температуре (20 °С) составляет (0,2 – 1,0)•10^3]. При 50 Гц электрическая прочность алюмооксидной керамики достигает не менее (10 – 17)•10^3 кВ/м. Высокая катионная проводимость в сочетании с химической и термической стабильностью поликристаллической керамики на основе β-Al_2O_3 делают её исключительно перспективной в качестве твёрдого электролита разнообразных электрохимических систем, включая твёрдофазные батареи и аккумуляторы с высокой энергоёмкостью, газоанализаторы и элементы памяти. Использование необычных свойств β-Al_2O_3 назвали революцией в электрохимии. Области его применения постоянно расширяются, и среди них уже нашли признание: твёрдофазные батареи, электрохимические детекторы для определения содержания водорода, серы или галогенов в газовых средах; аккумуляторы электрической энергии; электрохимические детекторы и регуляторы концентрации натрия в амальгамах и гальванические ячейки для очистки металлов и сплавов от примеси натрия.

Одним из наиболее применяемых алюмооксидных электроизоляционных керамических материалов является электротехнический фарфор. Его основа являются природный глинозем (Al_2O_3), каолин ($Al_2O_3•2SiO_2•2H_2O$ или $H_4Al_2Si_2O_9$) – белая глина, кварц (SiO_2), полевой шпат ($K_2O•Al_2O_3•2SiO_2$ или $K_2Al_2Si_6O_{16}$), а также силикат кальция $CaSiO_3$. По своей структуре фарфор представляет собой кристаллики муллита $Al_2O_3•2SiO_2$ и кварца SiO_2, промежутки между которыми заполнены остальным стеклообразным материалом. Концентрация основных оксидов составляет SiO_2 – 70 %; Al_2O_3 – 25 %; K_2O, Na_2O, Fe_2O_3 и др. – 5 %.

Сущность технологического процесса производства данного материала заключается в следующем: очистка основного сырья от примесей, тщательное его измельчение и смешивание с водой, формование изделий, сушка, глазуровка и обжиг. Обжиг это самая чрезвычайно важная операция в технологической схеме производства, в ходе её определяются свойства будущего материала.

Электротехнический фарфор имеет следующие механические и физико-химические характеристики: плотность составляет 2,3 – 2,5 г/см^3; Tkl – (3,0 – 4,5)•10^{-6} К$^{-1}$; пределы прочности при сжатии, растяжении и изгибе – 400 – 700, 45 – 70 и 80 – 150 МПа соответственно; удельная ударная вязкость – 1,8 – 2,2 кДж/м^2; при нормальной температуре ρ_v равно $10^{13} – 10^{15}$ Ом•м, при 600 °С – 10^6 Ом•м; ρ_s – 10^{10} Ом; $\varepsilon_г$ при частоте 50 Гц составляет 5 – 8; tgδ при частоте 50 Гц равен 0,025 – 0,030; $E_{пр}$ – (10 – 30)•10^3 кВ/м. Однако при повышении температуры его электроизоля-ционные свойства ухудшаются.

Простой электротехнический фарфор применяется в производстве низко- и высоковольтных изоляторов широкого спроса, а именно, подвесные и штыревые изоляторы линий электропередач.

Введением в состав электротехнического фарфора модифицирующих добавок получены его разновидности с улучшенными качествами, а именно: радио- и ультрафарфор.

В радиофарфоре его стекловидная фаза облагорожена добавлением оксида бария BaO, который очень сильно уменьшает диэлектрические потери материала и проводимость стекловидной фазы. Большая пластичность стекломассы в радиофарфоре обусловлена высокой концентрацией в ней глины (до 40 %). Изоляционные свойства радиофарфора выше, чем у электротехнического: так удельное сопротивление в два раза больше; при частоте в 1 МГц и нормальной температуре (20 °С) tgδ составляет (35 – 40)•10^{-4}, а при 100 °С – (50 – 60)•10^{-4}, $E_{пр}$ равна (15 – 20)•10^3 кВ/м. С начала развития электротехники и по настоящее время он является одним из основных материалов для производства таких установочных деталей как розетки, патроны электроламп и пр. Данный материал также используется для изготовления каркасов катушек индуктивности, ламповых панелей, изоляции статорных пластин воздушных конденсаторов, антенных изоляторов.

Ультрафарфор отличается ещё большей концентрацией оксида алюминия (глинозёма до 80 %), обладает высокой механической прочностью, хрупкостью и теплопроводностью. Недостатками его

являются высокие значения тангенса угла диэлектрических потерь, быстро увеличивающиеся при повышении температуры: при частоте в 1 МГц при 20 °С tg δ составляет (6 – 9)•10^4, а при 100 °С – (15 – 16)•10^4. Электрическая прочность такая же, как у радиофафора, и равна (15 – 20)•10^3 кВ/м. Ультрафарфор применяется в производстве установочных деталей сложной конфигурации, высоковольтных конденсаторов, вакуум-плотных спаев с металлами, плат и радиотехнических подложек.

Наиболее перспективной разновидностью керамики являются керамические электролиты, т.е. материалы с высокой ионной подвижностью и соответственно ионной проводимостью. В отличие от классических жидких электролитов проводимость многих керамических униполярна и обусловлена чаще всего разупорядочением одной их подрешёток кристаллов. Твёрдые кислородсодержащие керамические электролиты – основа топливных элементов, электролизёров, высокотемпературных нагревателей и насосов, твёрдофазных батарей и аккумуляторов с высокой энергоёмкостью, газоанализаторов и элементов памяти.

У оксидных материалов необходимый для твёрдого электролита уровень проводимости (≥ 10^{-1} Ом$^{-1}$•см$^{-1}$) достигается лишь при 600 – 700 °С. Это ограничивает область применения кислородпроводящих фаз высокотемпературными процессами, но среди них есть и такие, использование которых позволяет решать кардинальные проблемы.

Превращение химической энергии в электрическую осуществляется в топливных элементах или электрохимических генераторах с твёрдыми электролитами. В простейшем случае такой топливный элемент состоит из керамической трубки стабилизированного диоксида циркония, на внешнюю и внутреннюю поверхность которой нанесены электронопроводящие электроды (платина). Если один из электродов непрерывно омывать кислородом или воздухом, а второй – газообразным топливом, например метаном, то между электродами возникнет электродвижущая сила.

В последние годы внимание многих исследователей направлено на поиск новых оксидных материалов с высокой подвижностью ионов щелочных металлов при умеренных температурах, причем особое внимание уделено литийсодержащим соединениям. Это не случайно и обусловлено высокими энергоёмкостью (до 560 Вт Ч/кг) и электродвижущей силой (до 2,8 В) химических источников тока на их основе.

Материалы из неметаллических нитридов являются высокотермостойкими, они имеют низкие электро- и теплопроводность. При обычной температуре это изоляторы, а при высокой – полупроводники.

С повышением температуры коэффициент линейного расширения и теплоёмкость увеличиваются. Твёрдость и прочность этих нитридов меньше, чем у карбидов и боридов. В вакууме при высоких температурах они разлагаются. Данные соединения стойки к окислению и действию металлических расплавов.

Нитрид бора α-BN «белый графит» или боразон имеет гексагональную, графитоподобную структуру. Он получается действием аммиака на оксид или хлорид бора. Это мягкий порошок, стойкий к нейтральной и восстановительной атмосфере, используется как огнестойкий смазочный материал, изделия из него термостойки. Спеченный нитрид бора хороший диэлектрик при 1 800 °С в бескислородной среде. На воздухе при 800 °С он окисляется, кипящая вода и слабые кислоты разрушают его с образованием борной кислоты H_3BO_3 и аммиака. Наиболее чистое соединение применяется в качестве материала обтекателей антенн и электронного оборудования летательных аппаратов.

3.2.4. Активные диэлектрики

Активные диэлектрики отличаются от пассивных тем, что их свойствами, в том числе и электрическими, можно управлять в широком диапазоне, действуя на них различными внешними факторами, а именно, электрическим и магнитным полями, изменением температуры, давления и так далее. Такие материалы можно использовать для производства рабочих элементов в разнообразных датчиках, преобразователях, генераторах, модуляторах и тому подобное.

К ним относят сегнето-, пьезо- и пироэлектрики, электролюминофоры, материалы для излучателей и затворов в лазерной техники, электреты, диэлектрики для оптической генерации и электрооптические материалы.

Сегнетоэлектриками являются вещества, которые обладают спонтанной (самопроизвольной) поляризацией, меняющей направление при приложении внешнего электрического поля. В определённом интервале температур данные материалы имеют индивидуальные отличительные свойства. Сегнетоэлектрическая точка Кюри $T_к$ – это температура, характеризующая изменение свойств сегнетоэлектриков. Доменную структуру и сегнетоэлектрические свойства такие материалы имеют при температурах меньше $T_к$. С её понижением кристаллические решётки деформируются и теряют симметричность, например, куб может

перейти в ромб. При температурах выше $T_к$ доменная структура сегнетоэлектриков также нарушается, и они преобретают параэлектрическое состояние, при котором их кристаллические решётки вновь приобретают симметричность, т.е. происходит фазовое превращение. Доменная структура сегнетоэлектриков определяет резкую зависимость их относительной диэлектрической проницаемости от температуры и нелинейную поляризованности материала от напряжённости электрического поля, называемую диэлектрической петлей гистерезиса.

В зависимости от химической природы сегнетоэлектрики делят на ионные и дипольные. К первой группе относятся кислородсодержащие соединения, например, титанат бария $BaTiO_3$. Он кристаллизуется в кубической решётке перовскитного типа. Её основу составляют титанкислородные октаэдры, расположенные в центре, а ионы бария в вершинах куба (рис. 3.3).

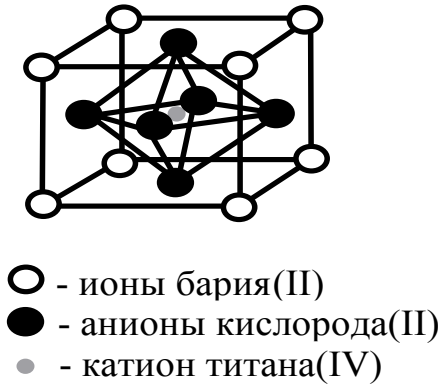


Рис. 3.3. Кристаллическая решётка титаната бария

Наряду с титанатом бария, ионными сегнетоэлектриками являются титанат свинца $PbTiO_3$ и висмута $Bi_4Ti_3O_{12}$, ниобаты лития $LiNbO_3$, калия $KNbO_3$ и свинца $PbNb_2O_6$, биметальный барийнатриевый ниобат $Ba_2NaNb_5O_{15}$, танталаты лития $LiTaO_3$ и свинца $PbTa_2O_6$, молибдат гадолиния $Gd_2(MoO_4)_3$, манганит иттрия $YMnO_3$, сульфоиодид сурьмы SbSJ, нитрат калия KNO_3, нитрит натрия $NaNO_2$ и фосфат калия и титанила $KTiOPO_4$. Данные соединения получаются в виде поликристаллов по стандартной керамической технологии. Все они нерастворимы в воде, имеют высокую механическую прочность, большие значения температуры Кюри и спонтанной поляризованности. Самая высокая температура Кюри у ниобата лития (около 1 200 °С).

К дипольным кристаллам относятся сегнетова соль ($NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$), производные триглицина – сульфат ($NH_2CH_2COOH_3 \cdot H_2SO_4$), селенат ($NH_2CH_2COOH_3 \cdot H_2SeO_4$), фтороберилат ($NH_2CH_2COOH_3 \cdot H_2BeF_4$), дигидрофосфат калия ($KH_2PO_4$), дидейтерофосфат калия (KD_2PO_4), гуанидиналюминийсульфат $C(NH_2)_3Al(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ и сульфат аммония $(NH_4)_2SO_4$.

В отличие от ионных соединений дипольные кристаллы являются растворимыми в воде и механически непрочными веществами. Из водных растворов этих соединений можно вырастить крупные монокристаллы. Точки Кюри дипольных сегнетоэлектриков имеют значения меньше комнатной температуры. Так кристаллы дигидрофосфата калия переходят в сегнетоактивное состояние при –150 °С.

Сегнетоэлектрики применяют в производстве диэлектрических усилителей с большой нелинейностью поляризации, модуляторов, малогабаритных низкочастотных конденсаторов с большой удельной ёмкостью, и др. управляемых устройств, для модуляции и преобразования лазерного излучения, в акусто- и пьезоэлектрических преобразователях.

Конденсаторные сегнетоэлектрические материалы имеют в своём составе в основном титанаты стронция, висмута и бария в различных соотношениях. В качестве добавок для изменения свойств в них вводят оксиды висмута, циркония или цирконата бария. Данные материалы используются при изготовлении конденсаторов малых размеров, работающих на низких напряжениях, а также, эксплуатируемых при нормальных условиях или высоких напряжениях.

Наиболее известными и широкоприменяемыми являются:

1. Сегнетокерамика Т-900. Данный материал изготовлен на основе твёрдого раствора титанатов стронция $SrTiO_3$ и висмута $Bi_4Ti_3O_{12}$. Он имеет слабо выраженную зависимость диэлектрической проницаемости (ε) от температуры. Максимум ε соответствует точке Кюри, равной – 140 °С. В области рабочих температур (–50 °С + 150 °С) температурная зависимость диэлектрической проницаемости слегка падающая. Среднее значение ε составляет 900.

2. Сегнетокерамика – СМ-1. Её получают на основе титаната бария с добавкой окислов циркония и висмута. Она относится к материалам со сглаженной зависимостью диэлектрической проницаемости от температуры. Сегнетокерамика – СМ-1 используется для изготовления малогабаритных конденсаторов на низкие напряжения.

3. Материал Т-8000. Он произведён на основе твёрдого раствора титаната $BaTiO_3$ и цирконата бария $BaZrO_3$ и является материалом с максимальным значением ε в заданном диапазоне температур. Максимум диэлектрической проницаемости находится в области комнатной температуры и составляет 8 000. Используется для изготовления конденсаторов при комнатной температуре, работающих в нешироком диапазоне температур.

Нелинейная сегнетокерамика – это материалы, у которых ε нелинейно и сильно зависит от напряженности электрического поля. Основной кристаллической фазой этих материалов являются твёрдые растворы титаната (или станата) бария $Ba(Ti,Sn)O_3$ и ниобата (цирконата или станата) свинца $Pb(Ni,Zr,Sn)O_3$.

Данные материалы получили название варикондов. Данное слово является производным от «вариация» и «конденсатор». С их помощью управляют изменением ёмкости электрической цепи. Одна из важнейших характеристик варикондов – коэффициент нелинейности К – отношение максимального значения ε диэлектрика к начальной ε_0 материала. Для различных материалов К изменяется от 4 до 50.

Нелинейную сегнетокерамику применяют в стабилизаторах переменного напряжения, механизмах искрогашения, для повышения контрастности электрических устройств изображения, индикаторов, телевизионных экранов, диэлектрических усилителях, приборов автоматики, работающих на низких частотах и не критичных к таким недостаткам, как большие потери, гистерезисный характер зависимости диэлектрической проницаемости от напряженности электрического поля, температурной и временной нестабильности.

Сегнетоэлектрики с прямоугольной петлёй гистерезиса используют в запоминающих устройствах (ЗУ) электронно-вычислительных машин (ЭВМ). В отсутствие внешнего электрического поля поляризованный сегнетоэлектрик имеет два стабильных состояния с поляризованностями одинакового значения, но разноименными знаками. Одно из них в запоминающей ячейке ЭВМ соответствует хранению единицы, второе – нуля. Меняя напряжение записи, сегнетоэлектрик можно переводить из одного состояния в другое.

Сегнетоэлектрики для запоминающих устройств должны иметь малую коэрцитивную силу, большую остаточную поляризованность; высокое быстродействие, определяющееся временем переключения (переполяризации) из одного состояния в другое. Прямоугольная петля гистерезиса наблюдается в монокристаллических сегнетоэлектриках.

В качестве таких материалов наиболее широко используется керамика на основе твёрдых растворов цирконата – титаната свинца, а также триглицинсульфат (ТГС).

Сегнетокерамические материалы на основе твёрдых растворов титанатов бария – стронция $BaTiO_3 – SrTiO_3$, бария – свинца $BaTiO_3 – PbTiO_3$, стронция – свинца $SrTiO_3 – PbTiO_3$, титаната бария $BaTiO_3$ – станната бария $BaSnO_3$, титаната бария $BaTiO_3$ – цирконата олова $SrZrO_3$ легированные неодимом и марганцем по характеру электропроводности следует отнести к сегнетополупроводникам. Данные соединения обладают *позисторным эффектом.* Он заключается в следующем: проводимость данных материалов вблизи точки Кюри резко падает и только при повышении температуры выше данной точки вновь увеличивается. Материалы, обладающие этим эффектом, называют *позисторами*. Они имеют номинальное сопротивление, лежащее в интервале, от 10 Ом до 10 кОм; ТКρ равен $(0,1 – 0,2)•К^{-1}$. Их применяют для измерения и регулирования температуры, термокомпенсации радиосхем, в малогабаритных термостатах, стабилизаторах тока, в пусковых системах двигателей, для авторегулировки и др.

Пьезоэлектрики – это сегнетоэлектрики, обладающие пьезоэлектрическим эффектом. В зависимости от назначения их подразделяют на четыре класса.

К первому относятся материалы, используемые для изготовления высокочувствительных пьезоэлементов, работающих в режиме поглощения или излучения слабых механических колебаний. Во второй входят вещества, предназначенные для пьезоэлементов, эксплуатирующихся в условиях сильных электрических и механических напряжений. Это мощные источники ультразвука и системы зажигания. Третий класс составляют материалы, применяющиеся в пьезоэлементах, обладающих повышенной стабильностью частотных характеристик во времени и изменении температуры. И последний – это вещества особого назначения. Например, когда в процессе эксплуатации пьезоэлементов используются повышенные температуры. В данном качестве лучше всего применять сегнетоэлектрики с высокой точкой Кюри.

Веществ, обладающих пьезоэлектрическим эффектом, существуют тысячи. Однако применение нашли лишь немногие из них. Наиболее широко используются кварц, ниобат и танталат лития ($LiNbO_3$ и $LiTaO_3$), сульфат лития Li_2SO_4, сульфиды цинка и кадмия (ZnS и CdS), оксид цинка ZnO, сегнетова соль, титанат $PbTiO_3$ и цирконат свинца $PbZrO_3$, а также титанат бария $BaTiO_3$ и его различные производные.

Кварц (горный хрусталь) – двуокись кремния (SiO_2), широко распространённый в природе минерал, который обладает высокими электрическими свойствами; стабильностью частоты собственных колебаний; сравнительно небольшим значением пьезомодуля, малозависящим от температуры и влажности окружающей среды; высокой твёрдостью и механической прочностью; сильной анизотропией и высокой стоимостью. Наряду с природными кристаллами всё более широко применяются искусственные, которые сохраняют свою механическую прочность до 500 °С. Тогда как природные стабильны только до 250 °С. Двуокись кремния представляет собой бесцветные прозрачные кристаллы в виде усеченных шестигранных призм (рис. 3.4).

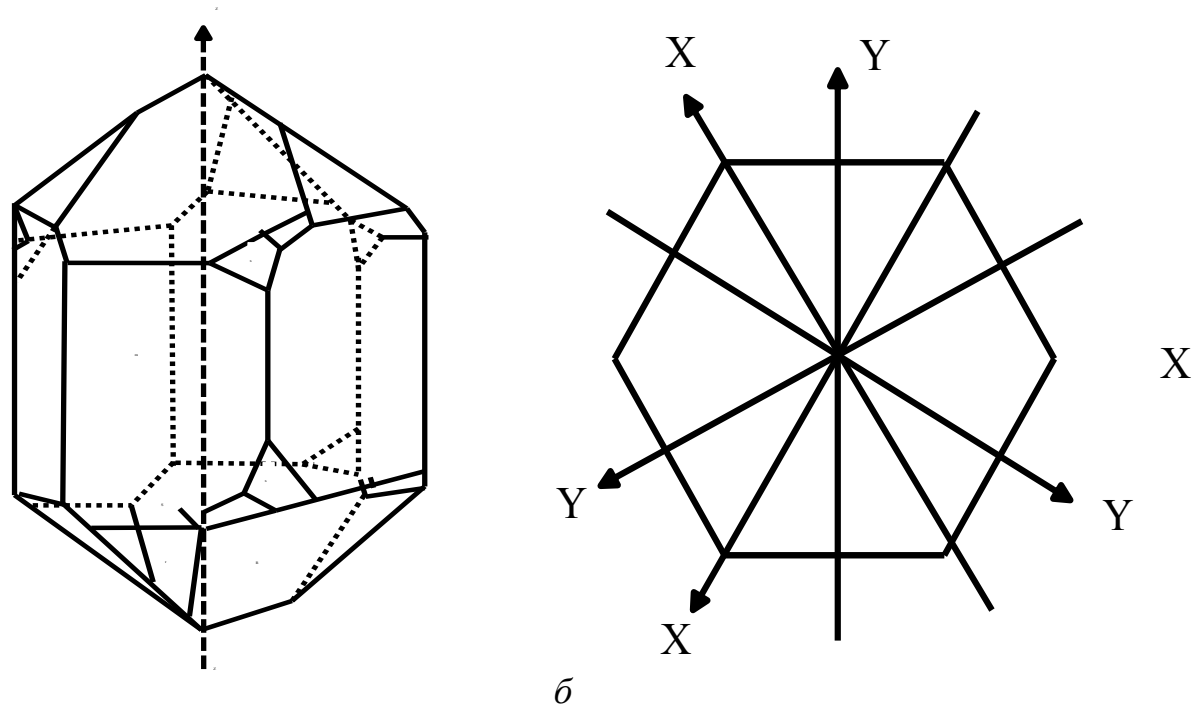


Рис. 3.4. Форма кристалла кварца (*а*) и расположение его осей (*б*)

Кварц имеет оси: главную оптическую Z, три электрические Y и три механические X. Z пронизывает кристалл вдоль, через вершины пирамид. X пролегают через вершины шестиугольника в плоскости, перпендикулярной Z. Y проходят перпендикулярно сторонам того же шестиугольника. Пластины, применяемые для изготовления устройств, представляют собой вырезанные из кристалла срезы, ориентированные относительно осей X, Y, Z. Срезы кварца, перпендикулярные Z, не обладают пьезоэффектом. Поляризацию вдоль Y можно получить

только за счет сдвига механических напряжений. Продольный пьезоэффект имеется только в направлении X. Однако наибольшее применение находят пластины косых срезов кристалла, грани которых наклонены по отношению к его осям. Кварц применяют для стабилизации частоты генераторов электрических колебаний, для получения и наблюдения ультразвуков, а также в различных измерительных приборах и для изготовления эталонов времени.

Ниобат лития $LiNbO_3$ (точка Кюри 1 200 °C) и танталат лития $LiTaO_3$ (точка Кюри 610 °C) представляют собой синтетические кристаллы, которые часто используют вместо кварца. Они обладают более высокими пьезоэлектрическими характеристиками, и их применение наиболее перспективно в диапазоне высоких и сверхвысоких частот. Эти материалы применяют в основном в линиях задержки и фильтрах объёмных и поверхностных волн. Использование этих кристаллов позволяет снизить влияние паразитных колебаний, расширить полосу пропускания при меньших размерах, уменьшить сопротивление в поясе прозрачности.

Широко применяется серия пьезоэлектрических материалов, носящих условное название ЦТС (за рубежом PZT). Основой их является твёрдый раствор, содержащий 53 – 54 % цирконата свинца и 46 – 47 % титаната свинца. Для улучшения характеристик в основной раствор вводятся добавки титаната стронция, а также оксидов некоторых d- и f-элементов, а именно ниобия, тантала, лантана, неодима и др. Температура Кюри полученных материалов превышает 250 °C, и у них отсутствуют низкотемпературные фазовые переходы, что приводит к большой стабильности диэлектрической проницаемости и пьезомодуля по сравнению с характеристиками керамики на основе титаната свинца. Пьезоэлектроичсеская керамика системы ЦТС применяется в производстве пьезопреобразователей.

Сульфид цинка (сфалерит) ZnS, сульфид кадмия CdS и оксид цинка ZnO являются пьезополупроводниками, которые используют в основном для пленочных преобразователей электромагнитных колебаний в акустические на высоких и сверхвысоких частотах (до 40 ГГц). Плёнки подобных соединений напыляются в вакууме непосредственно на поверхность изделия, в котором необходимо возбуждать акустические волны.

Пьезокерамика является материалами для производства детонаторов, датчиков давлений, деформаций, ускорений, вибраций, телефонов, микрофонов, пьерозонансных фильтров и др.

Пироэлектрики – это диэлектрики, обладающие пироэлектрическим эффектом. Пироэлектрический эффект заключается в изменении спонтанной поляризованности диэлектриков при изменении температуры. Пироэлектрики спонтанно поляризованы, однако, по сравнению с сегнетоэлектриками, направление их поляризации не меняется под действием электрического поля. Типичными представителями линейных пироэлектриков являются турмалин и сульфат лития. Значительным пироэффектом также обладают кристаллические ниобат бария-стронция, триглицинсульфат, ниобат и танталат лития. Данные материалы применяются при создании тепловых датчиков и приемников лучистой энергии, предназначенных, в частности, для регистрации инфракрасного и СВЧ-излучения.

Электреты – это диэлектрические материалы, которые долгое время могут сохранять поляризованное состояние, а также в окружающем их пространстве создавать электрическое поле. Принципиальная возможность получения таких материалов была предсказана Фарадеем. Термин «электрет» был предложен Хевисайдом в 1896 году по аналогии с английским «magnet» – постоянный магнит. Первые их экземпляры были получены в 20-е годы 20 века, а именно в 1922 году японским исследователем Егучи. Он охладил в сильном электрическом поле расплав карнаубского воска и канифоли. Электрическое поле сориентировало полярные молекулы, и после охлаждения материал остался в поляризованном состоянии.

В зависимости от способа формирования заряда различают электро-, термо-, фото-, радио- и трибоэлектреты (рис. 3.5).

Электроэлектреты получают воздействием на диэлектрик только электрического поля при комнатной температуре. Свободные носители зарядов (ионы и электроны), ускоренные электрическим полем, бомбардируют поверхность диэлектрика в промежутке между ним и электродом (рис. 3.5, *г*) и создают тем самым заряженный поверхностный слой. Термоэлектреты изготавливают при охлаждении нагретого или расплавленного диэлектрика в сильном электрическом поле (рис. 3.5, *а*). После охлаждения подвижность полярных молекул или свободных зарядов резко уменьшается, и диэлектрик может сохранять остаточную поляризацию длительное время. Фотоэлектреты производят при совместном действии электрического поля и световой энергии на материалы, обладающие фотопроводностью. После прекращения воздействия световой энергии носители разноименных зарядов оказываются «замороженными» у противоположных сторон диэлектрика,

который превращается в электрет (рис. 3.5, *б*). При хранении в темноте фотоэлектрики могут удерживать заряды от нескольких суток до нескольких месяцев. Радиоэлектреты получают при воздействии на диэлектрик радиоактивного излучения (ускоренных заряженных частиц). В результате ударной ионизации поверхностного слоя диэлектрика или внедрения в него ускоренных заряженных частиц на поверхности материала образуется заряженная оболочка (рис. 3.5, *в*). Трибоэлектреты образуются при трении двух диэлектриков. При плотном контакте двух изоляционных материалов электроны первого с меньшей работой выхода переходят во второй, имеющий большую работу выхода (рис. 3.5, *д*).

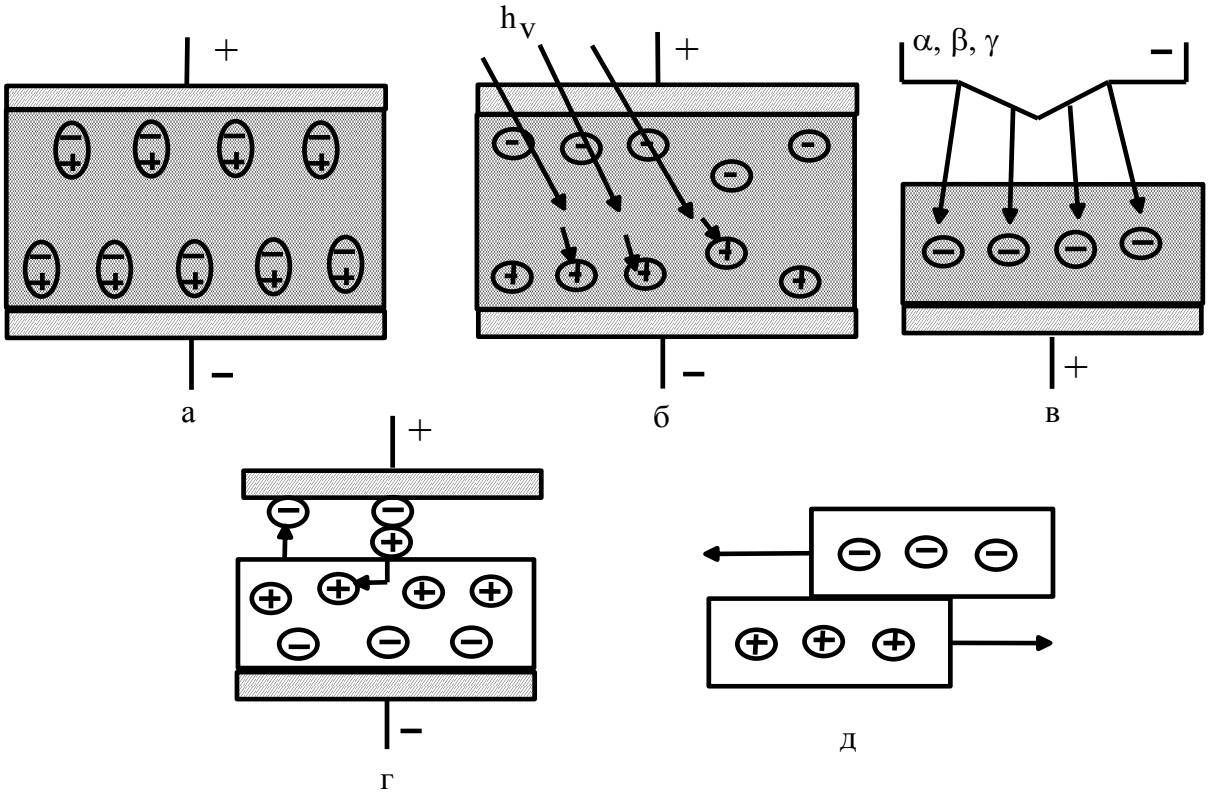


Рис. 3.5. Схемы формирования зарядов в:
а – термо-; *б* – фото-; *в* – радио-; *г* – электро- и *д* – трибоэлектретах

С течением времени заряд электрета изменяется, что связано с разрушением остаточной поляризации. Время, в течение которого значение стабилизированного заряда уменьшается в 2,72 раза, называют «временем жизни» электрета. Оно может равняться десяткам, а для хороших материалов – сотням лет.

Электретами могут быть как органические, так и неорганические вещества. По своему происхождению они делятся на природные и синтетические. Природными являются смолы (канифоль, шеллак, янтарь)

и их смеси, а также сахар, асфальт, эбонит, слюда и др. Синтетические материалы обладают низкой стабильностью величины заряда, очень высокой чувствительностью к условиям хранения, временем жизни не более 1 года. Электреты разрушаются при плавлении или воздействии сильного переменного электрического поля, ультразвука и поля высокой частоты. Хранят органические электреты в закороченном состоянии, например, упакованными в фольгу. При неправильном хранении или нахождении электрета в среде с относительной влажностью более 80 % происходит сравнительно быстрое уменьшение плотности зарядов. Природные электреты не применяются для производства изделий радиоэлектроники.

Органическими электретами являются тонкие слабополярные и нейтральные полимерные плёнки (полиэтилентерафталат, поликарбонаты, полипропилен и др.) с высокими диэлектрическими свойствами. Синтетические (плёночные) применяют в микрофонах, вибропреобразователях, телефонах. Электреты из неорганических материалов представляют собой группу материалов из титаносодержащей керамики, ситаллов, различных стёкол (малощелочного, боросиликатного, кварцевого и др.). Они применяются в производстве электростатических вольтметров, элементов электрической памяти, дозиметров проникающей радиации, влажности, для световой записи информации на диэлектрическую плёнку (аналогично записи на магнитную ленту).

Диэлектриками нового поколения являются материалы, производимые на основе использования новейших оптических явлений и эффектов. Квантовые приборы, изготовляемые из таких материалов, применяют для генерации и усиления электромагнитных волн, и называют соответственно мазерами (СВЧ диапазон) и лазерами (оптический диапазон).

К активным диэлектрикам для квантовых приборов предъявляются следующие требования: оптическая однородность для уменьшения потерь излучения внутри материала; высокая теплопроводность, исключающая перегревание рабочего элемента; наибольший квантовый выход – отношение излучённой энергии квантов на рабочей частоте к поглощенной от источника энергии накачки и технологичность, т.е. способность диэлектрика приобретать требуемую форму.

Активными диэлектриками для оптической генерации являются твёрдые, жидкие и газообразные материалы, содержащие активирующие примеси (ионы хрома Cr^{3+}, неодима Nd^{3+}, железа Fe^{3+}, никеля Ni^{3+}, гадолиния Gd^{3+} и урана U^{3+}).

Активными элементами твёрдотельных лазеров являются кристаллические диэлектрики, к которым относятся высокотемпературные монокристаллы оксидов цинка ZnO, алюминия $A1_2O_3$, титана TiO_2, кремния SiO_2, вольфраматы, молибдаты, ниобаты и другие кислородные соединения; монокристаллы фторидов кальция CaF_2, бария BaF_2, лантана LaF_3, марганца MnF_2, а также стёкла на их основе. Наибольшее применение из монокристаллов получили рубин, гранат и флюорит.

Рубин представляет собой кристалл оксида алюминия Al_2O_3 красного цвета различных светлых оттенков, в котором часть ионов алюминия Al^{3+} замещена ионами хрома Cr^{3+}. Для его активации в расплав минерала при вытягивании монокристалла вводится дополнительно примерно 0,05 % окиси хрома. Активированный рубин обладает высоким квантовым выходом (70 %), большой механической прочностью, значительной теплопроводностью, стойкостью к воздействию мощного излучения, химической стабильностью, возможностью получать сравнительно большие оптически однородные монокристаллы. Длина волны излучения составляет 0,7 мкм.

Иттрийалюминиевый гранат $Y_3Al_5O_{12}$, легированный неодимом Nd^{3+}, имеет длину волны излучения 1,6 мкм, высокую механическую прочность, хорошую теплопроводность, низкую пороговую энергию возбуждения. Благодаря этим свойствам его используют в лазерах, работающих в следующих режимах: непрерывной генерации с выходной мощностью в несколько сот ватт; с частотой повторения импульсов от 5 кГц до единиц гигагерц; одиночных импульсов с мощностью в десятки мегаватт.

Флюорит (фторид) кальция CaF_2, обычно активируют ураном. При концентрации U^{3+} примерно 0,05 % длина волны излучения составляет 2,5 мкм.

Активированные стёкла изготавливают из силикатных, фосфатных, боратных, фтористых, теллуровых, германиевых и других. Их активируют ионами редкоземельных металлов. В качестве активатора в стекломассу чаще всего вводят 3,5 % оксида неодима Nd_2O_3. Такое его содержание обеспечивает высокую интенсивность излучения фотонов и относительно большое время метастабильного состояния (до 1 000 мкс). Для достижения фотохимической стойкости стекла в области ультрафиолетового излучения источника накачки в его состав добавляют оксид тория (десятые доли процента).

Активированное стекло – это один из самых дешевых лазерных материалов. По сравнению с кристаллами простого стекла оно обладает следующими недостатками: низкая теплопроводность; высокий температурный коэффициент линейного расширения, что ограничивает верхний предел мощности квантового прибора; сравнительно слабая фотохимическая устойчивость; ограниченная область прозрачности (0,33 – 4,5 мкм); большая ширина спектра излучения.

Преимуществами полученных элементов из активированных стёкол являются высокая оптическая однородность активного материала; малые потери; технологичность, позволяющая изготавливать образцы больших размеров (1 м и более); возможность массово производить изделия с заданными свойствами. Активные элементы из неодимных стекол изготавливают в виде стержней диаметром до 7 мм и длиною до 90 мм или жил из пучка волокон.

Ситаллы также применяют в качестве активных элементов лазеров.

Жидкие активные среды обладают постоянными оптическими характеристиками; материалы для жидких оптических квантовых генераторов дешевле твёрдотельных и просты в изготовлении. В качестве активных сред в жидких лазерах используют растворы неорганических соединений редкоземельных элементов, дикетонатов редкоземельных элементов (европия, тербия) в органических растворителях. В лазерах для исследовательских целей применяют растворы некоторых органических красителей (родамин, кумарин и др.), набор которых позволяет получать излучение с длиной волны 0,35 – 1,1 мкм.

Электрооптический эффект заключается в изменении показателей преломления (n) диэлектрика под воздействием электрического поля. Зависимость n от напряженности электрического поля может быть линейной и квадратичной. При линейном электрооптическом эффекте показатель преломления пропорционален напряженности электрического поля в первой степени. Если n пропорционален квадрату напряженности электрического поля, реализуется квадратичный электрооптический эффект. Для характеристики электрооптического эффекта используют специальный параметр, называемый полуволновое напряжение $U_{\lambda/2}$, представляющий собой прикладываемое напряжение, при котором фаза выводящего из кристалла света изменяется на 180 °. Значение $U_{\lambda/2}$ зависит от длины волны света. Чем меньше величина $U_{\lambda/2}$, тем проще с помощью этого диэлектрика управлять параметрами цветового излучения.

Электрооптические сегнетоэлектрические кристаллы, используемые в качестве модуляторов лазерного излучения, должны удовлетворять следующим требованиям: оптическая однородность, особенно в рабочем диапазоне температур; малое полуволновое напряжение $U_{\lambda/2}$; хорошие электрические характеристики в рабочем интервале частот и температур; устойчивость к действию лазерного излучения и факторов окружающей среды; технологичность.

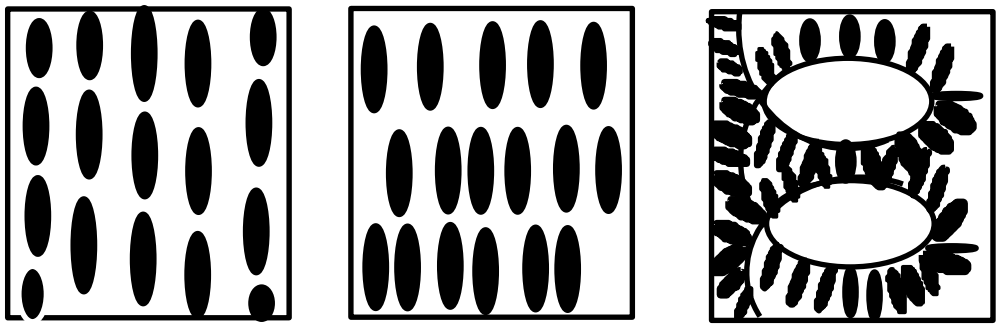
Промышленное применение нашли дигидрофосфат калия KH_2PO_4, дидейтерофосфат калия KD_2PO_4, ниобат лития $LiNbO_3$, танталат лития $LiTaO_3$. Они относятся к материалам, обладающим линейным электро-оптическим эффектом. Дигидрофосфат и дидейтерофосфат калия выращивают из растворов и получают мягкие водорастворимые кристаллы больших размеров и высокого оптического качества. Элементы этих кристаллов требуют специальных мер защиты при эксплуатации. Рабочие напряжения модуляторов из KD_2PO_4 ниже, чем из KH_2PO_4, но дидейтерофосфат калия дороже. Выращиваемые из расплавов ниобата $LiNbO_3$ и танталата лития $LiTaO_3$ кристаллы по сравнению с KH_2PO_4 и KD_2PO_4 более устойчивы к воздействиям внешней среды при эксплуатации, требуют меньших управляющих напряжений. Однако размеры получаемых кристаллов меньше и они оптически менее однородны, что ограничивает рабочие температуры устройств. Ниобат и танталат лития непрозрачны для ультрафиолетовой области и нестойки к лазерному излучению. Квадратичным электрооптическим эффектом обладают кристаллы группы перовскитов типа титана кальция $CaTiO_3$ и изотропные среды (например, жидкости). Их полуволновое напряжение значительно меньше, чем у кристаллов с линейным электрооптическим эффектом. Однако их применению в системах модуляции и управления излучением препятствуют технологические трудности выращивания оптически однородных кристаллов. Среди жидкостей с квадратичным электрооптическим эффектом следует отметить нитробензол, сероуглерод и др. В качестве электрооптического материала используют также оптически прозрачную сегнетокерамику. Если для получения керамики использовать горячее прессование, то можно получить плотную, беспористую и прозрачную, как стекло, сегнетокерамику, которая обладает электрооптическими свойствами. Таким способом изготавливают оптически прозрачную сегнетокерамику системы ЦТСЛ на основе оксидов циркония, титана, свинца и лантана. В зависимости от состава компонентов в ней могут наблюдаться оба

электрооптических эффекта. Сегнетооптические материалы ЦТСЛ применимы в электрооптических запоминающих устройствах. Если к образцу приложить электрическое поле, происходит изменение показателя преломления, которое сохраняется и после снятия поля благодаря тому, что в образце сохраняется остаточная поляризация.

Динамический эффект рассеяния света имеют материалы, у которых под воздействием внешнего электрического поля непрерывно хаотично изменяется показатель преломления диэлектрика. Они составляют особый класс электрооптических материалов, жидкокристаллическое состояние которых было открыто в 1888 г. Первым, кто обнаружил жидкие кристаллы, вернее, понял, что это самостоятельное агрегатное состояние вещества, был австрийский ученый Рейнитцер. Исследуя, синтезированное им вещество холестерилбензоат, он обнаружил, что при нагреве до 145 °С его кристаллы плавятся, образуя мутную, сильно рассеивающую свет жидкость. При достижении 179 °С жидкость становится прозрачной. Рассматривая под поляризационным микроскопом мутную фазу холестерилбензоата, Рейнитцер обнаружил, что она обладает двупреломлением являющимся типично кристаллическим эффектом. Этот факт позволил предположить, что в жидкости содержатся кристаллиты. Однако исследования Лемана показали, что мутная часть однородна по составу и представляет собой новое фазовое состояние. ЕмуЛеман дал название жидкокристаллической, или мезофазы. «Мезос», в переводе с греческого языка, означает промежуточный, средний.

Жидкие кристаллы – это термодинамически устойчивое агрегатное состояние, при котором вещество находится в промежуточном положении между твёрдым кристаллом и жидкостью и сохраняет анизотропию физических свойств твёрдых кристаллов и текучесть жидкостей. Жидкокристаллическое состояние существует лишь в определённом интервале температур между точками кристаллизации и превращения вещества в изотропную жидкость. При понижении температуры жидкий кристалл переходит в твёрдое состояние, а при повышении – превращается в изотропную жидкость. Свойства жидких кристаллов сходны с таковыми сегнетоэлектриков. Как и последние, они разделены на области с одинаковыми направлениями осей молекул, которые называются доменами. Для многих из них в переменном поле характерны петли гистерезиса с ярко выраженным насыщением. Отличительными особенностями жидких кристаллов является большее время переориентации диполей по сравнению с сегнетоэлектриками.

Жидкие кристаллы образуются органическими соединениями, молекулы которых обычно имеют удлинённую палочкообразную форму. По типу расположения палочек жидкие кристаллы подразделяются на нематические, смектические и холестерические (рис. 3.6). Нематические жидкие кристаллы получили название от слова «немос», что в переводе с греческого означает нить (рис. 3.6, *а*). К ним относятся органические соединения азометины, сложные ароматические эфиры, а также их эвтектические смеси.



а *б* *в*

Рис. 3.6. Структуры жидких кристаллов:
а – нематических, *б* – смектических; *в* – холестерических

Данные кристаллы обладают следующими свойствами: удлиненные молекулы имеют сильно вытянутую нитевидную конфигурацию; в равновесном состоянии молекулы ориентируются преимущественно вдоль оптической оси кристалла; межмолекулярные силы взаимодействуют очень слабо, что позволяет легко изменять структуру жидкого кристалла, ориентируя молекулы под влиянием внешних воздействий (температуры, электрического и магнитного поля, давления и т.д.); оптическая и электрическая анизотропия, т.е. значения показателя преломления, диэлектрической и магнитной проницаемости, удельного сопротивления, вязкость и другие параметры вдоль больших осей молекулы и перпендикулярно ему различны.

Под действием слабого электрического поля оси молекул с высокой диэлектрической проницаемостью ориентируются параллельно ему. При достижении напряжением электрического поля некоторого порогового значения устойчивая доменная структура разрушается и возникает ячеистое строение. Появляется гидродинамическое течение. При дальнейшем повышении напряжения течение в жидкости становится турбулентным, а вещество оптически неоднородным. Прозрачный в исходном состоянии жидкий кристалл в таком неупорядоченном

состоянии становится мутным, как матовое стекло, и рассеивает свет во всех направлениях. После снятия электрического поля эффект динамического рассеяния исчезает. Поле может быть постоянным и переменным с низкой частотой (до 10^2 – 10^4 Гц в зависимости от материала). Время, за которое устанавливается состояние динамического рассеяния, составляет 10 мс, а период, за который оно исчезает после снятия электрического поля, – 20 – 200 мс.

Смектические жидкие кристаллы получили свое название от слова «смектос», что в переводе с греческого означает мыло. В смектических жидких кристаллах параллельно ориентированные молекулы упакованы в слои (рис. 3.26, б), поэтому имеют большую степень упорядоченности. Слоистая упаковка молекул создает анизотропию не только оптических, но и механических свойств, так как слои легко смещаются относительно друг друга. Некоторые жидкие кристаллы могут находиться в нематической и смектической фазах. При этом последняя расположена по температуре ближе к твёрдой, чем нематическая. Например, гептилоксибензойная кислота до 92 °С представляет собой твёрдый, в интервале 92 – 98 °С она существует как смектический, в диапазоне 98 – 146 °С – анематический жидкий кристалл, а выше 146 °С переходит в изотропную жидкость. К смектическим жидкокристаллическим материалам относятся также мыльные растворы.

Холестерические жидкие кристаллы берут свое название от слова «холестерин», что в переводе с греческого означает желчь. В холестерических жидких кристаллах пластинчатые молекулы также укладываются в слои, но они выстраиваются по пространственной спирали, поэтому их ориентировка плавно меняется от слоя к слою (рис. 3.26, в). Изменение оптических свойств холестерических жидких кристаллов используют при тепловом воздействии. К ним относятся в основном соединения холестеринов, т.е. полициклических спиртов растительного и животного происхождения из группы стеаринов.

Способность жидких кристаллов изменять интенсивность проходящего через них света под действием электрического поля применяют в устройствах оптической обработки и отображения информации, например в малогабаритных приборах с питанием от батареек; наручных часах, микрокалькуляторах и др. Жидкокристаллическая ячейка для построения буквенно-цифрового индикатора, в которой используют эффект динамического рассеяния, состоит из двух стеклянных пластинок (рис. 3.7).

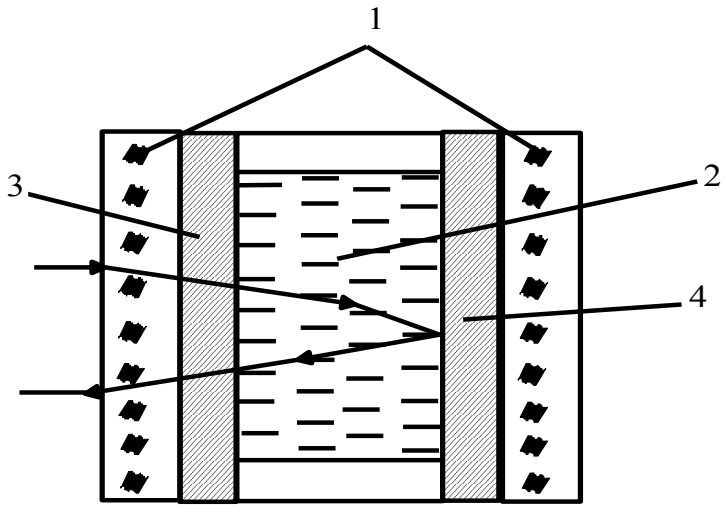


Рис. 3.7. Индикатор на жидких кристаллах:
1 – стеклянные пластины; 2 – жидкий кристалл; 3 – прозрачный
и 4 – зеркальный электроды

На внутреннюю поверхность одной из пластинок наносят тонкий прозрачный слой электрода, а на внутреннюю поверхность другой – зеркального электрода. Промежуток между стёклами, который составляет примерно 5 – 50 мкм, заполняют жидким кристаллом, а по периметру герметизируют. При подаче порогового напряжения (обычно 8 – 50 В) молекулы жидкости в пространстве между электродами начинают вращаться и рассеивать падающий свет. Через прозрачный электрод виден яркий рисунок, нанесенный в виде букв, цифр или других знаков. Потребляемая ячейкой мощность не превышает 1 Вт/м^2, газоразрядный и люминофорный индикаторы потребляют 10^3 Вт/м^2, светодиоды 10^5 Вт/м^2. Жидкокристаллические индикаторы не только самые простые и дешевые, но и самые экономичные.

Вопросы для самопроверки

1. Укажите основные электрические свойства диэлектриков.
2. Приведите классификацию диэлектриков по их свойствам и областям применения.
3. Объясните, какие диэлектрики относятся к органическим.
4. Приведите основной состав пластических масс.
5. Охарактеризуйте термопластичные диэлектрики. Укажите их получение, состав и структуру.
6. Опишите свойства и применение термопластичных полимеров.
7. Дайте определение термореактивным пластмассам. Приведите их методы синтеза, состав и структуру.

8. Назовите свойства и области применения термореактивных полимеров и пластических масс на их основе.

9. Опишите, что собой представляют волокнистые материалы. Отметьте их способы получения, состав и структуру.

10. Объясните свойства и применение волокнитов.

11. Покажите, какие диэлектрические материалы называются пленочными.

12. Перечислите известные синтетические каучуки, применяемые в качестве электротехнических материалов.

13. Дайте определение резины.

14. Покажите, какими способами получают резины из каучука.

15. Перечислите свойства резин и области их использования, в том числе, как ЭТМ.

16. Дайте определение понятий «лак», «эмаль» и «компаунд». Обоснуйте их основное отличие друг от друга.

17. Покажите, какие пропитывающие вещества используются в электрической изоляции.

18. Перечислите основные методы сушки, пропитки и компаундировки изделий.

19. Объясните, как подразделяют флюсы по действию на соединяемые поверхности.

20. Обоснуйте преимущества, обеспечивающие использование электроизоляционных стёкол. Приведите их области применения.

21. Перечислите достоинства и недостатки минеральных электроизоляционных масел.

22. Укажите, для каких целей в электротехнике употребляются слюды и их производные.

23. Объясните, что собой представляют электроизоляционные бумаги и картоны. Перечислите их области применения.

24. Дайте определение керамики. Укажите её основной состав.

25. Приведите принципы классификации керамических материалов.

26. Отметьте, какие керамические материалы применяются в качестве ЭТМ. Приведите их основной состав и свойства.

27. Дайте определение «активные диэлектрики». Укажите их отличие от пассивных.

28. Охарактеризуйте состав, свойства и применение сегнетоэлектриков.

29. Опишите основной состав, свойства и области использования пиро- и пьезоэлектриков.

30. Перечислите состав, свойства и сферы применения трансформаторного масла в качестве ЭТМ.

31. Укажите, какие природные и синтетические газы относятся к электроизоляционным материалам.

32. Опишите основные области употребления природных газообразных электротехнических материалов.

33. Продемонстрируйте основное достоинство синтетических газов и обоснуйте их использование в качестве диэлектрических материалов.

34. Укажите, какие ещё масла наряду с трансформаторным, относятся к электроизоляционным жидкостям. Объясните их отличие от ТМ.

35. Перечислите основной состав фенолформальдегидных смол. Объясните главное отличие бакелитов и новолаков.

36. Отметьте основные области применения ФФС в качестве электроизоляционных материалов.

37. Покажите, какие из полиэфирных смол являются пассивными диэлектриками и используются как ЭТМ.

38. Обоснуйте, с чем связано употребление асбеста и его производных в качестве диэлектрических материалов.

39. Объясните, в чём заключается жидкокристаллическое состояние веществ. Покажите, с чем связана классификация жидких кристаллов на смектические, холестерические и нематические.

40. Продемонстрируйте, какую роль играют жидкокристаллические вещества в производстве приборов и аппаратов электронной техники и электроники.

РАЗДЕЛ 4. ПРОВОДНИКИ

Проводниками называют вещества, внутри которых в случае электростатического равновесия электрическое поле равно нулю, т.е. их некомпенсированные заряды локализуются в бесконечно тонком поверхностном слое, а если электрическое поле отлично от нуля, то в данном веществе возникает электрический ток.

Как было показано в разделе 2, у проводниковых соединений значения объёмного удельного сопротивления (ρ) лежат в диапазоне 10^{-8} – 10^{-4} Ом•м, а также на энергетических диаграммах зонной теории твёрдого тела полностью отсутствует зона запрещённых энергий.

По агрегатному состоянию проводниковые материалы бывают твёрдые и жидкие.

Твёрдыми проводниками являются металлы и их сплавы, различные модификации проводящего углерода и композиции на их основе.

К жидким проводникам относятся расплавы металлов и сплавов, водные растворы электролитов (солей, кислот, щелочей и других соединений с ионным типом связи), а также их расплавы. Из металлов к жидким проводникам относится ртуть. Она плавится при –39 °С. Галлий имеет температуру плавления близкую к нормальной (29,8 °С).

При определённых условиях, а именно, значениях давления, температуры и напряжённости электрического поля становятся проводниками газы и парообразные вещества. Близкой по своему агрегатному состоянию к газам является особая проводящая среда, называемая плазмой.

Металлические проводниковые материалы являются проводниками с электронной проводимостью или первого рода. Они получили данное название потому, что механизм прохождения тока в металлах, как в твёрдом, так и в жидком состояниях, обусловлен движением свободных электронов и на электродах не выделяются продукты электролиза.

Электролиты и расплавы ионных кристаллов называют проводниками второго рода. Это связано с тем, что прохождение тока через них происходит совместно с переносом вещества. В результате чего состав электролита постепенно меняется, а на электродах выделяются продукты электролиза.

С учётом всего отмеченного можно дать современное определение проводниковых материалов.

Проводниковыми называют материалы металлической и ионной (в растворённом или расплавленном состоянии) природы, основным электрическим свойством которых является способность проводить электрический ток.

Металлические проводники по величине удельного сопротивления подразделяются на материалы высокой ($\rho = 5 \cdot 10^{-8}$ Ом•м; серебро Ag, медь Cu, золото Au, алюминий Al и сплавы на их основе) и низкой проводимости (с большим удельным сопротивлением $\rho = 3 \cdot 10^{-6}$ Ом•м; вольфрам W, молибден Mo и др.).

Особую группу составляют сверх- и криопроводниковые материалы, обладающие весьма малым удельным сопротивлением при температурах, близких к абсолютному нулю.

4.1. Проводниковые материалы

4.1.1. Общая характеристика материалов

Высокой проводимостью обладают лишь химически чистые металлы подгруппы меди (медь, серебро и золото) Периодической системы Д.И. Менделеева, алюминий, железо, а также некоторые сплавы на их основе. Они кроме максимальных электро- и теплопроводности имеют ещё и высокие механические свойства (большая прочность, пластичность и износостойкость), а также хорошо свариваются и паяются, большинство обладают повышенной коррозионной устойчивостью. Эти свойства хорошо объясняются полученными результатами при определении типа связи в проводниках, а именно соотношением степеней металличности ($C_м$, %) и ковалентности ($C_к$, %) химической связи в гомоядерных металлических соединениях данных элементов. Однако некоторые металлы высокой проводимости не всегда имеют большую степень металличности (табл. 4.1). Это связано со специфическим распределением электронной плотности в них, которая обеспечивает максимальную подвижность электронов.

Таблица 4.1

Удельные сопротивления высокопроводящих металлов
и степени ковалентности и металличности химической связи

Металлы	ρ, мкОм•м	α_ρ, °C^{-1}	$C_к$, %	$C_м$, %
Серебро Ag	0,0160	0,0041	39,11	60,89
Медь Cu	0,0178	0,0040	49,33	50,67
Золото Au	0,0240	0,0040	38,43	61,57
Алюминий Al	0,0280	0,0040	44,52	55,48
Железо Fe	0,0980	0,0060	44,02	55,98

Наряду с индивидуальными областями применения большинство высокопроводящих металлов служат материалами в производстве контактов и термопар.

Электрический контакт – это поверхность соприкосновения токоведущих частей электротехнического оборудования, а также конструктивные установки, его обеспечивающие.

По условиям работы контакты подразделяются на коммутирующие (размыкающие или разрывные), скользящие и неподвижные.

Коммутирующие служат для управляемого замыкания и размыкания электрической цепи. К *скользящим* относятся контакты, поверхности которых скользят одна относительно другой, щетка-коллектор, щетка-кольцо контактное и щетка-элемент резистивный. *Неподвижными* являются припои, флюсы и контактолы.

Материалы для размыкающих контактов функционируют в сложных условиях, поскольку во время работы между их контактными поверхностями могут возникать электрические разряды в виде искры или дуги. Этот процесс сопровождается электрической эрозией, которая является причиной нарушения нормальной работы соответствующего прибора. На поверхностях размыкающих контактов образуются оксидные плёнки, поэтому они подвержены коррозии или химическому износу.

Вследствие этого материалы данного назначения должны быть стойкими к коррозии, электрической эрозии и износу, не свариваться, иметь высокую механическую прочность и износостойкость, особенно на истирание, обладать значительной проводимостью (низкое значение удельного электрического сопротивления) и теплопроводностью, иметь малое падение напряжения на контактах.

По величине коммутируемого тока *разрывные* контакты делят на слаботочные (токи от долей до единиц ампер) и сильноточные (токи от единиц до тысяч ампер).

По мощности размыкания электрических цепей их распределяют на маломощные и мощные.

Слаботочные или маломощные контактные изделия изготовляются преимущественно из серебра, золота, платины, палладия, вольфрама и сплавов на их основе.

Сильноточные или мощные коммутирующие контакты производят чаще всего из металлокерамических композиций, получаемых методом порошковой металлургии.

Металлокерамические или порошковые сплавы получают из металлических порошков методом их прессования и последующего спекания при температуре ниже точки плавления исходных материалов

или с частичным расплавлением наиболее тугоплавкой составляющей смеси. Композиционный материал данного типа представляет собой смесь из невзаимодействующих друг с другом ингредиентов, один из которых обладает значительно большей тугоплавкостью, чем другие. Поэтому при переходе одного из компонентов (менее тугоплавкого) в жидкое состояние он удерживается силами поверхностного натяжения в порах тугоплавкой матрицы. В условиях высоких токовых и механических нагрузок, когда материал контактов из чистых металлов расплавляется, композиционные материалы незаменимы. Основным сырьём для них в основном служат порошкообразные вольфрам, титан, кобальт, марганец, хром, железо, медь, олово, алюминий и ферросплавы. Они обладают рядом преимуществ по сравнению с обычными металлическими: более стойки к оплавлению, привариванию и износу; достаточно жаропрочные; стабильными магнитными свойствами, механическими характеристиками, которые незначительно уступают таковым литых и ковких заготовок; не заменимы при высоких токовых и механических нагрузках; значительно увеличивают срок службы контактов при умеренных нагрузках; повышают надёжность и долговечность аппаратов при значительной экономии серебра (от 10 до 70 %). Композиции, в состав которых входят тугоплавкие фазы, представляющие собой равномерные включения оксидов следующих металлов: кадмия, меди, никеля, вольфрама, а также графита, препятствуют свариванию контактов, повышают их износо- и термостойкость. При этом оксиды при температуре около 900 °С и выше разлагаются на металлы и кислород, увеличивая тем самым скорость гашения дуги.

По стойкости к свариванию (в порядке уменьшения) контактные материалы располагаются следующим образом: графит (С), вольфрам (W), вольфрам – молибден (W – Mo), металлокерамика на основе системы вольфрам – медь (серебро) [W – Cu (Ag)], карбид вольфрама – серебро (WC – Ag), сплавы серебро – кадмий (Ag – Cd), металлокерамика на основе системы серебро – оксид кадмия (оксид меди) [Ag – CdO (CuO)] и серебро (медь) – графит [Ag(Cu) – C].

Скользящие контакты обеспечивают переход электрического тока от неподвижной части устройства к подвижной. Необходимость в них возникает в тех случаях, когда источник и приёмник энергии находятся в непрерывном движении один относительно другого, например, в устройствах токосъёма электротранспорта, коллекторных и синхронных электродвигателях, а также генераторах постоянного и переменного тока. В процессе эксплуатации их поверхности подвергаются механическому износу и коррозии.

Материалы для скользящих контактов должны обладать следующими свойствами: высокая прочность, твёрдость, упругость и стойкость к истиранию, низкое удельное электрическое сопротивление, малое падение напряжения на контакте, выдерживать работу на больших скоростях, стойкость к окислению.

При выборе материалов данного назначения необходимо учитывать, что из всей совокупности требований основными являются стойкость к механическому износу и электрической эрозии. В наибольшей мере этим условиям удовлетворяет сплав металл-графит. Продукты износа графитового контакта резко снижают трение в контактной паре, поэтому после процесса приработки скорость механического износа резко падает. Так как графит характеризуется наибольшим напряжением дугообразования, скорость электрической эрозии у него минимальна.

Скользящие контакты подразделяют на пружинные металлические и электротехнические угольные.

Пайка осуществляется с целью создания механически прочного (иногда герметичного) шва или получения постоянного (не разрывного или скользящего) электрического контакта с малым переходным сопротивлением.

Припой – это материал из металлов или специальных сплавов, вводимый в зазор между соединяемыми деталями в процессе пайки, имеющий более низкую температуру начала автономного плавления, чем паяемые материалы. В процессе паяния припой плавится, в то время как соединяемые металлы остаются твёрдыми. На границе раздела жидкость – твёрдое вещество происходят сложные физико-химические процессы. Припой смачивает металл, растекается по нему и заполняет зазоры между соединяемыми деталями. При этом расплав диффундирует в основной металл, растворяющийся в нём. В результате образуется промежуточная прослойка, которая после застывания соединяет детали в одно целое.

Припои принято делить на две группы: мягкие и твёрдые. К мягким относятся материалы с температурой плавления до 400 °С, а к твёрдым – выше 500 °С. Кроме $T_{пл}$, припои существенно различаются и по механическим свойствам. Мягкие имеют предел прочности при растяжении σ_ρ не выше 50 – 70 МПа, а твёрдые – до 500 МПа. Мягкие припои обеспечивают лишь герметичность спая с очень низкими механическими характеристиками ($\sigma_в$ = 5 – 7 кгс/мм^2) и спаянную деталь поэтому не следует подвергать механическим нагрузкам. Пайка твёрдыми припоями затруднительна, но спай обладает высокими механическими свойствами.

Тип припоя выбирают, сообразуясь с родом спаиваемых металлов или сплавов, требуемой его механической прочностью, коррозионной стойкостью, стоимостью и – при пайке токоведущих частей – с удельной электрической проводимостью.

Мягкими припоями в основном являются оловянно-свинцовые сплавы (марка ПОС) с содержанием олова от 18 % (ПОС-18) до 90 % (ПОС-90). Удельная проводимость этих материалов составляет 9 – 13 % от таковой у стандартной меди, а температурный коэффициент линейного расширения $\alpha_l = (26 – 27)\cdot 10^{-6}\cdot К^{-1}$. Существуют также припои с добавками алюминия и серебра. Ещё более легкоплавки материалы, в состав которых входят висмут и кадмий. Они применяются там, где требуется пониженная температура пайки; механическая прочность их очень незначительна. Висмутовые припои обладают большой хрупкостью.

Наиболее распространённые твёрдые материалы – медно-цинковые (ПМЦ) и серебряные (ПСр), а также из сплавов на основе серебра, меди и цинка. Последние применяют при пайке, когда электропроводность спая не должна уменьшаться по сравнению с таковой основного металла.

Композиционные припои производятся из смеси туго- и легкоплавких порошков (компонентов), что позволяет производить пайку изделий с большими зазорами и повышать механические свойства паяных соединений. Они изготовляются в виде полос, фольги, проволоки, прутков, отливок, порошка.

Для получения электрических контактов в радиоэлектронике применяют токопроводящие пасты, клеи, эмали, объединяемые общим названием *контактолы*. Они представляют собой композиции на основе эпоксидных и кремнийорганических смол (связующее) с добавлением порошков металлов (наполнитель) с высокой тепло- и электропроводностью. Их адгезионные свойства определяются связующим, а проводимость – наполнителем. Контактолы обладают высокой прочностью и эластичностью, хорошими антикоррозионными свойствами и низкой плотностью. Их удельное сопротивление лежит в интервале 0,01 – 0,06 мкОм•м.

В зависимости от наполнителя контактолы подразделяются на содержащие серебро, никель, палладий, золото и некоторые другие металлы. Наибольшее применение нашли серебро-, никель и палладий-содержащие материалы.

4.2. Основные материалы высокой проводимости и низкого удельного сопротивления

Серебро и золото. Это химические элементы подгруппы меди. Химические знаки – Ag и Au, порядковые номера 47 и 79. Латинские названия: серебра «аргентум» происходит от санскритского «арганта» – светлый, белый; золота «аурум» по латыни «аурора» означает – утренняя заря.

Массовые доли серебра и золота в земной коре составляют соответственно $1 \cdot 10^{-5}$ и $5 \cdot 10^{-7}$ % масс. Оба металла встречаются в природе, как в свободном, так и в связанном виде. Металлы состоят из следующих стабильных изотопов: серебро – ^{107}Ag (51,35 %), ^{109}Ag (48,65 %); золото – ^{197}Au (100,0 %).

Металлургия серебра и золота – это обширные сферы технологических операций, состоящих в извлечении из руд и россыпей и последующем аффинаже. Предварительная обработка заключается в дроблении, измельчении, а иногда и обогащении руд. Главным способом выделения является цианирование, и намного реже амальгация, а для серебра выщелачивание его руд (после обжига) гипосульфитом натрия.

Процесс цианирования заключается в обработке руды раствором цианида натрия или калия (NaCN или KCN) при подаче кислорода (или воздуха). При этом металлы, а также сульфиды серебра переходят в растворимые комплексные цианиды, из которых металлическим цинком вытесняют свободные серебро и золото.

Пирометаллургические методы получения металлов – это выплавка их из содержащих руд. Так большая часть серебра получается при плавке свинцовых и медных руд.

Промывка россыпей в настоящее время незначительный вид добычи золота. В наши дни его можно получать и из других металлов. Бомбардируя нейтронами в атомных реакторах иридий, платину, ртуть, таллий, синтезируют радиоактивные изотопы золота. Для этой цели можно использовать и ускорители – кольцевые или линейные установки, где с помощью электрических и магнитных полей разгоняют заряженные частицы.

Серебро и золото представляют собой металлы (соответственно белого и жёлтого цвета) с гранецентрированной кубической решеткой. Они являются тяжёлыми и высокоплавкими веществами.

Золото и серебро легко поддаются механической обработке, прокатываются в тончайшую фольгу и нити, легко сплавляются с другими металлами. Они являются высокопластичными, поэтому хорошо вытягиваются в проволоку или расплющиваются в прозрачные листики.

Химическая активность металлов невелика и убывает с возрастанием порядкового номера элемента. С галогенами и серой непосредственно взаимодействует только серебро, и то при нагреве. С водородом и кислородом они не реагируют как при нормальной, так и при высокой температуре. По величине электродных потенциалов серебро и золото в ряду металлов располагаются после водорода. Поэтому практически ни одна из имеющихся в химии кислот в разбавленном состоянии на них не действует. Отсутствие растворения Ag в соляной кислоте связано с образованием на нём плёнки труднорастворимого хлорида. Серебро взаимодействует только с азотной (HNO_3) кислотой любой концентрации и концентрированной серной (H_2SO_4) кислотой. Золото реагирует лишь с горячей концентрированной селеновой (H_2SeO_4) кислотой, концентрированным раствором хлористого водорода, насыщенного хлором, а также «царской водкой» – смесью концентрированных азотной и соляной кислот – HNO_3 + 3HCl. Оба металла растворяются в тиосульфатных и цианидных растворах. Золото реагирует также с тиомочевиной. Под действием серы и сероводорода серебро тускнеет. Вода и щёлочи на данные металлы не действуют.

В чистом виде оба металла используются в электронике и электротехнике. Их применяют в основном в качестве легирующих элементов, для нанесения защитных антикоррозионных покрытий. Так серебро используют для непосредственного нанесения на диэлектрики в качестве обкладок в производстве керамических и слюдяных конденсаторов. Из него также делают проволоку для точнейших физических приборов, изготовляют наиболее ответственные клеммы разнообразных реле, серебряными припоями паяют детали радиоаппаратуры. Золото служит материалом для транзисторов и диодов. В технике слабых токов чистый металл применяется для изготовления контактов, электродов фотоэлементов. Серебро и золото используются в производстве предохранителей особо ответственных приборов.

Наибольшее применение металлы находят в виде сплавов друг с другом, с редкоземельными элементами, с платиной и медью, или тройных с этими же металлами. Структуры высокопробных сплавов с медью представляют собой однородные твёрдые растворы или механические смеси двух-трёх твёрдых растворов (рис. 4.1 и 4.2).

Для прецизионных измерительных и автоматических управляемых приборов используют потенциометры с обмоткой из благородных сплавов, состоящих из платины и серебра (30,0 – 40,0 %).

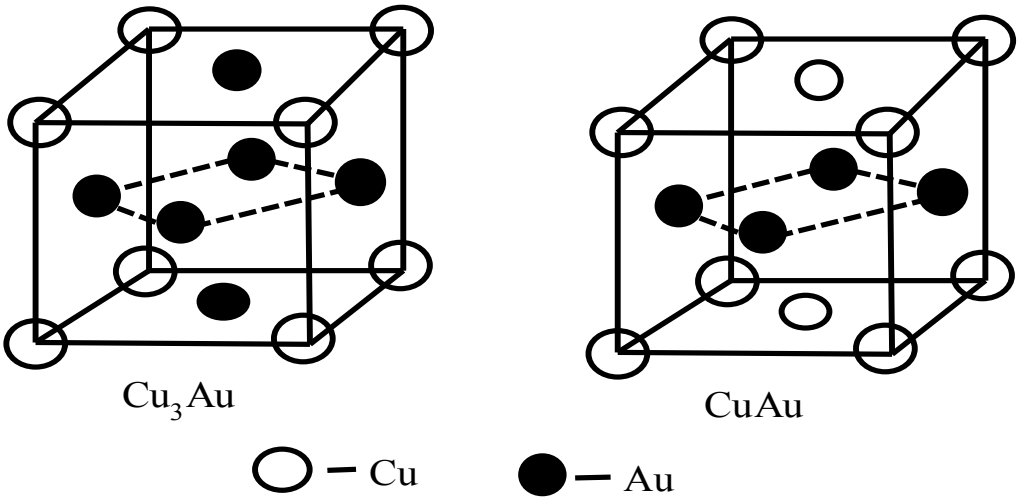


Рис. 4.1. Кристаллические решетки упорядоченных твёрдых растворов в системе золото-медь

При применении Au и Ag в качестве контактных материалов их высокая электро- и теплопроводность обеспечивает минимальный разогрев контактной зоны. Однако серебряные контактные поверхности легко свариваются между собой. Чистое серебро не используют также для особо точных размыкающих контактов с малой силой контактного нажатия (малонагруженных) и в сочетании с материалами, содержащими серу (например, резина, эбонит). Большей стойкостью к эрозии по сравнению с Ag обладают сплавы его с медью, однако в малонагруженных контактах они корродируют.

Системы серебро-кадмий отличаются высокой эрозионной стойкостью вследствие большой скорости гашения дуги между контактами за счёт паров Cd и O_2, однако контакты из этих сплавов требуют больших контактных нажатий. Такой материал, содержащий от 2 до 12 % массы окиси кадмия, получают при нагревании бинарного сплава Ag-Cd в окислительной среде.

Сплавы серебро-магний-никель с добавками золота и циркония удачно сочетают в себе свойства упругого и контактного материалов. Они обладают переходным электрическим сопротивлением таким же, как у Ag. Все это позволяет успешно использовать их как единые детали «контакт-пружина», что весьма ценно в малогабаритных и миниатюрных устройствах.

Слаботочные размыкающие контакты из серебра и его сплавов используют в устройствах электронной техники, работающих в бездуговом режиме, в приборах автоматики, в аппаратуре авиационного и морского оборудования.

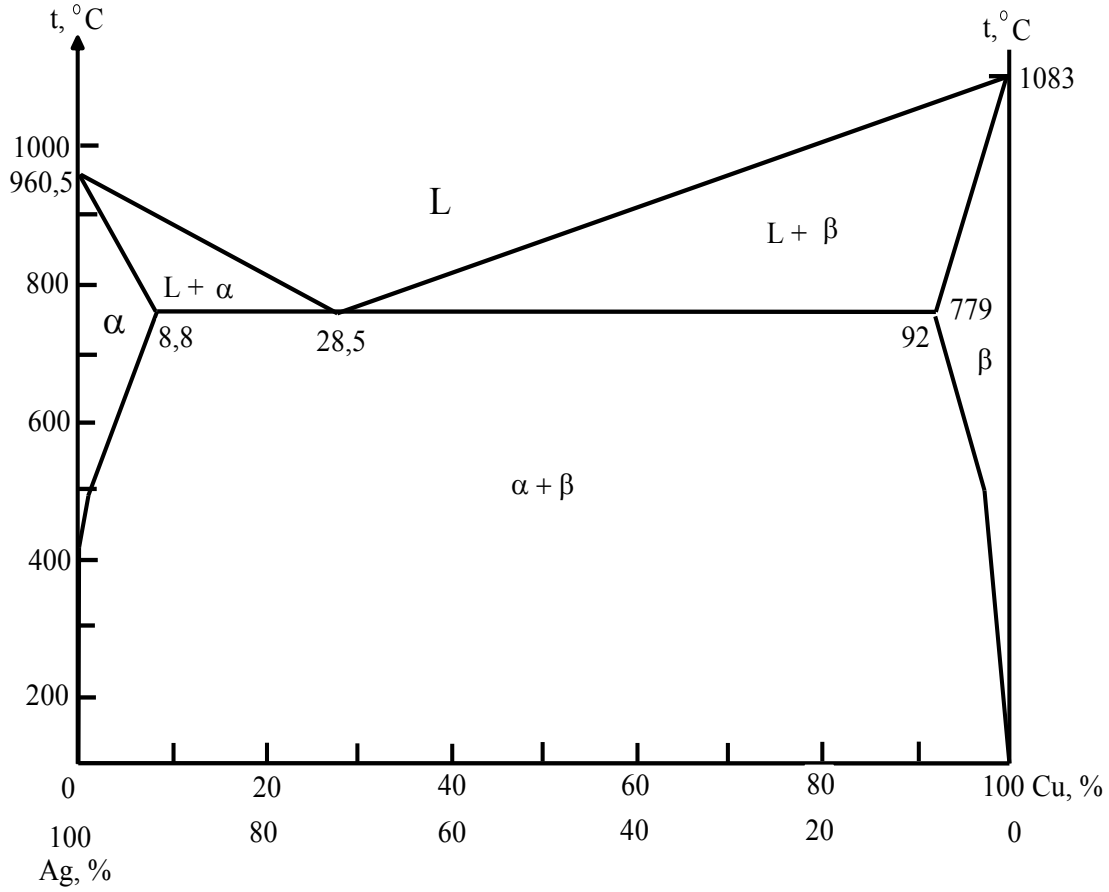


Рис. 4.2. Диаграмма состояния серебро-медь

Оксиды Ag электропроводны, однако в атмосфере сероводорода и влаги на контактах образуются непроводящие плёнки сульфида AgS. Легирование серебра медью повышает твёрдость и стойкость к электрической эрозии, однако в условиях образования дуги богатые Cu сплавы непригодны вследствие окисления.

Золото обладает коррозионной стойкостью к образованию сернистых плёнок при комнатной температуре и нагревании, однако оно склонно к дугообразованию, и даже при малых токах на его контактах в результате эрозии образуются иглы и наросты.

Золото применяется для изготовления прецизионных контактов, работающих при малом сдавливающем усилии и низком напряжении. Распространены контактные сплавы Au с серебром, никелем, платиной и цирконием, которые имеют повышенную твёрдость, хорошую коррозионную и эрозионную стойкость. Замена драгоценных металлов на более дешёвые или использование их в качестве гальванических покрытий экономически выгодна. Осаждённые слои более стойки к электрической эрозии и намного твёрже массивных материалов, однако применяются лишь в условиях работы без дуговых контактов.

В качестве сильноточных или мощных коммутирующих контактов используются композиты на основе серебра. При средних нагрузках замена Ag на его композиты позволяет значительно увеличить срок службы контактов, повысить надёжность и при этом уменьшить расходы на их эксплуатацию. Системы, содержащие серебро и медь, обеспечивают контактам высокую электро- и теплопроводность.

Композиция Ag с окисью кадмия не образует непроводящих окислов и поэтому не требует высоких контактных давлений. Контакты на её основе наиболее широко используются в низковольтных аппаратах. Они надёжны в работе при постоянных высоких токовых нагрузках (300 А, 500 В), обладают повышенной износостойкостью. В процессе эксплуатации такие контакты нельзя зачищать наждачной бумагой. Данные композиции также применяются в качестве пружинных металлических контактных материалов, которые используются в проволочных потенциометрах, реостатах и переключателях.

Системы Ag-Ni хорошо поддаются механической обработке, обладают высокой коррозионной устойчивостью, стойкостью к электрическому износу, низким и стабильным переходным сопротивлением. Они применяются при изготовлении контактов для низковольтных аппаратов переменного и постоянного тока.

Контакты из композиций серебро-графит стойки к свариванию и механическому износу, отличаются низким и стабильным переходным сопротивлением, но характеризуются повышенным электрическим износом и ограниченной твердостью.

Тройные системы Ag-Ni-C применяются в контактах низковольтных аппаратов со значительными токовыми нагрузками и перегрузками. Надежность изделия повышается, если матрицу композиции выполнять с мелкодисперсной структурой. Следует отметить, что контакты из сплавов серебро-никель-графит и Ag-C используются в паре с подобными изделиями на основе систем серебро-никель, так как они имеют повышенную износостойкость.

Из сплавов золота с платиной делают детали оборудования для получения синтетического волокна, которые по условиям производства должны обладать исключительной стойкостью к воздействию химических веществ.

Припои, содержащие серебро, обладают повышенной тепло- и электропроводностью, высокой пластичностью, прочностью, коррозионной стойкостью и технологичностью, позволяют проводить нагрев различными способами во всевозможных средах. Они хорошо смачивают большинство металлических поверхностей и качественно заполняют зазор.

Данные припои подразделяют на легко- и среднеплавкие. Основой серебряных припоев обычно является система Ag-Cu. Для изменения температуры плавления; физико-механических и технологических свойств в них добавляют никель (1,0 – 15,0 %); кадмий (4,0 – 15,0 %); олово (2,0 – 36,0 %); марганец (1,0 – 15,0 %) и другие металлы. Особенно широкое применение получили припои ПСр72 – сплав эвтектического состава (71,5 – 72,5 % серебра; 29,5 – 28,5 % меди; при 779 °С) и ПСр40 (39,0 – 41,0 % Ag; 16,0 –17,4 % Cu; 16,2 – 17,8 % цинка; 28,7 – 23,3 % кадмия; 0,1 – 0,5 % никеля), обладающие высокой техничностью и широко применяющиеся при пайке многих металлических материалов. Введение в серебряные припои лития (0,2 – 3,0 %) улучшает смачиваемость паяемой поверхности и придаёт им свойства самофлюсования. Наиболее широко применяется для пайки в печах с вакуумом и защитной атмосферой тонкостенных конструкций припой ПСр92 (91,0 – 93,0 % серебра; 7,6 – 7,8 % меди и 0,20 – 0,42 % фосфора), который, смачивая сталь, не проникает по границе зерён и не снижает механические свойства термически обработанных высокопрочных коррозионностойких сталей ($\sigma_в > 98 \cdot 10^7$ Па). Так как в составе данного припоя содержится большое количество Ag, он является очень дорогим, поэтому его заменяют припоем с меньшей концентрацией драгоценного металла (24,0 – 25,0 %) – ПСр25Ф.

Серебряные припои с медью, оловом, палладием (4,0 – 33,0 %) и индием (3,0 – 30,0 %) обладают сравнительно низким давлением пара, вследствие чего их применяют для пайки вакуумных приборов, изготовляемых из Cu и стали. Введение большого количества олова (до 36,0 %) уменьшает температуру начала плавления припоя, позволяет паять неоднородные материалы, имеющие различные тепловые коэффициенты линейного расширения (ТКЛР) без образования трещин и больших остаточных напряжений. Кадмий (10,0 – 40,0 %) и цинк (10,0 – 40,0 %) сильно снижают температуру плавления, повышают жидкотекучесть и пластичность припоев. Палладий и золото, вводимые в сплавы серебра в качестве компонентов, значительно увеличивают их коррозионную стойкость, пластичность, электро- и теплопроводность, а также способствуют растеканию их по паяемой поверхности. Припоями этой группы можно паять никелевые, углеродистые стали, вольфрам и молибден. Олово, сурьму (10,0 – 40,0 %) и висмут (0,03 – 0,25 %) добавляют для снижения $T_{плавл}$ и увеличения коррозионной стойкости. Сплавы, содержащие сурьму, имеют температуру полного расплавления 425 – 660 °С. Их используют при пайке слабонагруженных медных изделий.

Припои, содержащие медь, никель и цинк, обладают повышенной жаростойкостью и механической прочностью паяных соединений. При наличии марганца они становятся кислотостойкими. Незначительная добавка лития и индия в серебряные припои делает их самофлюсующимися и позволяет вести пайку изделий из титановых и коррозионностойких сталей в защитной среде без флюса.

При пайке чугуна и спеченного карбида вольфрама серебряные припои с медью, цинком и кадмием плохо смачивают их поверхность, и полученные соединения обладают незначительной прочностью. Добавка в них никеля и марганца значительно увеличивает прочность соединения на срез.

Легирование серебряных припоев на медной основе фосфором (от 5,0 до 8,0 %) делает их более легкоплавкими и повышает вязкость паяного соединения. Они пригодны для пайки закрытых соединений, где удаление остатков флюса невозможно. Припои этой группы применяют для пайки аппаратуры, работающей в условиях колебания температур, но они совершенно непригодны для получения соединений, подвергающихся после пайки деформации.

Серебро вводят (до 6 %) для улучшения технологических свойств и надежности паяных соединений в оловянные, свинцовые, оловянно-свинцовые, кадмиевые и некоторые другие материалы.

Пайку легкоплавкими серебряными припоями производят горелкой или методом в расплавленный припой. При этом образуются флюсы, способные выдерживать высокие температуры нагрева.

Чистое золото и его сплавы с серебром (от 2,0 до 40,0 %) и медью (от 7,0 до 33,0 %) широко применяют в электронной промышленности, в ювелирном деле, при пайке изделий из молибдена, соединений графита с металлом, пайке вакуумной аппаратуры. Золотые припои обладают пластичностью, коррозионной стойкостью, теплопроводностью и рядом других положительные свойств, однако из-за высокой их стоимости используются только там, где это оправдано (пайка вакуумных приборов, электроконтакты и т.д.). Для снижения температуры плавления и создания определенных технологических и других свойств в меднозолотые и медно-серебряные припои добавляют кадмий (2,0 – 10,0 %), цинк (2,0 – 10,0 %), палладий (5,0 – 10,0 %), сурьму (до 1,0 %), никель (0,2 – 22,0 %) и индий (до 20,0 %). Материалы с индием отличаются хорошей смачиваемостью стекла и применяются для соединения стекла с металлом. Смеси порошков золота и серебра с галлием используют для диффузионной пайки металлов и сплавов.

В процессе паяния при высокой температуре в вакууме, в печах с защитной средой используют золотые припои с палладием. Их применяют при изготовлении тяжело нагруженных изделий, работающих в вакууме.

Сплавы золота с германием (12,0 %) и кремнием (6,0 %) пластичны и плавятся соответственно при температурах 360 и 370 °С.

Для пайки золотых изделий применяют припой следующего состава: 46,0 % золота; 32,0 % сурьмы; 18,0 % цинка; 3,0 % кремния и 1,0 % никеля. Он имеет сравнительно низкую температуру плавления (590 °С), хорошо растекается и не разъедает паяемый металл. Материал с более высокой температурой плавления (740 °С) ЗЛСрМ-583-80 содержит 58,0 % золота; 13,0 – 14,0 % серебра; 10,0 % кадмия; 5,0 – 6,0 % цинка; 13,0 – 14,0 % меди. В отдельных случаях для монтажной пайки высокопрочных, коррозионно-стойких сталей применяют золотые припои с никелем. Их минимальная температура плавления (при 17,5 % Ni) составляет 950 °С. Сплавы золота с никелем и хромом получили широкое применение в ракетостроении для пайки изделий, работающих при повышенных температурах там, где от паяных соединений требуются высокие механические и жаропрочные свойства.

Серебросодержащие контактолы представляют собой пасты и клеи. Пасты имеют высокое удельное электросопротивление (1 – 6 мкОм•м), стабильность свойств при климатических и механических воздействиях, адгезию к различным материалам (предел прочности при сдвиге составляет $2{,}5 \cdot 10^6$ Н/м^2).

Токопроводящий клей К-3 – это пастообразная жидкость стального цвета на основе лака ПЭ-933 (100 масс. ч.) и порошкообразного серебра Ag (200 масс. ч.). Его удельное электросопротивление равно 5,0 Ом•м; жизнеспособность составляет 24 часа; он выдерживает пять термоциклов при изменении температуры в диапазоне –60 ÷ 120 °С, имеет хорошую адгезию к алюминию, ковару, никелю и золоту ($\sigma_{сдв}$ равно $2{,}0 \cdot 10^6$ Н/м^2). Данные материалы применяют для крепления кристаллов цифро-знаковых индикаторов к подложкам и основаниям корпусов с обеспечением электрического контакта.

Клей АС-40В является пастообразной жидкостью стальной окраски. В его состав входят клей АС-40 (100 масс. ч.), толуол (20 масс. ч.), глицидиловый эфир (10 – 15 масс. ч.) и порошкообразное серебро (200 масс. ч.). Его удельное электросопротивление равно 1,0 Ом•м; жизнеспособность составляет 24 часа; он выдерживает пять термоциклов при изменении температуры в диапазоне –60 ÷ 450 °С, имеет хорошую

адгезию к алюминию, ковару, никелю и золоту ($\sigma_{сдв}$ равно $2{,}0 \cdot 10^6$ Н/м^2). Данные материалы применяют для крепления кристаллов цифро-знаковых индикаторов к основаниям корпусов с обеспечением электрического контакта.

Медь – химический элемент I группы побочной подгруппы периодической системы, порядковый номер 29, атомный вес 63,54. Химический знак –Cu. Она носит латинское название «купрум», которое происходит от наименования острова Кипр, богатого залежами медьсодержащих ископаемых.

Массовая доля меди в земной коре составляет всего лишь 0,01 %. Однако она не является рассеянным металлом и содержится во многих рудах, где концентрация её достигает порядка 5 %, а именно сульфидных халькопирите (медный колчедан) $CuFeS_2$, имеющий латунно-жёлтый цвет, халькозине (медный блеск) Cu_2S черновато-свинцово-серой окраски, ковеллине CuS индиго-синего цвета, борните Cu_5FeS_4, обладающий буро-медно-красной окраской. Все эти природные соединения имеют металлический блеск. Также в природе существуют оксидные медные руды, например, куприт Cu_2O красного цвета, и гидрокарбонатные, такие как малахит $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ ярко-зеленой окраски с шелковистым блеском и азурит $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ лазурево-синего цвета, переходящего в берлинскую лазурь со стеклянным блеском. Медь является полублагородным металлом и встречается помимо руд в самородном состоянии. Свободная медь состоит из двух природных изотопов ^{63}Cu (69,1 %) и ^{65}Cu (30,9 %).

Для получения меди применяют пиро- и реже гидрометаллургические процессы. Пирометаллургический способ извлечения металла основан на частичном окислении сернистых руд до оксидов меди, которые далее восстанавливаются до свободного состояния, реагируя с избытком своего сульфида.

Для отделения меди от железа и пустой породы медную руду обжигают интенсивным дутьем на воздухе. При этом сульфиды железа переходят в оксид FeO и выделяется сернистый газ SO_2. Затем к образовавшемуся огарку добавляют кремнезём и кокс; а шихту направляют на плавку. При плавлении шихты образуются две жидкие фазы. Верхний слой – сплав оксидов и силикатов, представляющий собой шлак, в который трансформируется часть железа в виде $FeSiO_3$ и компонентов пустой породы. Нижний – сплав сульфидов, называемых штейном, содержащий медь (в виде Cu_2S – FeS) и сопутствующие ей

ценные элементы (Au, Ag, Se, Te, Ni и др.). Далее жидкий штейн подвергают окислительному обжигу, пропуская через него сжатый воздух. При этом происходит выгорание серы, переход железа в шлак и выделение металлической меди.

Получаемая описанным способом черновая медь обычно содержит 95,0 – 98,0 % Cu. Для удаления вредных примесей и извлечения ценных элементов её далее подвергают рафинированию – сначала огневому, затем электролитическому. При огневом рафинировании черновую медь переплавляют в токе воздуха. Железо, цинк, кобальт, частично никель и другие примеси удаляются в шлак, и содержание меди повышается до 99,7 %.

Для производства меди высокой степени чистоты проводится электролитическое рафинирование. При этом рафинируемая медь играет роль анода; в качестве катода используются тонкие медные пластины, электролитом служит раствор медного купороса – $CuSO_4$. При электролизе благородные металлы, селен, теллур и другие ценные спутники меди концентрируются в анодном шламе, откуда их и извлекают специальной переработкой.

Катодные пластины меди, полученные после электролиза, переплавляют в болванки массой 80 – 90 кг, которые прокатывают и протягивают в изделия требующегося поперечного сечения. При изготовлении проволоки болванки, сначала подвергают горячей прокатке в так называемую катанку диаметром 6,5 – 7,2 мм; далее её протравливают в слабом растворе серной кислоты, чтобы удалить с поверхности окись меди CuO, образовавшуюся при нагреве, и уже потом протягивают без подогрева в проволоку нужных диаметров – до 0,03 – 0,02 мм.

Гидрометаллургические методы извлечения меди основаны на селективном растворении медных минералов обычно в разбавленных водных растворах серной кислоты или аммиака. Из полученных растворов металл вытесняют железом либо выделяют электролизом.

Производство меди приобрело широкое развитие в связи с ростом электрификации и электротехнической промышленности.

Медь – это металл, который кристаллизуется в гранецентрированной кубической решетке с периодом *a* равным 0,31607 нм и имеет розовато-красный цвет. Это тяжёлый и высокоплавкий металл, так её плотность составляет 8,9 г/см^3; а температура плавления равна 1 084,5 °C. Важнейшими физико-механическими свойствами данного металла являются: значительные электро- и теплопроводность, по которым он после серебра занимает второе место. Медь высокопластична

и способна подвергаться пластической деформации в холодном и нагретом состояниях (прокатывается в листы, ленты и протягивается в проволоку, толщина которой может быть доведена до тысячных долей миллиметра). Металл обладает достаточно высокой механической прочностью.

Медь относительно легко паяется и сваривается. Она хорошо сопротивляется коррозии (окисляется на воздухе даже в условиях высокой влажности значительно медленнее, чем, например, железо; интенсивно процесс происходит только при повышенных температурах). Чистый металл диамагнитен.

В зависимости от чистоты получаемой меди производят следующие её марки: М00 (99,99 % Cu), М0 (99,97 % Cu), М1 (99,90 % Cu), М2 (99,70 % Cu) и М3 (99,50 % Cu). Металл марки М1 содержит 99,9 % Cu, а в общем количестве примесей (0,1 %) кислорода должно быть не более 0,08 %. Лучшими механическими свойствами обладает М0, в, которой содержится не более 0,05 % примесей, в том числе не свыше 0,02 % кислорода. В качестве проводникового материала из перечисленных марок применяют М1 и М0. Еще более чистым проводником является вакуумная медь МВ, выплавляемая в вакуумных индукционных печах.

Постоянными примесями в Cu являются висмут, сурьма, мышьяк и другие элементы. Все они понижают её электропроводность. Температура плавления, плотность, пластичность и другие свойства металла также значительно изменяются от присутствия в нём примесей.

Висмут и свинец образуют с медью легкоплавкие твёрдые растворы с ограниченной растворимостью (эвтектики), которые при кристаллизации затвердевают последними и располагаются по границам ранее выпавших зерен основного метала. При нагревании до температур, превышающих точки плавления эвтектик (270 и 327 °С соответственно), зёрна Cu разъединяются жидкой эвтектикой. Такой металл является красноломким и при прокатке в горячем состоянии разрушается. Красноломкость может вызываться присутствием в меди тысячных долей процента висмута и сотых долей свинца. При повышенном их содержании она становится хрупкой и в холодном состоянии. Сера и кислород образуют с металлом тугоплавкие эвтектики, основу которых составляют хрупкие оксид и сульфид Cu(I) – Cu_2O и Cu_2S, с точками плавления выше температур горячей обработки (1 065 и 1 067 °С). Поэтому присутствие небольших количеств серы и кислорода не сопровождается появлением красноломкости. Однако значительное повышение концентрации O_2 приводит к заметному понижению механических, технологических и коррозионных свойств Cu; она становится красноломкой и хладноломкой.

Медь, содержащая кислород, при отжиге в водороде или в атмосфере, включающей H_2, делается хрупкой и растрескивается. Это явление известно под названием «водородной болезни». Растрескивание меди в этом случае происходит в результате образования значительного количества водяных паров при взаимодействии водорода с кислородом, присутствующем в Cu. Водяные пары при повышенных температурах имеют высокое давление и разрушают металл. Наличие трещин в Cu устанавливается путём испытаний на изгиб и кручение, а также микроскопическим методом. В меди, пораженной водородной болезнью, после полировки хорошо видны характерные тёмные включения пор и трещин. Сера снижает пластичность Cu при холодной и горячей обработке давлением и улучшает обрабатываемость резанием. Однако в отличие от кислорода она не влияет на электропроводящие свойства металла. Железо растворяется в меди в твёрдом состоянии весьма незначительно. Под влиянием Fe резко снижаются электро-, теплопроводность и коррозионная стойкость Cu, а также она становится магнитной. Однако при этом структура меди измельчается, что повышает её прочность и уменьшает пластичность. Бериллий является раскислителем по отношению к меди, несколько снижает её электропроводность, повышает механические свойства и значительно уменьшает окисление при повышенных температурах. Мышьяк значительно уменьшает электро- и теплопроводность Cu. Одновременно с этим As в значительной мере нейтрализует вредное влияние примесей висмута, кислорода, сурьмы и повышает жаростойкость меди. Растворимость мышьяка в твёрдой меди доходит до 7,5 %. Сурьма очень сильно понижает электро- и теплопроводность Cu. Поэтому металл, предназначенный для изготовления проводников тока, должен содержать Sb минимальное количество (не выше 0,002 %). Растворимость сурьмы в меди при температуре образования эвтектики (645 °C) составляет 9,5 %. При снижении температуры она резко падает. С этим связано отрицательное влияние Sb при прокатке Cu. Поэтому содержание сурьмы при этом не должно быть более 0,06 %. В металле, используемом для штамповки, допускается концентрация Sb до 0,2 %. Фосфор также значительно уменьшает электро- и теплопроводность меди, но положительно влияет на её механические свойства и жидкотекучесть. Он широко применяется в литейном деле в качестве раскислителя Cu и оказывает положительное влияние при сварке изделий из неё. Алюминий повышает коррозионную стойкость меди при различных температурах, значительно понижает ее окисляемость, электро- и теплопроводность, а также

оказывает отрицательное влияние при пайке и лужении медных изделий. На механические свойства и обрабатываемость Cu давлением примесь алюминия не оказывает заметного влияния. Растворимость его в меди в твёрдом состоянии составляет 9,8 %.

В зависимости от способа производства различают твёрдый и мягкий металл. Твёрдая (твёрдотянутая) медь (МТ) благодаря влиянию наклёпа имеет высокий предел прочности при растяжении и малое относительное удлинение перед разрывом, а также обладает твёрдостью и упругостью при изгибе; проволока из неё несколько пружинит. Мягкая (отожжённая) Cu (ММ) получается после отжига с последующим охлаждением. Она сравнительно пластична, имеет малую твёрдость и прочность, но весьма большое удлинение при разрыве и удельную проводимость. Последняя служит электротехническим стандартом, по отношению к которому при нормальной температуре выражают удельную электропроводность металлов и сплавов. Электрические характеристики данной меди следующие: γ – 58 мкМс/м; ρ – 0,017241 мкОм•м при ТКρ – $4{,}3 \cdot 10^{-3}$ $К^{-1}$.

По своей химической природе медь – малоактивный металл. Он легче всего взаимодействует с галогенами при обычной температуре, с кислородом и серой реагирует только при нагревании, образуя оксид и сульфид соответственно. Оксид меди(II) CuO формируется при красном калении, а при ещё более высокой температуре получается оксид меди(I) Cu_2O. С водородом и углеродом медь не взаимодействуют. Сухой воздух практически не вызывают окислительного разрушения металла. Незначительное влияние на химическую стойкость меди оказывают некоторые органические кислоты, спирты и фенольные смолы. Поскольку Cu находится в ряду химической активности металлов, называемым рядом напряжений, после водорода, кислоты окисляют её лишь за счёт аниона. Металл растворяется только в азотной (любой концентрации) и концентрированной серной, но не реагирует с хлороводородной (соляной) и разбавленной серной кислотами. Медь не взаимодействует как с чистой пресной, так и с морской водой и растворами щелочей. Металл плохо сопротивляется действию аммиака, аммиачных солей и щелочных цианистых соединений. Коррозию меди вызывают также хлористый аммоний и окислительные минеральные кислоты. На воздухе во влажной атмосфере, содержащей диоксид углерода, она покрывается плотной серо-зеленой пленкой основного карбоната – $Cu(OH)_2 \cdot CuCO_3$.

Более 50 % добываемой меди применяется в электротехнической промышленности. Благодаря высокой теплопроводности и коррозионной

стойкости она широко используется в теплообменниках, холодильниках, вакуумных аппаратах и является одним из важнейших проводниковых материалов. Из неё изготовляют монтажные и обмоточные провода, токопроводящие детали, приборы и аппараты. Большое применение она находит также в электровакуумной технике. Чистую Cu широко используют для пайки изделий из углеродистых, конструкционных и быстрорежущих сталей и никельсодержащих сплавов. Твёрдую медь применяют там, где надо обеспечить особо высокую механическую прочность, твёрдость и сопротивляемость истиранию: для контактных проводов, шин распределительных устройств, коллекторных пластин электрических машин и пр. Мягкую Cu в виде проволок круглого и прямоугольного сечения применяют главным образом в качестве токопроводящих жил кабелей и обмоточных проводов, где важна гибкость и пластичность (не должна пружинить при изгибе), а не прочность. Для контактов, отключающих токи 30 – 100 кА, используются композиции медь-графит. Изделия из системы Cu-W отличаются более высокой износостойкостью, стабильностью к свариванию и оплавлению. Чаще всего они применяются в качестве контактов высоковольтных масляных выключателей. Чистая медь из-за склонности к атмосферной коррозии с образованием оксидных и сульфидных плёнок непригодна для слаботочных контактов, однако используется в сильноточных аппаратах. В качестве пружинных металлических контактных материалов применяют твёрдотянутую электролитическую Cu. Наиболее широкое использование в качестве твёрдых припоев получила чистая медь М0, Ml, М2 и некоторые её сплавы, основой которых являются двойные и тройные системы Cu с цинком, никелем, фосфором и марганцем. Чистую медь широко применяют для пайки изделий из углеродистых, конструкционных и быстрорежущих сталей и никельсодержащих сплавов. Соединения, паянные такими припоями, имеют высокую коррозионную стойкость, и многие из них выдерживают большие механические нагрузки. При пайке расплав хорошо растекается по поверхности и проникает в узкие зазоры, образуя прочные и пластичные соединения. Недостатком меди как припоя является возникновение в соединениях, выполненных кислотосодержащей маркой (Ml, М2 и др.), газовых пор и трещин при осуществлении процесса в окислительной среде (вследствие образования эвтектики Cu-Cu_2O). Пайку чистым металлом выполняют обычно при индукционном нагреве или в печах с защитной атмосферой. Стали, легированные хромом, алюминием и кремнием, паяют Cu только в водороде, очищенном

от кислорода и влаги. Никельсодержащие сплавы с марганцем хорошо паяются в атмосфере чистого водорода и диссоциированного аммиака без флюса. В защитной среде, содержащей до 10,0 % водорода, медь плохо растекается по поверхности металла, в этом случае требуется применение флюса. Температура пайки 1 150 – 1 200 °С. Сплавы порошка Cu с жидким галлием используют для изготовления припоев-паст при сложной монтажной пайке без флюса, а также для изготовления сложнонагруженных узлов, деталей электровакуумных приборов, работающих до 1 000 °С без нарушения вакуумной плотности. Наполнителем припоев-паст служат тонкодисперсные порошки меди, никеля с добавками индия и олова. Примерно 30 – 40 % всего производимого металла используется в виде сплавов.

Бронзами называют сплавы Cu с различными элементами, кроме цинка. Первыми и самыми древнейшими из всех полученных и применяемых человеком сплавов (3 – 1 век до н.э.) были оловянные бронзы (массовая доля Sn 4,0 – 30,0 %). Сплав вытесняет медь как основной металл для изготовления орудий труда и занимает данные позиции до открытия железа.

При концентрации Sn более 6,0 % наряду с неоднородным раствором α внутри его светлых участков, богатых оловом, располагается эвтектоид $\alpha + \delta$ (рис. 4.3). Сплавы Cu-Sn обладают хорошими механическими, антифрикционными и технологическими свойствами. По твёрдости оловянные бронзы намного превосходят отдельно взятые металлы. При содержании олова более 22,0 % они очень хрупки из-за наличия в структуре большого количество β-фазы и не имеют практического применения.

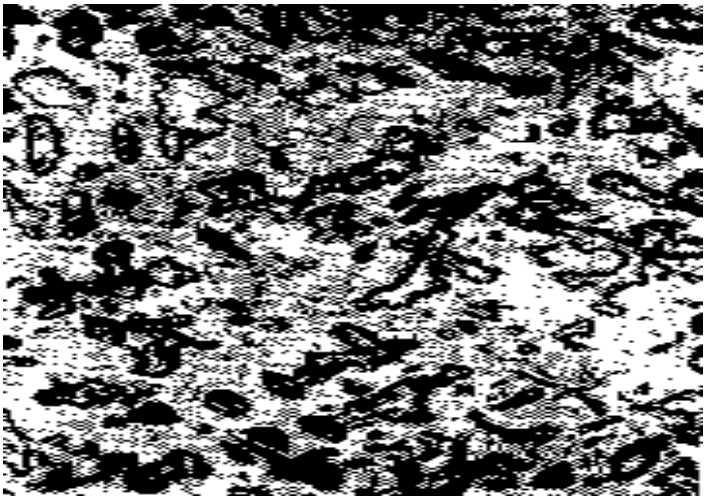


Рис. 4.3. Структура литой бронзы с 10 % Sn

Сплав более легкоплавок, чем сама медь. Оловянные бронзы имеют большой интервал температур кристаллизации и поэтому склонны к ликвации и образованию рассеянной пористости. При резко выраженной обратной ликвации на поверхности отливок появляются хрупкие выделения в виде белых пятен (оловянного пота), отрицательно влияющих на качество отливок. Сплавы имеют очень малую усадку и не дают сосредоточенной усадочной раковины. Они также мало чувствительны к перегреву, отлично воспринимают пайку и сварку, не дают искры при ударах, немагнитны и морозостойки.

Системы медь-олово обладают высокой коррозионной стойкостью в атмосферных условиях, в сухом и влажном водяном паре, в пресной и морской воде, в сухих газах и кислороде при нормальной температуре. Однако все оловянные бронзы быстро разрушаются под воздействием рудничных вод, содержащих соли-окислители, и в растворах аммиака. Скорость коррозии сплавов в газах возрастает при высоких температурах в присутствии хлора, брома, йода, а также во влажном сернистом газе.

Значительное влияние на свойства оловянных бронз оказывают примеси. Цинк улучшает технологические свойства сплава и удешевляет его. Фосфор повышает литейные и механические характеристики: твёрдость, прочность, износостойкость, упругость и антифрикционость. В сплавах, обрабатываемых давлением, содержание фосфора допускается не более 0,5 %. При повышении концентрации P оловянные бронзы не поддаются горячей обработке давлением. Свинец повышает антифрикционные свойства сплавов медь-олово и их обрабатываемость резанием. Железо при его содержании до 0,03 % является полезной примесью, так как способствует образованию мелкозернистой структуры, повышает механические свойства и задерживает рекристаллизацию. Более высокая концентрация Fe уже отрицательно влияет на некоторые характеристики оловянных бронз: резко снижаются их коррозионные и технологические свойства. Никель увеличивает механические свойства, коррозионную стойкость и уменьшает ликвацию. Он также повышает их жаропрочность и практически не снижает тепло- и электропроводность. Такими же эффектами обладают ещё Cr, Mg и Zr. Магний наряду с алюминием и кадмием усиливает жаростойкость (окалиностойкость) оловянных бронз. Вредными примесями в данных сплавах являются кремний, висмут, мышьяк и сера.

Сплавы меди с другими элементами, кроме олова, называют специальными (безоловянными) бронзами. По литейным свойствам они хуже оловянных. Однако по другим качествам специальные сплавы

обладают более высокими показателями. К безоловянным бронзам относятся алюминиевые (до 20 % Al), берилиевые (до 12 % Be), кадмиевые, свинцовые, кремнистые. Данные сплавы по составу называют простыми специальными бронзами. Наряду с ними существуют ещё сложные. Для повышения механических свойств и коррозионной стойкости в простые сплавы дополнительно вводят, например, железо, никель, марганец, цинк.

Мягкие сплавы легко штампуются и гнутся. Мягкость бронз достигается обработкой давлением и отжигом при высокой температуре для полного снятия внутренних напряжений и восстановления структуры. Их применяют тогда, когда по условиям технологии изготовления детали подвергаются дополнительной деформации (штамповке, гибке и так далее).

Полутвёрдая бронза используется для изготовления мембран, фланцев, тросов и других деталей крепления, от которых требуется повышенная прочность. Сплавы этой группы при повышенной прочности и твёрдости сохраняют достаточную пластичность при штамповке. Для получения необходимых свойств их подвергают обработке давлением со средними степенями деформации 10,0 – 30,0 %.

Твёрдая бронза обрабатывается давлением со степенями деформации 30,0 – 50,0 %. Она обладает повышенной прочностью, твёрдостью и упругостью, низкой пластичностью и применяется для изготовления контактов, втулок и других деталей.

Особо твёрдые сплавы имеют высокие пределы упругости, прочности и твёрдости и пониженную пластичность. Требуемые свойства они приобретают после обработки давлением с высокой степенью деформации (более 50,0 %).

Все бронзы в основном применяют как конструкционные материалы. В качестве ЭТМ используют лишь алюмиевые, кадмиевые и бериллиевые сплавы. Их широко употребляют для изготовления токопроводящих пружин, в проволочных потенциометрах, реостатах и переключателях, а кадмиевую бронзу применяют в производстве контактных проводов и коллекторных пластин особо ответственного назначения.

Состав бронзы, способы её получения и изготовления готовых изделий выбираются в зависимости от назначения, условий эксплуатации и предъявляемых к ним требований.

По способу производства все бронзы делят на две группы: литейные и деформируемые.

Литейные сплавы предназначены для получения деталей путем литья в песчаные формы, в кокиль, центробежным способом и по выплавляемым моделям. Это в основном оловянные бронзы.

Деформируемые сплавы – это материал для производства поковок, фасонных профилей, прутков различного сечения, полос, лент, листов, проволоки и труб. Их изготавливают путём ковки**,** прессования, горячей и холодной прокаткой. Сюда относятся оловянные, алюминиевые бронзы (Al до 12,0 %): алюминиевожелезные, алюминиевомарганцевые, алюминиево-железоникелевые, кремнемарганцовистые (Бр.КМц3-1) и бериллиевые бронзы.

Латунями называют сплавы, в которых основными компонентами являются медь и цинк. Латунь, также, как и оловянные бронзы, является древним сплавом в истории человечества.

У сплавов меди и цинка в твердом состоянии возможно образование шести фаз:

– α-твердый раствор цинка в меди: растворимость цинка в меди при комнатной температуре равна 39,0 %, она не изменяется практически до 454 °С и убывает до 32,0 % при 902 °С;

– β-твердый раствор на базе соединения CuZn с электронным типом связи число электронов/число атомов равно 3/2 имеет простую кубическую объемноцентрированную решетку. Упорядоченное расположение атомов сохраняется лишь не выше 454 – 468 °С. При более высокой температуре атомы меди и цинка в кристаллической решетке располагаются статистически;

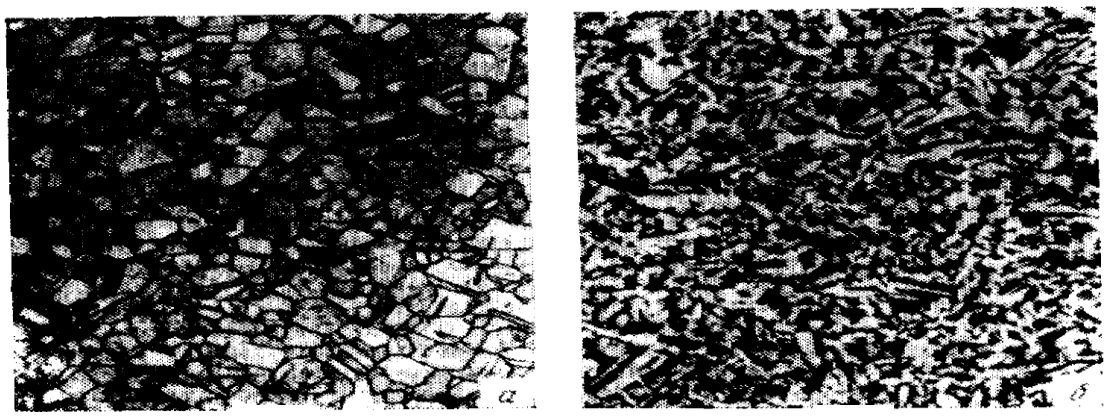
– γ-твердый раствор на базе соединения Cu_5Zn_8 электронного типа 21/13 имеет сложную кубическую решетку. Температура упорядочения этой фазы равна 270 °С;

– ε-твердый раствор на базе соединения $CuZn_3$ электронного типа 7/4 гексагональной плотноупакованной решеткой;

– δ-твердый раствор; природа химического соединения, лежащего в основе этого твердого раствора, не установлена;

– η-твердый раствор меди в цинке.

При комнатной температуре латуни либо состоят из одних α-кристаллов, либо являются их смесью с β (рис. 4.4, а и б).



а *б*

Рис. 4.4. Микроструктуры медноцинковых сплавов:
а – α-; б – α + β-латунь

Механические свойства сплавов зависят от концентрации цинка. Он повышает прочность и пластичность сплава. Максимальной пластичностью обладает сплав с 30,0 % Zn. Переход через границу однофазной области (39,0 % Zn) резко снижает пластичность; β-латунь обладает максимальной прочностью ($\sigma_в$ равно 42 кгс/мм^2) при относительно низкой пластичности (δ составляет 7,0 %); γ структура является весьма хрупкой.

Латуни обладают достаточно высокими механическими и технологическими свойствами и коррозионной стойкостью. Максимальную пластичность имеет латунь, содержащая примерно 32 % Zn, а наибольшей прочностью – сплав с концентрацией цинка 45 %. Механическая прочность латуней невысока. Для α-структур характерны следующие значения механических свойств: $\sigma_в$ равно 30 кгс/мм^2, δ составляет 40,0 %, α + β-сплавы имеют несколько большую прочность ($\sigma_в$ равно 35 кгс/мм^2), но меньшую пластичность (δ составляет 20,0 %). Латуни, структура которых состоит только из α-раствора, хорошо обрабатываются давлением в горячем и холодном состоянии. Сплавы, имеющие двухфазное строение α + β, имеют повышенную твердость, хорошо обрабатываются в горячем состоянии, но в холодном – пластичность их очень мала.

В силу отмеченных обстоятельств не только γ- и γ + β-, но и β-латуни не имеют практического применения.

Температуры начала и конца кристаллизации медноцинковых сплавов лежат близко друг от друга. Этим объясняется особенность их литейных свойств – малая склонность к ликвации, хорошая жидкотекучесть, способность к образованию концентрированной усадочной раковины. Обработка латуней давлением имеет ряд особенностей.

β-Твердый раствор при температуре выше 500 °С обладает большей пластичностью и меньшей прочностью, чем α-сплавы, в то время как при комнатной температуре наоборот. В связи с этим для прокатки в горячем состоянии наиболее пригодны латуни, структура которых состоит из β- или α + β-раствора.

В холодном состоянии латуни получают значительный наклеп и для снятия напряжений их подвергают отжигу. Свойства сплавов и величина зерна находятся в зависимости от температуры и продолжительности процесса, а также от степени предшествующей деформации. Для получения мелкого зерна в α-латунях требуется температура в пределах 350 – 450 °С. В интервале температур 200 – 600 °С у сплавов появляется хрупкость, связанная с образованием примесями свинца,

сурьмы и висмута хрупких межкристаллитных прослоек. С повышением температуры эти прослойки растворяются, и пластичность латуней резко возрастает.

Атмосферные условия, сухой пар, пресная и морская вода, сухие газы, уксусная кислота в спокойном состоянии, сухой четыреххлористый углерод, фторированные органические соединения, хлористый метил и бромозамещенные соединения при отсутствии влаги не вызывают заметной коррозии сплавов. Они сильно корродируют при действии рудничных вод, растворов йодистых солей, азотной, соляной, фосфорной и жирных кислот, серного ангидрида, сероводорода, растворов едких щелочей и аммиака. Их скорость коррозии резко возрастает при повышении температуры в морской и пресной воде и других перечисленных средах, а также в газах с увеличением их влажности.

Большой ущерб промышленности наносится обесцинкованием и коррозионным растрескиванием латуней, которое происходит при одновременном воздействии коррозионной среды и растягивающих напряжений, Склонность сплавов к коррозионному растрескиванию возрастает с повышением содержания цинка и с увеличением до известного предела растягивающих напряжений. Мало чувствительны к нему латуни, содержащие менее 7,0 % Zn. В сплавах с высоким содержанием цинка оно наблюдается относительно редко, если только внутренние напряжения менее 6 кГ/мм^2.

Коррозионное растрескивание нагартованной латуни может наблюдаться и при лежании во влажной атмосфере. Этот вид коррозии в сильной степени зависит от влажности атмосферы и проявляется во все времена года не одинаково интенсивно, поэтому ее иногда называют «сезонным растрескиванием».

Медноцинковые сплавы, содержащие кроме меди и цинка, добавки алюминия, железа, марганца, свинца, никеля и других элементов, называют специальными латунями. Они обладают повышенной коррозионной стойкостью, лучшими технологическими и механическими свойствами, а также особыми специальными свойствами. В зависимости от основного легирующего компонента такие латуни обычно носят и соответствующие названия: алюминиевая, кремнистая, марганцовистая, никелевая, свинцовистая и т.д. Ни один из специальных сплавов не применяются в качестве электротехнических материалов.

В зависимости от способа изготовления изделий и полуфабрикатов из латуни их разделяют на литейные и деформируемые.

Литейные сплавы предназначаются для отливки различных коррозионностойких, антифрикционных и других деталей.

Деформируемые латуни подвергают всем видам горячей и холодной обработки давлением.

Изменяя режимы обработки давлением, получают сплавы с различными механическими свойствами: мягкие, твёрдые и мягко-твёрдые.

Мягкая латунь обладает высокой пластичностью. Достигается это обработкой давлением в отожженном состоянии. Степень мягкости характеризуется величиной предела прочности и относительного удлинения, а для лент и листов – глубиной продавливания по Эриксону.

Твёрдые медноцинковые сплавы характеризуются повышенной прочностью (твёрдостью) и пластичностью. Первая достигается обработкой давлением с высокими степенями обжатия (упрочнением). Обычно требуемые механические свойства полуфабрикатов получаются при степени нагартовки не менее 30,0 %.

Особо твёрдая латунь изготавливается холодной обработкой давлением (прокаткой и волочением) с высокой степенью деформации. Таким путём из неё производят ленты и полосы с временным сопротивлением не менее 62 кГ/мм^2 и относительным удлинением не менее 2,5 %.

Латуни широко применяют для пайки большинства металлов. Наибольший интерес в данном качестве представляют сплавы, содержащие менее 39,0 % цинка и имеющие однофазную структуру (α-твердый раствор). С увеличением концентрации цинка в припое его пластичность значительно снижается.

Сравнительно низкая температура плавления медноцинковых припоев дает возможность применять их для пайки изделий**,** которые нельзя нагревать до высоких температур. Низкая температура пайки ограничивает образование диффузионной зоны и делает соединение более прочным. В качестве наиболее легкоплавких припоев используются сплавы с концентрацией меди от 36,0 до 54,0 %. Из-за высокого содержания цинка они отличаются большой хрупкостью и недостаточной пластичностью, поэтому их используют при пайке изделий, не подвергающихся ударным нагрузкам, изгибу и вибрации.

Одним из недостатков медноцинковых припоев, препятствующих применению их для пайки соединений, работающих в вакууме при повышенных температурах, является испарение цинка с образованием вредного для здоровья оксида ZnO с температурой плавления 1 975 °С. В результате этого ухудшается прочность паяных соединений при повышенных температурах (200 – 600 °С), припой становится более

тугоплавким и менее жидкотекучим, что приводит к плохому заполнению зазора и снижению надежности работы паяного соединения. Для уменьшения испарения цинка паяние латунью производят обычно с применением флюса, вспомогательного материала, или в припой добавляют кремний, алюминий, бор. Флюсом обычно служат боросодержащие соли, которые после пайки остаются на изделии в виде тонкой стекловидной пленки, прочно сцепленной с основным металлом. Образование оксида цинка также значительно уменьшается, если пайку вести быстро, с небольшой выдержкой или применять окислительное пламя.

Более высокими механическими свойствами обладают некоторые, используемые в качестве припоев, многокомпонентные латуни, легирующими элементами которых являются олово, кремний, никель, марганец и железо.

Введение больших количеств олова (5,0 – 10,0 %), кремния (0,2 – 3,0 %), никеля (5,0 – 25,0 %) и марганца (2,0 – 32,0 %) увеличивает прочность и относительное удлинение паяного соединения. Небольшие добавки данных элементов (до 1,0 %) понижают температуру плавления, повышают коррозионную стойкость в морской воде и увеличивают жидкотекучесть и растворимость припоя. Наличие никеля также обеспечивает отсутствие хрупкой диффузионной прослойки на границе металл – припой и делает паяное соединение прочным. Последним качеством обладают также железо (0,1 – 5,0 %) и марганец. Применение же латуней с оловом в качестве припоев ограничивается их недостаточной пластичностью. Выгорание цинка уменьшается при добавлении в медноцинковые припои кремния. Это связано с тем, что он при расплавлении окисляется первым и, соединяясь с флюсом, образует плотную защитную плёнку боросиликатов. В результате обеспечивается более высокая плотность и герметичность шва. Для увеличения жаростойкости в припои на основе много-компонентных медноцинковых систем иногда добавляют небольшое количество алюминия (0,5 – 2,0 %).

Латуни марок Л63 и Л68 применяют для пайки меди и углеродистых сталей. Из-за испарения цинка не рекомендуется паять латунью изделия с большим сечением, так как для их прогрева до температуры пайки потребуется значительное время.

Для пайки сильно нагруженных резцов, изготовленных из быстрорежущей стали, применяют многокомпонентные медноцинковые припои. Процесс осуществляют при нагреве ТВЧ, в печах, пламенем газовой горелки и в соляных ваннах с использованием в качестве флюса

буры. Вследствие испарения цинка пайку латунными припоями в газообразных защитных средах и в вакууме не проводят. Данными припоями, за исключением ВПр31 (27,8 –41,4 % меди; 3,5 – 5,0 % олова; 17,0 – 19,0 % никеля и 3,5 – 5,0 % марганца), не следует паять изделия из коррозионно- и кислотостойких сталей из-за образования трещин (эффект Рибиндедера).

Медноникелевые сплавы условно разделяют на конструкционные и электротехнические. Все они находят широкое применение.

Группу электротехнических медноникелевых сплавов составляют ТП, ТБ, копель, манганин и константан. Данные системы представляют собой вещества повышенного удельного электросопротивления (не менее 0,3 мкОм•м и высокостабильно во времени). Структурой их являются твёрдые растворы замещения компонентов. По применению они относятся к проводниковым резистивным материалам. Температурные коэффициенты термоЭДС и удельного электросопротивления данных сплавов имеют низкие значения. Они также обладают хорошей технологичностью. Проводниковые резистивные материалы используют для прецизионных элементов сопротивления (обмоток потенциометров, шунтов, резисторов, тензодатчиков и т.д.) и нагревательных частей электрических приборов и печей.

Сплав ТП (МН0,6-0,6 % никеля и остальное медь) применяется для производства компенсационных проводов к платина-платинородиевой термопаре, а из *ТБ* (МН16 – 16,0 % никеля) – к платина-золотой и палладий-платинородиевой термопарам.

Копель – сплав, содержащий наряду с основными компонентами еще и марганец (56,5 % Cu; 43,0 % Ni; 0,5 % Mn). Он имеет максимальную термоэлектродвижущую силу по сравнению с другими медноникелевыми системами такого же назначения и практически нулевой температурный коэффициент электросопротивления (α_ρ). Данный сплав используется в качестве отрицательного термоэлектрода термопар хромель-копель и железо-копель, а также в виде компенсационных проводов. Термопары на основе медь-копель применяются для измерений температур до 350 °С, а железо-копель и хромель-копель до 600 °С. Этот сплав является также хорошим материалом для реостатов и нагревательных устройств с рабочей температурой до 600 °С.

Манганин. Его примерный состав: Cu – 83,0 – 85,0 %; Mn – 12,0 %; Ni – 3,0 – 5,0 %. Данное название происходит от наличия в нём марганца (латинское «manganum») в достаточно большом количестве. Желтоватый цвет сплава объясняется высокой концентрацией меди. Количество

примесей в сплаве не должно быть более 0,9 %. При 200 °С удельное электросопротивление манганиновых лент, полос и проволоки составляет 0,42 – 0,48 мкОм•м; α_ρ весьма мал, (6 – 50)•10^{-6}·$К^{-1}$; коэффициент термоЭДС в паре с медью равен всего лишь 1 – 2 мкВ/К, что позволяет почти полностью избавиться от термотоков. Манганин может вытягиваться в тонкую (до диаметра 0,02 мм) проволоку, выпускаемую очень часто с эмалевой изоляцией. Для обеспечения малого значения α_ρ и стабильности ρ во времени она подвергается специальной термообработке (отжиг в вакууме при температуре 550 – 600 °С с последующим медленным охлаждением; намотанные катушки иногда дополнительно отжигаются при 200 °С). Предельная длительно допустимая рабочая температура сплавов не более 200 °С; механические свойства: σ_ρ равен 450 – 600 МПа, δ составляет 15,0 – 30,0 %, плотность равна 8,4 г/$см^3$. Манганин широко применяется в качестве прецизионного материала с высоким омическим сопротивлением, а также для изготовления образцовых резисторов.

Константан – сплав, содержащий 58,5 % меди, 40,0 % никеля и всего лишь 1,5 % марганца. Этот состав отвечает минимуму α_ρ в системе Cu-Ni при довольно высоком значении удельного электросопротивления. Концентрация примесей в сплаве не должна превышать 0,9 %. Название «константан» объясняется значительным постоянством ρ при изменении температуры (α_ρ при нормальной температуре составляет – (5 – 25)•10^{-6} $К^{-1}$ при ρ = 0,48 – 0,52 мкОм·м, в интервале 20 – 100 °С – 2•10^{-6} $К^{-1}$). По механическим свойствам константан близок к манганину (σ_ρ равен 400 – 500 МПа, δ составляет 20,0 – 40,0 %, плотность равна 8,9 г/$см^3$), однако его нагревостойкость выше. Он может применяться для изготовления реостатов, термопар и электронагревательных элементов, длительно работающих при температуре 450 – 500 °С. Так термопары на основе медь-константан используются для измерений температур до 350 °С, а железо-константан до 600 °С. Существенным отличием этих сплавов является высокая термоэлектродвижущая сила константана в паре с медью; его α_ρ составляет 45 – 55 мкВ/К. Это является недостатком при использовании константановых резисторов в измерительных схемах. При наличии разности температур в местах контакта проводников из сплава с чистыми медными возникают термоэлектродвижущие силы, которые могут явиться источником ошибок, особенно при мостовых и потенциометрических методах измерений. Зато константан с успехом может быть использован при изготовлении термопар, служащих для

измерения температуры, если последняя не превышает нескольких сотен градусов. Широкому применению константана препятствует большая концентрация в его составе дорогого и дефицитного никеля.

Применение в виде припоев находят в основном многокомпонентные медноникелевые сплавы, добавками в которых являются хром, марганец, железо и кремний. Они увеличивают жаропрочность и коррозионную стойкость припоев при нормальных и повышенных температурах. Пайку коррозионностойких сталей типа 12Х18Н10Т, а также кислотостойких сталей в среде защитных газов и в вакууме проводят припоями марки ВПр номеров 1,2, – 3,0 % марганца; 1,5 – 2,0 % кремния; 2,5 – 3,0 % железа; 2,5 – 3,5 % хрома). Припои ВПр представляют собой сплавы меди с никелем, в которых основными добавками служат кремний, марганец и железо, дополнительными являются бор, кобальт и другие металлы (табл. 4.2). При пайке этими припоями не происходит заметного растворения, что позволяет применять их для тонкостенных изделий.

Таблица 4.2.

Состав медноникелевых припоев марки ВПр

Сплав	Состав, %					
	Медь	Никель	Кремний	Марганец	Железо	Другие металлы
ВПр1	67,7 – 69,9	27,0 –- 30,0	1,5 – 2,0	–	1,5	Бор 0,1 – 0,3
ВПр2	66,55 – 72,05	5,0 – 6,0	–	22,0 – 26,0	0,8 – 1,2	Литий 0,15 – 0,25
ВПр4	31,3 – 39,2	28,0 – 30,0	0,8 – 1,2	27,0 – 30,0	1,0 – 1,5	Кобальт 4,0 – 6,0
ВПр13	61,6 –69,3	10,0 – 13,0	0,2 – 0,4	20,0 – 23,0	–	Цинк 0,5 – 2,0

Сплавы меди с фосфором (4,0 – 11,0 %) обладают высокой жидкотекучестью и коррозионной стойкостью и имеют сравнительно низкую температуру плавления, их применяют как заменители серебряных и медно-цинковых припоев при пайке бесфлюсовой меди и ее сплавов.

При пайке латуни Л63, нейзильбера, алюминиевой бронзы и медно-никелевых сплавов медно-фосфорными припоями необходимо применять боросодержащие флюсы. Паяние сталей и чугунов данными припоями не допускается, так как из-за образования хрупких фосфидов железа соединительный шов не выдерживает ударных, вибрационных и изгибающих нагрузок.

Для уменьшения их формирования стальные изделия перед пайкой меднят или никелируют. Это позволяет получать пластичные паяные соединения. Технологические свойства этих припоев повышают введением в их состав олова, цинка, сурьмы, никеля и серебра. Для снижения температуры плавления и увеличения пластичности эвтектический сплав медь-фосфор легируют оловом (4,0 – 9,0 %) и цинком (2,0 – 32,0 %). Высокая электропроводность и хорошие технологические свойства меднофосфорных сплавов с сурьмой (2,0 – 13,0 %) и никелем (9,0 – 18,0 %) позволяют применять их в электротехнической промышленности для пайки токопроводящих жил.

Меднофосфорные припои с серебром (2,0 – 25,0 %) более пластичные и легкоплавкие, их применяют для пайки изделий из меди с закрытыми соединениями, где удаление флюса произвести невозможно. Недостатком этих припоев является способность их к ликвации и образованию ликвационной пористости в паяном шве. Припои требуют быстрого нагрева.

Обозначают сплавы начальной буквой (Л – латунь, Бр – бронза), после чего следуют первые заглавные буквы основных элементов. Например, О – олово, А – алюминий, Ц – цинк, Мц – марганец, Ж – железо, Н – никель, Ф – фосфор, С – свинец, Б – бериллий, Х – хром и др. В латуни первая цифра соответствует содержанию меди, последующая – количеству легирующих металлов и неметаллов, концентрация цинка определяется вычитанием из 100 % общего количества легирующих металлов. В бронзах концентрация основного металла меди не указывается, она вычисляется из 100,0 % после суммирования содержания всех легирующих элементов. Например, ЛЖМц59-1-1 – латунь с 59,0 % меди, 1,0 % железа, 1,0 % марганца и остальное цинк; Бр.ОФ6,5-0,15 – бронза с 6,5 % олова, 0,15 % фосфора и остальное медь.

Медноникелевые сплавы маркируют следующим образом: начальная буква М – медь, после чего следуют первые заглавные буквы основных элементов, как при обозначении бронз и латуней. Например, МНЖМц30-0,8-1 – 29,0 – 33,0 % никеля и кобальта, 0,69 – 1,0 % железа, 0,8 – 1,0 % марганца и остальное медь.

Алюминий – химический элемент III группы периодической системы элементов Д.И. Менделеева. Химический знак А1, порядковый номер 13, масса 26,98. Алюминий является одним из распространенных и третьим элементом после кислорода и кремния на Земле. Из металлов по нахождению в природе ему принадлежит первое место.

Общая концентрация алюминия в земной коре составляет 8,8 % масс. В свободном виде в природе он не встречается, а входит в состав некоторых соединений, таких как: алюмосиликаты, бокситы, корунд, криолит и другие. Алюмосиликаты – это вещества, главными компонентами которых являются оксиды кремния и алюминия, отвечающие общей формуле $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$. Они входят в состав многих горных пород и глин. Боксит – горная порода, содержащая главным образом гидроксид алюминия и окислы железа. Обычно его состав выражают формулой $Al_2O_3 \cdot nH_2O$. Боксит служит рудой, из которой получают алюминий. Корунд – минерал состава Al_2O_3, применяется как абразивный материал и драгоценный камень в ювелирном деле. Криолит – минерал состава $Na_3[AlF_6]$. Его массовая доля в земной коре составляет 8,8 %. В настоящее время он получается искусственным путем.

Первым, кому удалось, получить чистый алюминий в 1825 году, был датский ученый Эрстед.

В настоящее время алюминий получают электролитическим путем. Из-за его химической активности промышленным способом производства металлического алюминия является электролиз расплава криолита, в котором растворен оксид алюминия. Процесс осуществляется при 950 °С в электролизере, представляющем собой стальную ванну, выложенную изнутри огнеупорным кирпичом и графитовыми блоками. Блок, находящийся на дне печи, используется в качестве катода. Над ним в процессе электролиза собирается жидкий алюминий, который периодически отводится из ванны. Анодами служат графитовые электроды, сгорающие по мере протекания процесса. Поэтому они постепенно опускаются вниз. В печь вводят криолит, расплавляют его, затем растворяют в нем оксид алюминия. Одним из основных требований процесса является обезвоженность сырья, так как при наличии воды криолит может полностью гидролизоваться. И тогда согласно теории в результате электролиза на катоде вместо алюминия будет выделяться водород.

Условия процесса подбираются так, чтобы на катоде выделялся свободный алюминий, а на аноде происходило образование его оксида по следующей схеме:

$$\text{катод } (-)\ Al^{3+} + 3\bar{e} \rightarrow Al \qquad \Big| \ 4$$

$$\underline{\text{анод } (+)\ 4AlO_3^{2-} - 12\bar{e} \rightarrow 2Al_2O_3 + 3O_2 \ \Big| \ 1}$$

$$4Al^{3+} + 4AlO_3^{2-} \rightarrow Al + 2Al_2O_3 + 3O_2 \text{ или } 2Al_2O_3 \rightarrow 4Al + 3O_2$$

Кислород, образующийся при электролизе, сжигает графитовые аноды с выделением углекислого и угарного газов.

Получаемый технический алюминий подвергают очистке. Важнейшим методом очистки алюминия является электрорафинирование – электролиз расплавов солей с растворимым анодом. Анод помещается на дне электролизера. Он состоит из графитового блока и неочищенного алюминия, сплавленного с медью. Данная операция проводится специально, чтобы металл был тяжелее электролита и располагался на дне ванны. Электролитом служит смесь расплавленных фторидов и хлоридов алюминия, шелочных и щелочноземельных металлов (AlF_2, NaF, $BaCl_2$). Плотность этой смеси меньше, чем у сплава меди с алюминием, но больше, чем у чистого алюминия, поэтому электролит располагается над слоем технического алюминия. Над электролитом находится графитовый катод. Чистый алюминий выделяется в жидком виде на графитовом катоде и остается вверху электролизера, так как имеет наименьшую плотность из всех жидких компонентов, находящихся в электролизере. Условия электролиза таковы, что на аноде растворяется, а на катоде образуется только чистый алюминий. Примеси других металлов, которые имеют по сравнению с алюминием более положительные электродные потенциалы (железо, медь, титан), не растворяются и не выделяются на катоде.

Методом электрорафинирования может быть получен алюминий с массовой долей примесей меньше 0,1 %.

Алюминий представляет собой серебристо-белый металл, который не имеет полиморфных модификаций и кристаллизуется только в кубической гранецентрированной решетке с периодом (a) равным 0,4041 нм. Он легкоплавкий (температура плавления равна 660 °С) и механически прочный. Наиболее важной его характеристикой является достаточно низкая плотность: 2,7 г/см^3 против 7,8 г/см^3 для железа и 8,9 г/см^3 для меди, т.е. он относится к лёгким металлам. Алюминий обладает высокой электро- и теплопроводностью, но при этом уступает меди. Так его удельное сопротивление и теплопроводность составляют 65 % от таковых у меди. Он легко поддается обработке: прокатывается в фольгу, вытягивается в тонкую проволоку, отливается. Вследствие этого технический алюминий выпускается в виде листов, профилей, прутков, проволоки и других полуфабрикатов. При 600 °С алюминий становится хрупким и его можно истолочь в зерна или порошок. Чистый металл имеет высокую коррозионную стойкость. Чем он чище, тем выше данная характеристика.

Отожженный металл высокой чистоты имеет сравнительно низкую прочность $\sigma_в$ равен 50 МПа, $\sigma_{0,2}$ составляет 15 МПа и большую

пластичность δ равен 50 %. Благодаря последней он легко обрабатывается давлением, сваривается всеми видами сварки, но обработка резанием затруднена из-за образования задиров.

Примеси ухудшают все его свойства. Постоянными из них являются железо Fe, кремний Si, медь Cu, марганец Mn, цинк Zn и титан Ti. В зависимости от чистоты различают алюминий особой А999 (99,999 % Al), высокой А995 (99,995 % Al), А99 (99,99 % Al), А97 (99,97 % Al), А95 (99,95 % Al) и технической чистоты А85, А8, А7, А6, А5, А0 (99,0 % Al).

Алюминий химически активный металл. В ряду напряжений он располагается до водорода и является сильным восстановителем. Алюминий легко соединяется с кислородом уже при обычной температуре. В результате этого его поверхность покрывается окисной плёнкой Al_2O_3, предохраняющей металл от дальнейшего окисления. Толщина пленки составляет 0,00001 мм. Она прочна, тверда и гибка, не отстает при растягивании, сжатии, закручивании и изгибе и придает поверхности металла матовый вид. Благодаря этому металл не разрушается (не корродирует) от влаги и воздуха. При нормальных условиях алюминий реагирует с хлором и бромом, а при нагревании взаимодействует с такими неметаллами как азот, углерод и йод. Сероводород, сернистый газ, аммиак и другие, имеющиеся в воздухе, не влияют на коррозию металла при комнатной температуре, а пар, дистиллированная и чистая пресная вода – и при высоких температурах. Большой стойкостью обладает алюминий к органическим кислотам, таким как уксусная, лимонная, винная, пропионовая и яблочная. При обычной температуре он практически не взаимодействует с концентрированными азотной и серной кислотами. Это связано с образованием на поверхности металла защитной окисной плёнки. Поэтому данные кислоты хранят и перевозят в алюминиевой таре. Однако разбавленная азотная кислота сильно его разрушает. После снятия с поверхности металла защитной оксидной пленки (например, натиранием наждачным порошком или полотном), он взаимодействует с фторо-, хлоро- и бромоводородными (HF, HCl, HBr) и разбавленной (< 10 %) серной кислотами с вытеснением из них газообразного водорода и формированием соответствующих солей. При удалении плёнки он также энергично реагирует с водой с образованием гидроксида алюминия и бурным выделение водорода. В отличие от многих металлов на алюминий очень сильно действуют растворы щелочей, их реагирование протекает с выделением водорода. Реакция со щелочами осуществляется благодаря лёгкости растворения в них оксидной пленки. В связи с этим в посуде или таре из Al нельзя

хранить щёлочи и щелочные растворы. Алюминий является хорошим восстановителем многих оксидов металлов, т.е. он сам окисляется до своего оксида, а соответствующий металл восстанавливается до свободного состояния.

В связи с высокой тепло- и электропроводимостью алюминий используют в качестве проводниковых материалов. Он является вторым по значению (после меди) проводниковым материалом. При одинаковой электропроводности масса изделий из алюминия в два раза меньше, чем у соответствующих медных деталей. По объёму производства среди металлов алюминий занимает второе место после железа. Он применяется в воздушных линиях электропередачи, а также в производстве изолированных кабельных изделий. Для электротехнических целей используется алюминий марки А1, содержащий не более 0,5 % примесей. Ещё более чистый металл марки АВ00 (до 0,03 % примесей) применяют для изготовления фольги, электродов и корпусов электролитических конденсаторов. Алюминий высокой чистоты марок А999 и А995 используют в производстве анодной и катодной фольги электролитических конденсаторов и в микроэлектронике для получения тонких пленок. Менее чистый алюминий марок А97 и А95 применяют для корпусов электролитических конденсаторов, статорных и роторных пластин воздушных конденсаторов. Короткозамкнутые роторы асинхронных электродвигателей общего назначения обычно изготовляются из алюминия марок А5 или А7.

Смесь порошков алюминия и оксидов железа (Fe_2O_3 или Fe_3O_4), имеющая название термит, используется для сварки стальных изделий (трубопроводов, рельсов). При горении термитной смеси протекает реакция с большим выделением теплоты, за счет которой температура может достигать 3 500 °С. Широко применяется термитная сварка рельсов, железных и стальных труб.

Однако ввиду низкой прочности и незначительной упрочняемости технически чистый алюминий применяют крайне редко, но широкое использование нашли его сплавы. Поэтому основная масса алюминия идет на их производство.

Алюминиевые сплавы экономичны, легкодоступны, прочны при низких температурах и легко обрабатываемы (они легко куются, штампуются, пригодны для глубокой вытяжки, волочения, экструдирования, литья, хорошо свариваются и обрабатываются на металлорежущих станках). К сожалению, их механические свойства начинают заметно ухудшаться при температурах выше 175 °С. Благодаря

образованию защитной оксидной плёнки они проявляют хорошую коррозионную стойкость в большинстве обычных агрессивных сред. Эти сплавы хорошо проводят электричество и тепло, обладают высокой отражательной способностью, немагнитны, безвредны в контакте с пищевыми продуктами (поскольку продукты коррозии бесцветны, не имеют вкуса и нетоксичны), взрывобезопасны (поскольку не дают искр) и хорошо поглощают ударные нагрузки. Из-за такого сочетания свойств алюминиевые сплавы служат хорошими материалами для легких поршней, применяются в ракетной технике, вагоно-, автомобиле-, самолето-, судо- и приборостроении, в пищевой промышленности (производство посуды), в качестве архитектурно-отделочных материалов (изготовление мебели, спорттоваров, реклама), в производстве осветительных отражателей, технологических и бытовых кабелепроводов, при прокладке высоковольтных линий электропередачи.

Примесь железа, от которой трудно избавиться, повышает прочность алюминия при высоких температурах, но снижает коррозионную стойкость и пластичность при комнатной температуре. Кобальт, хром и марганец ослабляют охрупчивающее действие железа и повышают коррозионную стойкость. При добавлении лития к алюминию повышаются модуль упругости и прочность, что делает такой сплав весьма привлекательным для авиакосмической промышленности. К сожалению, при своём превосходном отношении предела прочности к массе (удельной прочности) сплавы алюминия с литием обладают низкой пластичностью.

В качестве основных легирующих элементов алюминиевых сплавов применяют медь, марганец, кремний, магний, цинк; реже – литий, никель, титан, бериллий и цирконий. Многие из них образуют с алюминием твердые растворы ограниченной переменной растворимости и промежуточные фазы – интерметаллиды – $CuAl_2$, Mg_2Si и др.

Из всех существующих сплавов алюминия электротехническими являются лишь магналины и силумины.

Магналии или магналины – это сплавы алюминия с магнием. Они названы так из-за большого содержания в них магния (от 5 до 13 %). В качестве основных легирующих элементов используется марганец (0,1 – 1,6 %) и кремний (от 0,5 до 1,3 %). В редких случаях добавляют Zn (3,5 – 4,5 %) и Ni (1,75 – 2,25 %). В небольших концентрациях вводят титан (0,05 – 0,15 %), бериллий (0,02 – 0,15 %) и цирконий (0,05 – 0,2 %). Хорошие механические свойства, лёгкие, превосходная коррозионная стойкость. Магналии отличаются высокой прочностью и устойчивостью к коррозии в пресной и даже морской воде. Они также хорошо устойчивы

к воздействию азотной кислоты, разбавленной серной кислоты, ортофосфорной кислоты, а также в средах, содержащих сернистый газ. При концентрации Mg выше 6 % магналии склонны к межкристаллической коррозии. Обладают более низкими литейными свойствами, чем силумины. Магналии не упрочняются термической обработкой. В зависимости от технологии изготовления и содержания магния их прочность меняется от 8 до 38 кг/мм^2. При температуре жидкого водорода они хрупки, но в среде жидкого кислорода и сжиженных горючих газов работают вполне успешно.

Области их применения весьма обширны. Магналины как материалы электротехники применяются для изготовления стрелок различных электрорадиотехнических приборов, а также из них производят токопроводящие шины и электротехническую проволоку.

Силумины – это сплавы алюминия с кремнием (от 3 до 26 %), основные легирующие металлы – магний (от 0,2 до 1,3 %) и марганец (от 0,2 до 0,9 %). Иногда вводят 1 – 4 % Cu, 2 – 4 % Zn, 0,8 – 2 % Ni, 0,1 – 0,4 % Cr, 0,05 – 0,3 % Ti. Силумины являются первыми алюминиевыми сплавами. Но их свойства были неудовлетворительны и потому долгое время считали, что добавка кремния алюминию вредна. При своих относительно невысоких прочностных характеристиках силумины обладают наилучшими из всех алюминиевых сплавов литейными свойствами, являются газоплотным материалом.

По коррозионной стойкости занимают промежуточное положение между дуралюминами и магналиями. Хорошо противостоят вибрационным нагрузкам. Силумины являются самыми широко распространенными литейными системами и обладают большей жаропрочностью в немодифицированном состоянии, чем в модифицированном. Они также имеют высокую жидкотекучесть, не склонны к образованию горячих трещин (даже в местах перехода от массивных течений к тонким), отливки из силуминов характеризуются хорошей герметичностью. Термическая обработка их, как правило, состоит в закалке с последующим искусственным старением. Температура нагрева литейных сплавов под закалку обычно выше, чем у деформируемых, а выдержка при этом более длительная.

Они наиболее часто используются там, где необходимо изготовить тонкостенные или сложные по форме детали. В качестве ЭТМ силумины широко используются для корпусов воздушных конденсаторов. Припои на основе алюминия с кремнием (4,0 – 13,0 %) обладают очень высокой коррозионной стойкостью. Они имеют температуру плавления 525 – 577 °С

и применяются для пайки сплавов АВ, АМц, АМг и др. Введение в состав силуминовых припоев цинка и германия значительно снижает температуру плавления образующихся сплавов и позволяет использовать их в качестве припоев для пайки дюралюминиевых изделий.

Материалы на основе алюминия и его сплавов, подвергающиеся последующему анодному оксидированию, паяются припоями марки ВПр19 (20,0 – 23,0 % меди, 2,0 – 3,0 % кремния, 0.2 – 0,8 % магния, 0,2 – 0,4 % кобальта, 0,02 – 0,04 % титана и 0,01 – 0,015 % сурьмы, остальное Al – 77,57 %) с температурой плавления 515 – 540 °С.

Все технические сплавы на алюминиевой основе принято разделять на деформируемые (после прессования, прокатки, ковки) и литые (литейные).

Деформируемыми сплавами являются все алюминиевые системы, кроме силуминов. Деформируемые сплавы делят на упрочняемые и не упрочняемые термической обработкой.

По технологическим особенностям, назначению, физическим и коррозионным свойствам алюминиевые деформируемые сплавы классифицируют на коррозионно-стойкие, декоративные, заклёпочные, ковочные, жаропрочные, со специальными свойствами и самозакали-вающиеся. В зависимости от уровня прочности различают сплавы низкой, средней и высокой прочности.

Литейные алюминиевые сплавы для фасонного литья должны обладать высокой жидкотекучестью, сравнительно небольшой усадкой, малой склонностью к образованию горячих трещин и к пористости в сочетании с хорошими механическими свойствами и сопротивлением коррозии. Значительные литейные свойства имеют сплавы, имеющие в структуре эвтектику ($\alpha + \beta$), образующуюся при содержании легирующих элементов с большей предельной растворимостью в алюминии. Поэтому количество модифицирующих компонентов в литейных сплавах выше, чем в деформируемых. Системы Al-Si, Al-Mg дополнительно легируют медью и магнием (Al-Si), кремнием (A1-Mg). Для улучшения механических свойств путем измельчения зерна вводят также титан, цирконий, бор и ванадий. Их прочность повышают модифицированием натрием – 0,05 – 0,08 % Na.

Последним высокопроводящим металлом является железо. Однако в чистом виде оно чаще всего применяется в качестве магнитных материалов. Как ЭТМ используется сталь в производстве биметаллических проводов. Он представляет собой стальной провод, покрытый снаружи тонким слоем меди. При этом оба металла соединяются друг с другом

прочно и непрерывно по всей поверхности их соприкосновения. Расположение стали внутри, а не наоборот оправдано: во-первых, при переменном токе достигается более высокая проводимость всего провода, а во-вторых, медь защищает её от коррозии. Механические и электрические свойства биметалла являются промежуточными между характеристиками индивидуальных компонентов того же сечения. Он выпускается в виде проволоки наружным диаметров от 1 до 4 мм. Её применяют в линиях связи и электропередачи. Биметаллические материалы также используют при изготовлении шин для распределительных устройств и различных токопроводящих частей электроаппаратов. Хромоникелевую нержавеющую сталь (Х18Н9Т) или серый чугун (СЧ18-36) применяют для контактных колец электрических двигателей и генераторов с плотностью тока под щетками до $(1{,}5 \div 2{,}0) \cdot 10^5$ А/м.

Некоторые сплавы на основе железа относятся к плёночным резистивным материалам. Они обладают высоким коэффициентом удельного электросопротивления, но малым температурным коэффициентом термоЭДС. Эти сплавы также имеют повышенную жаростойкость, хорошую технологичность, доступность компонентов и небольшую стоимость. Причиной высокой нагревостойкости данных систем является наличие в их составе металлов, на поверхности которых при нагреве на воздухе формируется сплошным слоем защитная оксидная плёнка. Наиболее применяемыми являются фехраль и хромаль, а также никелевые сплавы – нихромы.

Фехраль и хромаль – это тройные сплавы, произведенные на железной основе (72 – 83 %), остальными компонентами являются хром (от 21,5 до 24,5 %) и алюминий (4,6 – 5,3 %). Легирующей добавкой служит никель (до 0,6 %). Данные материалы сравнительно дёшевы и менее дефицитны. Однако они не достаточно технологичны, очень твёрдые и хрупкие. Их производят в виде проволок большого диаметра и лент с наивысшим поперечным сечением. Из них изготавливают грубые реостаты. Они также применяются в качестве нагревательных элементов в высокомощных электронагревательных установках и промышленных электропечах.

4.3. Проводниковые металлические материалы различного применения

Кроме рассмотренных пяти высокопроводящих ММ из восьмидесяти оставшихся металлов большинство относятся к проводниковым материалам многообразного приложения (табл. 4.3).

Таблица 4.3

Удельное электрическое сопротивление металлов
и степени ковалентности и металличности химической связи

Металлы	ρ, мкОм•м	$C_к$, %	$C_м$, %
Натрий Na	0,0460	22,51	77,49
Вольфрам W	0,0550	38,48	61,52
Молибден Mo	0,0570	38,71	61,29
Цинк Zn	0,0590	46,54	53,46
Кобальт Co	0,0620	46,67	53,33
Никель Ni	0,0730	46,80	53,20
Кадмий Cd	0,0760	42,12	57,88
Индий In	0,0900	43,64	56,36
Галлий Ga	0,5600	44,24	55,76
Ртуть Hg	0,9580	41,13	58,87
Платина Pt	0,1050	38,60	61,40
Палладий Pd	0,1100	38,65	61,35
Олово Sn	0,1200	45,62	54,38
Тантал Ta	0,1350	35,64	64,36
Ниобий Nb	0,1400	36,43	63,57
Свинец Pb	0,2100	44,98	55,02
Рений Re	0,2100	42,18	58,82
Цезий	0,2100	18,59	81,41
Цирконий Zr	0,4100	33,14	66,86
Титан Ti	0,4800	35,62	64,38
Гафний Hf	–	32,71	67,29
Литий Li	–	23,42	76,57
Ванадий	–	41,16	58,84

Натрий – это s-элемент I-ой группы, химический знак Na, порядковый номер 11, атомная масса 22,99. Его массовая доля в земной коре составляет 2,64 %. Основными его природными минералами являются галит или каменная соль NaCl, мирабилит или глауберова соль $Na_2SO_4•10H_2O$. Он входит в состав природных силикатов и алюмосиликатов, буры – соли борной кислоты $Na_2B_4O_7•10H_2O$ и криолита Na_3AlF_6. Огромное содержание соединений натрия присутствует в гидросфере ($\approx 1{,}5 \cdot 10^{16}$ т).

Металлический Na в промышленности получают электролизом расплава его хлорида с инертными (графитовыми) электродами. При электролизе на катоде восстанавливаются катионы Na^+, на аноде окисляются анионы $C1^-$ с образованием свободных натрия и хлора. При получении Na из расплава его хлорида ($T_{пл}$ равна 800 °C) температуру процесса снижают, прибавляя в качестве примесей хлориды калия и кальция, а также фторид натрия. Иногда Na получают электролизом расплава его гидроксида NaOH.

Натрий является щелочным металлом, представляет собой серебристо-белое вещество, очень лёгкое и мягкое, подобно воску режется

ножом. Он относится к перспективным проводниковым материалам, обладающим следующими свойствами: удельное электрическое сопротивление в 2,8 раза больше, чем у меди, и в 1,7 раз, чем у алюминия; низкая плотность 0,97 г/см^3 (он легче воды, плотность его в 9 раз меньше плотности меди), поэтому провода из натрия при данной проводимости на единицу длины при нормальной температуре могли бы быть значительно легче, чем из любого другого металла. Металл имеет сравнительно невысокие температуры плавления 97,8 °С и кипения 883 °С; малый предел прочности при растяжении и других деформациях. По химическим свойствам является активнейшим металлом. Он интенсивно окисляется на воздухе и кислородом, самовоспламеняется во фторе, хлоре, парах брома, при нагревании реагирует практически со всеми неметаллами (водородом, серой, селеном, теллуром, иодом, азотом и углеродом). Легко Na взаимодействует со многими металлами, образуя интерметаллиды, например Na_3Sn. Он хорошо растворяется в хлороводородной, азотной и серной кислотах любой концентрации, бурно реагирует с водой с выделением газообразного водорода. Поэтому его хранят в запаянных стеклянных сосудах или под слоем керосина. Натрий находит наибольшее применение из всех щелочных металлов. Вследствие высокой химической активности по отношению к воздуху и воде натриевые провода герметизируют в пластмассовые (полиэтиленовые) оболочки, что повышает их механическую прочность и создает электрическую и антиокислительную изоляцию. Натрий служит наполнителем газоразрядных натриевых ламп. Он также применяется как теплоноситель в ядерных энергетических установках, Эвтектический сплав натрия 24 % с калием 76 % в нормальных условиях представляет собой жидкость (температура плавления равна –12,6 °С) и является теплоносителем (переносчиком теплоты) в ядерных источниках энергии.

Кобальт – d-элемент VIII группы 4-го периода, порядковый номер 27, масса 58,93; химический знак – Co. Массовая доля кобальта в земной коре составляет $3 \cdot 10^{-3}$ %. Важнейшими минералами кобальта являются кобальтин или кобальтовый блеск CoAsS и линиент Co_3S_4. В природе встречается в виде одного стабильного изотопа ^{59}Co. Металл производят переработкой полиметаллических руд пирометаллургическим способом. Вначале получают оксид кобальта Co_3O_4, далее его восстанавливают углём, водородом или алюминием. Особо чистый Co производят электрорафинированием или термическим разложением некоторых его соединений. Кобальт – это серебристо-белый металл с сероватым оттенком

достаточно тяжёлый (плотность равна 8,84 г/см^3); температура плавления составляет 1 492 °С; более твёрд и хрупок по сравнению с железом; в отожжённом состоянии $\sigma_р$ составляет 500 МПа при δ более 50 %; имеет две аллотропные модификации. До 417 °С устойчив α-Co (гексагональная решетка); выше 418 °С металл существует в виде β-Co (гранецентрированная кубическая решетка). По химической активности кобальт несколько уступает железу. В обычных условиях он довольно устойчив, например, кислородом начинает окисляться лишь при 300 °С. При нагревании взаимодействует почти со всеми неметаллами. По отношению к кислотам кобальт также более стоек, чем железо. Щёлочи на него практически не действуют.

В виде компактного металлического состояния он практически не применяется. Кобальт используется при создании различных магнитных материалов.

Никель – d-элемент VIII группы 4-го периода, порядковый номер 28, масса 58,69; химический знак – Ni. Его массовая доля в земной коре составляет $8 \cdot 10^{-3}$ %. Важнейшими минералами никеля являются пентландит (Fe,Ni)S и никелин NiAs. В природе он более распространен, чем медь, и встречается в сернистых, силикатных и сернистомышьяковых рудах, которые относятся к ценному полиметаллическому сырью. Помимо никеля в них присутсвуют медь, серебро, золото, платиновые и др. металлы. Производят металл пирометаллургическим методом из медно-никелевых сульфидных руд, первоначально выделяя оксид NiO, который углетермией восстанавливают до свободного никеля. Загрязненный металл очищают электрорафинированием из сульфатных электролитов. Образующийся в процессе производства анодный шлам используется для выделения из него платиновых металлов, серебра и золота. Никель представляет собой блестящий белый металл с серебристым оттенком. Он имеет две аллотропные модификации. До 250 °С устойчив α-Ni (гексагональная решетка); выше 250 °С металл существует в виде β-Ni (гранецентрированная кубическая решетка). Никель легко протягивается и механически обрабатывается. В атмосфере водорода поддается пайке твёрдыми (обычно серебряными) и мягкими припоями, хорошо сваривается методами контактной сварки. Водород по мере повышения температуры хорошо растворяется в никеле, диффундирует с высокой скоростью и легко выделяется из него при нагревании в вакууме. Он имеет следующие свойства: плотность составляет 8,91 г/см^3; температура плавления равна 1 455 °С; электрическая проводимость составляет 14 ед. Его механическая прочность после отжига следующая:

$\sigma_р$ лежит в диапазоне от 400 до 600 МПа при изменяющемся δ от 35 до 50 %. Даже в холодном состоянии никель легко поддается различным видам механической обработки. Поэтому он производится в виде полос, пластин, лент, трубок, стержней и проволоки. Из него могут быть изготовлены разнообразные детали сложной конфигурации и различных размеров с жёстко выдержанными допусками. Никель ещё химически менее активен, чем кобальт. С кислородом он вступает в реакцию лишь при 500 °С. При нагревании и лучше в измельченном виде никель легко окисляется галогенами, серой, селеном, фосфором, мышьяком, сурьмой и другими неметаллическими элементарными веществами. С большинством из них он, как и другие d-металлы, образует нестехиометрические соединения переменного состава, многие из которых металлоподобны. По отношению к кислотам и щелочам никель ведет себя аналогично кобальту.

Одной из областей широкого применения Ni является его использование в электровакуумной технике. Основная масса выплавляемого никеля (около 80 %) применяется в производстве легированных сталей (нержавеющих, жаростойких и др.) и различных (в основном магнитных и проводниковых) сплавов.

Нихромы – это сплавы, в которых основными компонентами являются никель (77 – 80 %) и хром (23 – 20 %). Очень часто это бывают тройные системы, в которых главной добавкой служит железо (до 1,5 %). Оно вводится для улучшения обрабатываемости и снижения стоимости, но параллельно уменьшается нагревостойкость сплавов. Данный недостаток компенсируется тем, что при производстве приборов нихромовую проволоку помещают в трубки из стойкого к окислению металла, а пустые места между данными материалами заполняются диэлектрическим порошком с высокой теплопроводностью. Такие нагревательные элементы применяются в электрических кипятильниках. Нихромовая проволока также употребляется в производстве проволочных резисторов, потенциометров, паяльников, электропечей и пленочных резисторов интегральных схем.

Термопарными никелевыми сплавами являются копель, хромель (90 % никеля и 10 % хрома) и алюмель (95 % никеля, остальные алюминий, кремний и магний). Для измерения температур в интервале 900 – 1 000 °С используются термопары: – хромель – алюмель.

Никельсодержащие контактолы имеют низкие значения удельного электросопротивления, также высокую стабильность свойств при климатических и механических воздействиях, хорошую адгезию к различным материалам (предел прочности при сдвиге составляет $2{,}0 \cdot 10^6$ Н/м^2), низкую жизнеспособность.

Токопроводящий клей КН-1 является жидкой однородной массой черного цвета на основе эпоксидной смолы ЭД-20 (100 масс. ч.), терефталатэтиленгликолевой смолы ТЭГ-1 (9 масс. ч.), отвердителя – полиэтиленполиамина (20 – 30 масс. ч.) и порошкообразного никеля (200 – 300 масс. ч.). Он обладает следующими свойствами: удельное электросопротивление – 1,0 Ом•м; жизнеспособность 30 минут; интервал рабочих температур составляет –60 ÷ 120 °С, в данном промежутке выдерживает три термоцикла; имеет хорошую адгезию к алюминию, никелю, золоту и ковару ($\sigma_{сдв} = 2{,}0 \cdot 10^6$ Н/м^2). Данный клей употребляется для крепления полупроводниковых кристаллов к диэлектрической подложке с токоведущими дорожками с обеспечением электрического контакта.

Палладий – d-элемент VIII группы 5-го периода, порядковый номер 46, масса 106,42; химический знак – Pd. Он относится к редким и благородным элементам. Массовая доля палладия в земной коре составляет $1 \cdot 10^{-6}$ %. Он встречается в самородном виде, а также в соединениях с серой и мышьяком, входя в состав сульфидных руд других металлов. Палладий – это белый с сероватым оттенком пластичный металл, по многим свойствам близкий к платине, в ряде случаев служит её заменителем. В отожженном состоянии имеет предел прочности на растяжение $\sigma_р$ равный 200 МПа при относительном растяжении на разрыв до 40 %. Палладий хорошо поглощает водород, один объём Pd при 80 °С может поглотить до 900 объёмов H_2. Палладий является химически малоактивным металлом. Он взаимодействует с неметаллами (кислород, галогены) лишь при сильном нагревании (красном калении) и в мелкораздробленном состоянии, устойчив к действию кислот, растворяется только в концентрированных азотной и серной; со щелочами не реагирует.

Палладий используется для производства электродов на керамических конденсаторах вжиганием палладиевой пасты наряду с платиновой. Его применяют для изготовления термометров сопротивления и термопар. Палладий и его сплавы с серебром и медью употребляют в качестве контактных материалов. Благодаря высокой проницаемости для водорода его используют в электровакуумной технике для его очистки.

Палладийсодержащие контактолы относятся к пастам, которые имеют достаточно высокие удельное электросопротивление (ρ равно 10 – 20 мкОм•м), стабильность контактных соединений, хорошую адгезию ко всем металлам и ряду полупроводниковых материалов (предел прочности при сдвиге лежит в области 4,0 – 10,0 Н/м^2).

Платина – d-элемент VIII группы 6-го периода, порядковый номер 78, масса 195,08; химический знак – Pt. Она относится к редким и благородным металлам. Массовая доля платины в земной коре составляет 5•10^{-7} %. В природе она встречается в самородном виде, а также в соединениях с серой и мышьяком, входя в состав сульфидных руд других металлов. Платина является светло-серым металлом со следующими свойствами: высокая пластичность (предел прочности при растяжении после отжига равен примерно 150 МПа, относительное удлинение при разрыве составляет 30 – 32 %); легко поддается механической обработке; образует спаи с легкоплавкими стеклами благодаря близости коэффициентов линейного расширения; высоко химически стойкий (устойчив к кислороду и большинству кислот). Платина химически малоактивна. С активными неметаллами (кислород, галогены) она реагирует лишь при сильном нагревании, например реакции с кислородом и хлором протекают только при температурах более 500 °С. Платина имеет высокую стойкость к действию кислот и щелочей. Она растворяется лишь в царской водке.

Платину используют как материал для сеток в мощных генераторных лампах, при изготовлении термопар в паре с платинородием (90 % платины и 10 % родия) для измерения высоких температур (до 1 600 °С), для особо тонких нитей (диаметром около 1 мкм) в подвижных системах электрометров. Она входит в состав проводящих паст, вжигая которые на монолитные керамические конденсаторы, получают электроды.

Из платины и её сплавов изготовляются *слаботочные или маломощные* контактные изделия. Контакты из Pt не покрываются диэлектрическими плёнками, что обеспечивает стабильное переходное сопротивление, имеют минимальный ток дугообразования, однако подвержены мостиковой эрозии. Чаще всего платина используется в качестве основы для контактных сплавов. Причем, если никель, серебро, иридий, осмий, рутений и вольфрам сильно повышают твёрдость и удельное электрическое сопротивление сплавов, то в меньшей степени это относится к родию и палладию. Из систем Pt-Ni наиболее известен сплав ПлН-4,5. Основная его ценность – высокая стойкость к мостиковой эрозии и свариванию. Серебро образует с платиной растворы

с ограниченной растворимостью, и поэтому применяют его сплавы с примесью Pt. Непрерывный ряд растворов с платиной также создают иридий и родий. В нашей стране наиболее распространены Pt–Ir контактные сплавы ПлИ-10 и ПлИ-25. Они отличаются высоким минимальным током дугообразования и стойкостью к электрической эрозии. Платино-рутениевые системы можно рассматривать как заменители сплавов Pt–Ir. Легирование платины вольфрамом резко повышает температуру плавления, твёрдость и удельное сопротивление сплава. Аналогичное действие оказывает на Pt примесь молибдена.

Тугоплавкие металлы (вольфрам, молибден, тантал, рений, титан, ниобий, цирконий, гафний) применяют в электровакуумной технике, полупроводниковом производстве, микроэлектронике, для подвижных контактов и в качестве материалов для сверхпроводников.

Рений – d-элемент VII группы 6-го периода, порядковый номер 75, масса 186,21; химический знак – Re. Он является редкоземельным металлом. Массовая доля рения в земной коре составляет $1 \cdot 10^{-7}$ %. В природе Re встречается в виде примесей в сульфидных минералах таких металлов, как молибден и медь. Рений обычно выделяют нагреванием рениата аммония NH_4ReO_4 в токе водорода. Он представляет собой серовато-белый металл. Рений обладает следующими свойствами: малая испаряемость при высоких температурах в среде технического вакуума; хорошая коррозионная стойкость (до температуры 1 000 °С не окисляется). По тугоплавкости он занимает второе место после вольфрама, его температура плавления равна 3 380 °С. Рений является химически малоактивным веществом. С неметаллами он вступает в химическое взаимодействие лишь при достаточно сильном нагревании. При 400 °С Re сгорает в атмосфере кислорода. Металл растворяется лишь в азотной кислоте.

Рений применяется для покрытия вольфрамовых нитей с целью повышения срока службы, в электровакуумной технике, полупроводниковом производстве, микроэлектронике, для подвижных контактов и в качестве материалов для сверхпроводников. Из него изготовляют детали электроламп и электронных приборов.

Молибден – это d-элемент VI группы 5-го периода, порядковый номер 42, масса 95,94; химический знак – Mo. Его массовая доля в земной коре составляет $3 \cdot 10^{-4}$ %. В природе он встречается в виде минерала молибденита MoS_2. Получают металл из данной руды, первоначально переводя сульфид в оксид MoO_3, который восстанавливают водородом до металла. По чистоте продукта производят несколько марок молибдена,

в том числе МЧ (чистый) и МК (с кремниевой присадкой). Молибден обладает следующими свойствами: самое малое удельное электрическое сопротивление из всех тугоплавких металлов (табл. 4.3); допустимая рабочая температура ниже, чем у вольфрама; занимает третье место после вольфрама по тугоплавкости, его температура плавления равна 2 620 °С. Он является тяжёлым металлом; его плотность составляет 10,2 г/см^3. Структура кованого и тянутого Мо сходна со строением образца вольфрама. Отожжённый мелкозернистый молибден обладает хорошей пластичностью и его механическая обработка не вызывает особых затруднений. Прочность деталей из данного металла в большой степени определяется их механической обработкой, видом, диаметром стержней или проволоки и последующей термообработкой. Молибден химический малоактивный металл. Его окисление начинается с 500 °С. С неметаллами он взаимодействует лишь при большом нагреве, и особенно в мелкораздробленном состоянии, не реагирует с хлороводородной, азотной и серной кислотами, а растворяется только в смеси азотной и фтороводородной кислот, при сплавлении в присутствии окислителей реагирует со щелочами.

В электровакуумной технике наибольшее применение приходится на долю молибдена марок МЧ и МК. Последний имеет большую механическую прочность при высоких температурах. Молибден используют для изготовления анодов и сеток генераторных ламп, крючков для поддерживания вольфрамовых нитей, теплоотводов в корпусах мощных высокочастотных и сверхвысокочастотных полупроводниковых приборов, в микроэлектронике, в качестве разрывных электрических контактов, материалов для сверхпроводников, в паре с вольфрамом для изготовления термопар, рассчитанных на измерения температур до 2 000 °С в инертных средах и вакууме и для подвижных контактов.

Вольфрам – это d-элемент VI группы 6-го периода, порядковый номер 74, масса 183,85; химический знак – W. Его массовая доля в земной коре составляет $1 \cdot 10^{-4}$ %. Важнейшими природными минералами являются шеелит $CaWO_4$ и вольфрамит $(Fe,Mn)WO_4$. Производят вольфрам из вольфрамитовой руды в результате сложной технологической обработки. В последнее время широкое распространение получил способ промышленного получения W на основе реакции взаимодействия его галидов с водородом при 1 200 °С. Вольфрам – это светло-серый металл, который обладает следующими свойствами: высочайшая температура плавления, равная 3 410 °С; наибольшая плотность, составляющая 19,3 г/см^3; одно из наименьших значений температурного коэффициента

линейного расширения ТКl из всех чистых металлов, а именно 0,005 °С$^{-1}$, с трудом обрабатывается. Сравнительно толстые вольфрамовые изделия с мелкокристаллической структурой очень хрупкие вследствие высокой прочности отдельно взятых кристаллов при очень слабом их сцеплении между собой. Волокнистая структура металла, создаваемая ковкой и волочением, обеспечивает высокую механическую прочность и гибкость тонких нитей, диаметр которых может быть менее 10 мкм. В несколько раз более стоек к эрозии, чем платина; не поддаётся заметному механическому износу благодаря высокой твёрдости. Вольфрам относится к химически малоактивным металлам. Он реагирует с неметаллами только при сильном нагревании и в мелкораздробленном состоянии, не растворяется в хлороводородной, азотной и серной кислотах, а взаимодействует только с горячей смесью азотной и фтороводородной кислот, при сплавлении в присутствии окислителей реагирует со щелочами.

Применение вольфрама для изготовления нитей ламп накаливания было впервые предложено русским изобретателем А.Н. Лодыгиным в 1890 году. Это свойство используют при изготовлении термически согласованных спаев его с тугоплавкими стеклами. Основная область применения W – изготовление нитей накала осветительных ламп, катодов прямого и косвенного накала мощных генераторных ламп, рентгеновских трубок, размыкающих контактов реле, испарителей для нанесения в вакууме тонких плёнок различных материалов. Вольфрам давно получил распространение в качестве контактного материала благодаря ряду свойств, удовлетворяющих совокупности их наиболее нужных характеристик: они не свариваются во время работы. Из W и его сплавов изготовляют слаботочные или маломощные контактные изделия. Наилучшими свойствами обладают данные материалы из вольфрамовой проволоки с продольноволокнистым строением. Если зёрна у них вытянуты вдоль оси контакта, то заметно повышается его износостойкость. Контакты из W применяют в прерывателях и преобразователях тока, в вакуумных или газонаполненных выключателях.

В качестве легирующих элементов к вольфраму добавляют 0,25 – 0,40 % Mo; 1,5 – 12,0 % Ta; 3 – 35 % Re. Легирование молибденом W увеличивает его твёрдость, удельное электрическое сопротивление и снижает тугоплавкость. Однако Mo вводят в ограниченных количествах, так как он корродирует при комнатной температуре с образованием рыхлых окисных плёнок. Добавка рения к W позволяет полученным материалам сохранять пластичность до 196 °С. Выше 500 °С сплавы вольфрама не облают жаростойкостью. Плёнки окислов, образующиеся на их поверхности, более чем в три раза превышают объём металлов, поэтому они растрескиваются и отслаиваются.

Для работы в вакууме и среде инертных газов используются контакты из сплава W–Mo. Их достоинствами являются стойкость к появлению дуговых разрядов, электрической эрозии и свариванию. Для контактов с большими значениями разрываемой мощности используют металлокерамические материалы на основе порошка вольфрама. В электродах, которые употребляются для герметизации корпусов микросхем ударной конденсаторной сваркой, применяют твёрдый сплав эльконайт системы W–Cu.

Ниобий – d-элемент V группы 5-го периода, порядковый номер 41, масса 92,91; химический знак – Nb. Он относится к редким и рассеянным металлам. Массовая доля ниобия в земной коре составляет $1 \cdot 10^{-3}$ %. Своих минералов Nb не имеет, а встречается в природе вместе с танталом, а также как сопутствующий в минералах других металлов. При получении ниобия содержащие его руды, особенно ниобат-танталовые, первоначально переводят в оксид или фторидные комплексы, из которых металл восстанавливают металлотермическим методом, а именно кальцием или натрием. Ниобий – это металл серовато-белого цвета, с объемноцентрированной кубической решеткой, пластичен; хорошо поддается механической обработке. Температура плавления Nb составляет 2 470 °C. Ниобий имеет высокую химическую стойкость к различным соединениям, при комнатной температуре, растворяется лишь в смеси фтороводородной и азотной кислот, а также в фтороводородной кислоте. В присутствии окислителей при сплавлении он взаимодействует со щелочами. При небольшом нагревании ниобий окисляется кислородом и фтором. При высоких температурах он реагирует с хлором, азотом, углеродом и другими неметаллами. В слитках при комнатной температуре не корродирует, но его порошок заметно окисляется на воздухе. Ниобий применяется для изготовления катодов генераторных ламп, анодов, управляющих сеток, в электровакуумной технике, полупроводниковом производстве, микроэлектронике, для подвижных контактов и в качестве материалов для сверхпроводников.

Тантал – d-элемент V группы 6-го периода, порядковый номер 73, масса 180,95; химический знак – Ta. Он является редким и рассеянным металлом. Массовая доля тантала в земной коре составляет $2 \cdot 10^{-4}$ %. В природе он встречается вместе с ниобием в виде ниобат-танталовых минералов состава $MTaNbO_6$, где M = Fe, Mn. При наибольшей концентрации в нём тантала минерал имеет формулу $M(TaO_3)_2$ и называется танталатом, а ниобия – колумбитом $M(NbO_3)_2$. Он также сопутствует другим металлам в их минералах. Чаще всего Ta получается

электролизом фтортанталата калия $K_2[TaF_7]$. Тантал это серовато-белый сверхпроводниковый металл, который обладает следующими свойствами: ковкость; вязкость; высокая пластичность даже при комнатной температуре; в отличие от вольфрама и молибдена допускает холодную механическую обработку и сварку; в качестве электровакуумного конструкционного материала выдерживает температуру до 1 200 °С; способен поглощать газы в электровакуумном приборе. Температура плавления Та равна 3 015 °С. Тантал еще более химически стоек по сравнению с ниобием к различным соединениям, при комнатной температуре, растворяется лишь в смеси фтороводородной и азотной кислот, а также во фтороводородной кислоте. В расплавленном состоянии в присутствии окислителей взаимодействует со щелочами. Кислородом и фтором тантал окисляется при небольшом нагревании. При высоких температурах он реагирует с хлором, азотом, углеродом и другими неметаллами.

Фольгу (толщина в несколько микрон) из Та применяют для электролитических конденсаторов. Тантал используется в качестве различных нагревателей и испарителей, используемых в технологии вакуумного нанесения тонких плёнок. Его также, как и другие тугоплавкие металлы, употребляют в электровакуумной технике, полупроводниковом производстве, микроэлектронике, для подвижных контактов и в качестве материалов для сверхпроводников. Ввиду высокой стоимости тантал применяют лишь в производстве ответственных изделий сложной формы, работающих в вакууме в напряженном тепловом режиме.

Титан – d-элемент IV группы 4-го периода, порядковый номер 22, масса 47,9; химический знак – Ti. Он входит в состав более чем 70 минералов и является одним из распространенных элементов, занимает девятое место среди всех элементов – содержание его в земной коре составляет примерно 0,6 %. Важнейшими минералами титана являются рутил TiO_2, ильменит $FeTiO_3$ и перовскит $CaTiO_3$. Это металл серебристо-белой окраски. Его температура плавления равна 1 668 °С. Коэффициент линейного расширения титана в интервале 20 – 100 °С составляет $8{,}3 \cdot 10^{-6}$ град$^{-1}$, а теплопроводность λ равна 5,4 Вт/(м–К). Он существует в двух полиморфных видоизменениях: до 882 °С в виде α-модификации, обладающей гексагональной плотноупакованной кристаллической решеткой с параметрами a = 2,95 Å и c = 4,86 Å; а выше данной температуры устойчивой является β-видоизменение с объемноцентрированной кубической решеткой (a = 3,31 Å).

Металл сочетает большую прочность с малой плотностью $\rho = 4{,}5$ г/см^3 и высокой коррозионной стойкостью. Благодаря этому во многих случаях он обладает значительными преимуществами перед такими основными конструкционными материалами, как сталь и алюминий. Однако из-за низкой теплопроводности затрудняется его применение для конструкций и деталей, работающих в условиях больших температурных перепадов, и при службе на термическую усталость. Титан обладает ползучестью как при повышенных, так и при комнатной температурах. К недостаткам Ti как конструкционного материала следует отнести также относительно низкий модуль нормальной упругости. Металл высокой чистоты имеет хорошие пластические свойства. Под влиянием примесей пластичность его резко изменяется. Кислород хорошо растворяется в титане и сильно снижает данную характеристику уже в области малых концентраций. Пластические свойства металла уменьшаются и при добавлении азота. При содержании N_2 более 0,2 % наступает хрупкое разрушение титана. Вместе с тем кислород и азот повышают временное сопротивление и выносливость металла. В этом отношении они являются полезными добавками. Вредной примесью является водород. Он резко снижает ударную вязкость титана даже при очень малых концентрациях, за счёт образования гидридов. На прочностные характеристики металла водород не оказывает заметного влияния в широком интервале концентраций. Чистый титан не относится к жаропрочным материалам, так как прочность его резко уменьшается с повышением температуры. Важной особенностью металла является его способность образовывать твёрдые растворы с атмосферными газами и водородом. При нагревании Ti на воздухе на его поверхности, кроме обычной окалины, образуется слой, состоящий из твёрдого раствора на основе α-Ti (альфитированный), стабилизированного кислородом, толщина которого зависит от температуры и продолжительности нагрева. Он имеет более высокую температуру превращения, чем основной слой металла, и его образование на поверхности деталей или полуфабрикатов может вызвать хрупкое разрушение.

Титан характеризуется значительной химической стойкостью в атмосфере воздуха, естественной холодной, горячей пресной и морской воде, растворах щелочей, солей неорганических и органических кислот и соединений даже при кипячении. Он стоек по отношению к разбавленным серной, соляной (до 5 %), азотной всех концентраций (кроме дымящейся), уксусной и молочной кислотам, хлоридам и царской водке. Высокая химическая стойкость титана объясняется образованием на его поверхности плотной однородной защитной плёнки, состав которой

зависит от окружающей среды и условий её образования. В большинстве случаев это диоксид TiO_2. При определённых условиях металл, взаимодействующий с соляной кислотой, может покрываться защитным слоем гидрида TiH_2. Титан устойчив против кавитационной коррозии и коррозии под напряжением.

Металл имеет очень большую сферу практического использования практически во всех областях промышленности. В качестве ЭТМ титан применяется для порошкообразных покрытий молибденовых и вольфрамовых электродов электровакуумных приборов, работающих при высоких температурах, в электро- и радиотехнике используют порошкообразный металл в качестве поглотителя газов – при нагревании до 500 °С, он энергично абсорбирует газы и тем самым обеспечивает в замкнутом объеме высокий вакуум. В связи с этим его употребляют для изготовления деталей электронных ламп. Титан пригоден для производства различных изделий гальванических ванн.

Цирконий – d-элемент IV группы 5-го периода, порядковый номер 40, масса 91,22; химический знак – Zr. Он является достаточно распространенным металлом, его массовая доля в земной коре составляет 0,02 %. В природе встречается в большом количестве минералов. Важными из них являются циркон $ZrSO_4$ и бадделеит ZrO_2. Цирконий получают натрийтермическим восстановлением тетрафторидов $K_2[ZrF_6]$ в атмосфере аргона или гелия, а также из бадделита, переводя его в хлорид, который восстанавливают магнием до металлического циркония и его очистки иодидным способом. Цирконий является металлом серебристо-белого цвета, который в слитках похож на сталь, хорошо куётся. Температура плавления циркония равна 1 855 °С. Высокая концентрация циркониевой пыли в воздухе пожароопасна, так как порошкообразный цирконий при температуре свыше 75 °С легко воспламеняется. Цирконий обладает способностью захватывать нейтроны, имеет высокую механическую прочность. Химическая активность циркония мала, так как на его поверхности имеется защитная плёнка оксида. На него не действуют вода, щёлочи и такие кислоты, как азотная и соляная. Он растворяется лишь в концентрированной серной и фтороводородной кислотах при нагревании, а также в царской водке.

В качестве ЭТМ применяются лишь соединения циркония. Его тугоплавкие соединения (карбиды, нитриды), обладающие сравнительно высокой электропроводностью, используют для изготовления анодов и сеток электронных приборов, плёнок для печатного монтажа, в производстве керамики. Диоксид циркония ZrO_2 является компонентом шихты при изготовлении стёкол.

Гафний – d-элемент IV группы 6-го периода, порядковый номер 72, масса 178,49; химический знак – Hf. Он является мало распространенным металлом, его массовая доля в земной коре составляет $3{,}2 \cdot 10^{-4}$ %. Соединения Hf обычно сопутствуют минералам циркония. Гафний как правило получают из руд попутно с цирконием. По внешнему виду он напоминает сталь, обладает хорошей пластичностью и ковкостью, относится к высокоплавким металлам – температура плавления составляет 2 220 °С. Гафний является химически неактивным металлом, он стоек к окислению до 950 °С, устойчив к действию щелочей, азотной и хлороводородной кислотам, растворяется при нагревании в концентрированной серной, фтороводородной кислотах и царской водке.

Используют Hf в качестве примеси к вольфраму, молибдену, танталу для повышения срока их службы, а также для изготовления нитей накаливания электрических ламп, катодов рентгеновских трубок.

Цинк – d-элемент II группы 4-го периода, порядковый номер 30, масса 65,39; химический знак – Zn. Его массовая доля в земной коре составляет $5 \cdot 10^{-3}$ %. Основными минералами являются сульфид ZnS, карбонат $ZnCO_3$ и другие. Цинк в свободном состоянии можно получить химическим восстановлением или электролизом растворов его соединений. Пирометаллургический способ производства из сернистых руд осуществляется в две стадии. Первоначально руду обжигают в присутствии кислорода с образованием оксида, который восстанавливают углем. Гидрометаллургический метод заключается в выщелачивании предварительно обожженной руды разбавленной серной кислотой и электролизе образовавшегося раствора сульфата $ZnSO_4$. Цинк представляет собой металл светлого цвета, который обладает следующими свойствами: при нормальной температуре он значительно хрупкий, при нагревании до 100 °С он становится тягучим и пластичным, а при повышении температуры до 200 °С и выше вновь переходит в хрупкое состояние, сравнительно стойкий к коррозии. Высокоочищенный металл содержит до 99,99 % Zn. Цинк является металлом синевато-белой окраски, плавится при 420 °С, обладает хорошей электро- и теплопроводностью. Цинк является химически активным металлом. Однако не во всех агрессивных средах это проявляется одинаково. Во влажном воздухе покрывается слоем оксида ZnO и теряет блеск. Вода взаимодействует с цинком по-разному. Жёсткая техническая вода, содержащая растворенные соли, первоначально вступает с ним в реакцию, а затем её скорость замедляется из-за образования гидроксида $Zn(OH)_2$

нерастворим в воде. Чистая (дистиллированная, мягкая) вода, лишённая солей, активно взаимодействует с цинком.

Цинк хорошо растворяется в разбавленных кислотах, а именно в хлористоводородной HCl, серной и др. Он реагирует с азотной кислотой любой концентрации, а вот серная концентрированная с ним пассивирует. Цинк легко взаимодействует растворами щелочей. При нагревании Zn до температуры кипения на воздухе металл воспламеняется и сгорает зеленовато-белым пламенем. При высоких температурах Zn энергично реагирует с активными неметаллами, в частности, галогенами, водородом, азотом, серой, углеродом и др. Цинк также легко взаимодействует с большим числом металлов.

Как ЭТМ цинк находит применение в фотоэлементах, а также для металлизации бумаги в металлобумажных конденсаторах. Нанесение металлического слоя на бумагу производят в процессе испарения в вакууме примерно при 600 °С. Из цинка изготавливают электроды для электрохимических источников тока.

Кадмий – d-элемент II группы 5-го периода, порядковый номер 48; масса 112,4; химический знак – Cd. Его массовая доля в земной коре составляет $5 \cdot 10^{-5}$ %. Основными минералами Cd являются сульфид CdS и карбонат $CdCO_3$. Кадмий в свободном состоянии можно получить химическим восстановлением или электролизом растворов его соединений. Пирометаллургический способ производства из сернистых руд осуществляется в две стадии. Первоначально руду обжигают в присутствии кислорода с образованием оксида, который восстанавливают углем. Гидрометаллургический метод заключается в выщелачивании предварительно обожженной руды разбавленной серной кислотой и вытеснении Cd из образовавшегося раствора его сульфата цинком. Как и цинк, кадмий подвергается электролитической очистке. Наиболее чистый металл содержит 99,997 % Cd. Кадмий – это серебристо-белый металл, являющийся постоянным составным элементом цинка в его рудах и добываемый как побочный продукт при металлургии последнего. Температура плавления кадмия равна 321 °С. На поверхности металла во влажном воздухе образуется плёнка оксида CdO белого цвета, придающая ему матовый оттенок. При нагревании кадмий реагирует со всеми неорганическими газами и неметаллическими соединениями, в частности, серой, углеродом, фосфором, азотом, водородом, галогенами, углекислым CO_2, серным SO_3 и сернистым SO_2, сероводородом H_2S. При этом металл восстанавливается с формированием соответствующих соединений. С кислотами кадмий, как электронный аналог цинка,

взаимодействует менее энергично. Кадмий в щелочах практически не растворяется. Он учтойчив по отношению к пресной и морской воде.

Кадмий входит в состав ряда припоев и бронз, применяется для изготовления фотоэлементов, покрытий сверхвысокочастотных волноводов вместо серебра, гальванических элементов.

Ртуть – d-элемент II группы 6-го периода, порядковый номер 80; масса 200,59; химический знак – Hg. Её Массовая доля в земной коре составляет $7 \cdot 10^{-6}$ %. Ртуть встречается в природе в самородном виде и в составе минерала киновари, представляющей собой её сульфид HgS. Ртуть это единственный металл, который при нормальной температуре находится в жидком состоянии. Температура плавления Hg равна –39 °С. Это самый легкоплавкий металл. Он обладает следующими свойствами: легко испаряется даже при комнатной температуре, пары его очень ядовиты. Они обладают более низким потенциалом ионизации по сравнению с обычными и инертными газами. В ртути хорошо растворяются щелочные и редкоземельные металлы (магний, алюминий, цинк, олово, свинец, кадмий, платина, серебро, золото); слабо – медь и никель. При этом формируются твёрдые растворы, называемые амальгамами. Не образуют растворов с Hg железо и титан. В химическом отношении ртуть является малоактивным веществом. При нагревании она реагирует со всеми неорганическими газами и неметаллическими соединениями, в частности, серой, углеродом, фосфором, азотом, водородом, галогенами, углекислым, серным SO_3 и сернистым SO_2, сероводородом. Ртуть не взаимодействует с хлороводородной и разбавленной серной кислотами и щелочами, окисляется азотной (любой концентрации) и концентрированной серной кислотой.

Применяют ртуть как ЭТМ в лампах дневного света, реле, в качестве жидкого катода в выпрямителях, газоразрядных приборах и для контактов.

Галлий – это p-элемент III группы 4-го периода, порядковый номер 31; масса 69,72; химический знак – Ga. Его массовая доля в земной коре составляет $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ %. Он относится к редким и рассеянным металлам. Галлий встречается в природе в виде примесей к минералам цинка, свинца и железа, а также часто сопутствует алюминию в его месторождениях. Металл получают в процессе сложной переработки полиметаллических руд. После многостадийной их обработки получают оксид или хлорид галлия, которые химическим или электрохимическим способом восстанавливают до свободного металла. Галлий представляет собой металл, который плавится почти при комнатной температуре, а именно при 29,78 °С. Он имеет очень высокую температуру кипения, а именно 2 205 °С.

Жидкий галлий весьма склонен к переохлаждению и долго не застывает. Он имеет самый большой температурный интервал существования жидкого состояния. Галлий является химически активным металлом. Он взаимодействует с неметаллами, с хлором и бромом при комнатной температуре, а с кислородом, серой и иодом при нагревании, в частности при накаливании, растворяется в разбавленных и концентрированных неорганических кислотах (серной, соляной и азотной), а также в концентрированных растворах щелочей, не реагирует с водой. Аналогично алюминию галлий на воздухе покрывается защитной пленкой оксида и поэтому дальше не окисляется. Галлий легко сплавляется со многими металлами с образованием низкоплавких эвтектических сплавов, например, сплав состава 90 % Ga, 8 % Sn и 2 % Zn плавится при 19 °С. Применяют галлий в полупроводниковой технике в качестве легирующей примеси для германия, он входит в состав низкотемпературных припоев. Его используют как жидкость для заполнения термометров, употребляемых для измерения высоких температур. Сплавы галлия с индием с температурой плавления ниже комнатной используют как жидкие проводниковые материалы для нанесения электродов на различные диэлектрические и полупроводниковые материалы, а также в качестве жидкого контакта в установках шовной контактной сварки при герметизации корпусов микросхем.

Индий – р-элемент III группы 5-го периода, порядковый номер 49; масса 114,82; химический знак – In. Он редкий и рассеянный металл, встречается в природе в виде примесей к минералам цинка, свинца и железа. Его массовая доля в земной коре составляет $1{,}0 \cdot 10^{-5}$ %. Получают In аналогично галлию из полиметаллических руд. Индий является серебристо-белым металлом. Его температура плавления равна 156,4 °С. По химической активности ведёт себя точно так же, как галлий. Однако в отсутствии окислителей индий устойчив по отношению к щелочам. Легко образует сплавы со многими металлами. Индий используется в качестве акцепторной примеси и контактного материала в производстве транзисторов и полупроводниковых приборов, а также входит в состав низкотемпературных припоев и жидких токопроводящих контактов (например, в установках шовной контактной роликовой сварки).

Таллий – р-элемент III группы 6-го периода, порядковый номер 81; масса 204,38; химический знак – Tl. Он, как и его соседи по подгруппе, является редким и рассеянным металлом. В природе таллий находится в виде примесей к минералам железа, свинца и цинка. Массовая доля Tl

в земной коре составляет $3{,}0 \cdot 10^{-4}$ %. Подобно галлию и индию его получают по той же технологии из полиметаллических руд. Таллий является серебристо-белым металлом с температурой плавления равной 304 °С. По химической активности он ещё более инертен, чем галлий и индий. В отличие от них таллий не взаимодействует с хлороводородной (соляной) и серной кислотах из-за образования на его поверхности защитных соединений TlCl или Tl_2SO_4. Он растворяется лишь в азотной кислоте. Не реагирует с водой и щелочами. Таллий используется в качестве акцепторной примеси и контактного материала в производстве транзисторов и полупроводниковых приборов, а также входит в состав низкотемпературных припоев и жидких токопроводящих контактов (например, в установках шовной контактной роликовой сварки).

Олово – p-элемент IV группы 5-го периода, порядковый номер 50; масса 118,71; химический знак – Sn. Его массовая доля в земной коре составляет $7{,}0 \cdot 10^{-4}$ %. Основным минералом олова является касситерит SnO_2 (оловянный камень). Получают Sn восстановлением касситерита углём. В обычных условиях олово представляет собой серебристо-белое вещество, имеет ярко выраженное крупнокристаллическое строение. Оно является β-модификацией, кристаллизующейся в тетрагональной системе с плотностью 7,31 г/см^3, называемую белым металлическим оловом. При низких температурах на нем появляются серые пятна (выделение второй модификации серого порошкообразного – α-модификации, имеющей структуру алмаза с плотностью равной 5,85 г/см^3), которые называют оловянной чумой. Переход $\beta \rightarrow \alpha$ сопровождается увеличением удельного объма (на 25,6 %), на основании этого олово рассыпается в порошок. При нагревании серое олово снова переходит в белое; если нагреть олово до температуры выше 160 °С, то оно превращается в третью (ромбическую) модификацию и становится хрупким. Белое олово является мягким, тягучим металлом, из которого в результате прокатки получают тонкую фольгу. Для облегчения прокатки и улучшения механической прочности в него вводят присадки (до 15 % свинца и не более 1 % сурьмы). Металл обладает следующими свойствами: при изгибе палочки олова слышен треск, вызываемый трением кристаллов друг о друга; устойчив при температуре выше 13,2 °С; предел прочности изменяется от 16 до 38 МПа; температурный коэффициент линейного расширения α_l равен $(26 - 27) \cdot 10^{-6} \cdot К^{-1}$. В ряду напряжений олово располагается непосредственно перед водородом. При нормальной температуре оно на воздухе не окисляется; под действием воды не изменяется; при нагревании реагирует с большинством неметаллов;

водные растворы кислот действуют на олово медленно, в концентрированной соляной кислоте оно окисляется до хлорнооловянистой кислоты $HSnCl_3$; при действии концентрированной азотной кислоты олово переходит в оловянную кислоту H_2SnO_3, а в разбавленной ведёт себя как типичный металл, т.е. растворяется с образованием нитрата – $Sn(NO_3)_2$. При нагревании олово взаимодействует с водными растворами щелочей.

Тонкую оловянную фольгу – станиоль (6 – 8 мкм) с присадками применяют в производстве некоторых типов конденсаторов. Оловянно-свинцовую фольгу толщиной 20 – 40 мкм используют в качестве обкладок в слюдяных конденсаторах. Мягкими припоями в основном являются оловянно-свинцовые сплавы (марка ПОС) с концентрацией олова от 18 % (ПОС-18) до 90 % (ПОС-90). В качестве полупроводникового материала применяется его низкотемпературная модификация (α-Sn) со структурой алмаза, представляющая собой порошок серого цвета и называемая серым оловом. В чистом виде он практически не используется, а является нейтральной примесью для кремния и германия.

Свинец – р-элемент IV группы 6-го периода, порядковый номер 82; масса 207,2; химический знак – Pb. Его массовая доля в земной коре составляет $1{,}6 \cdot 10^{-4}$ %. В природе встречается в виде минерала галенита (свинцовый блеск), представляющего сульфид PbS. Для получения свинца галенит переводят в оксид PbO, который восстанавливают углём. Свинец – это мягкий металл темно-сероватого цвета с высоким удельным электрическим сопротивлением и крупнокристаллическим (решетка гранецентрированная кубическая) строением. Его кристаллы становятся видны при протирании азотной кислотой даже невооруженным глазом. Он обладает следующими свойствами: на свежем срезе имеет сильный металлический блеск, но быстро тускнеет на воздухе вследствие поверхностного окисления; высокая пластичность; низкая прочность (предел прочности при растяжении составляет примерно 14 МПа при относительном удлинении более 55 %), очень ядовит. Свинец химически мало активен: не взаимодействует с водой, устойчив к действию серной и соляной кислот при низких температурах, но азотная и уксусная кислоты, гниющие органические вещества, известь и некоторые другие соединения реагируют с ним. Свинец взаимодействует с водными растворами щелочей при нагревании, реагирует практически со всеми неметаллами при высоких температурах.

Свинец в больших количествах применяют для изготовления оболочек, защищающих кабель от влаги. Его используют также в производстве плавких предохранителей, пластин свинцовых аккумуляторов и как материал, поглощающий рентгеновские лучи.

Сплавы свинца с малыми концентрациями сурьмы, теллура, кадмия, меди, кальция и олова имеют мелкозернистую структуру, повышенную механическую прочность и стойкость к вибрациям, но меньшую коррозионную стойкость. Они также находят применение в кабельной технике в виде защитных оболочек кабелей.

4.4. Сверх- и криопроводниковые материалы

Сверхпроводимость – это свойство веществ, заключающееся в том, что при температурах, близких к абсолютному нулю, их электрическое сопротивление становится равным нулю.

Явление сверхпроводимости было обнаружено нидерландским физиком Х. Камерлинг-Оннесом в 1911 году. Первый сверхпроводник – ртуть терял свое сопротивление при охлаждении его до 4 К (–269 °С).

Объяснение сверхпроводимости заключается в следующем. В кристаллических веществах тип взаимодействия электронов друг с другом и с кристаллической решеткой при температурах, близких к абсолютному нулю, изменяется. При этом одноименно заряженные электроны притягиваются друг к другу с образованием электронных (куперовских) пар. В состоянии сверхпроводимости электронные пары имеют большую энергию связи, поэтому между ними и кристаллической решеткой не регистрируется обмена энергетическими импульсами и сопротивление вещества падает до нуля. При значениях температур, равных величине критической, электронные пары распариваются и сверхпроводимость пропадает.

Подобный эффект регистрируется также при установленной величине магнитного поля (критической индукции В или напряженности Н), которое формируется совместно посторонними источниками и собственным током. Критические параметры магнитного поля и критическая температура связаны между собой формулой $B_{кр} = B_0(1 - T_{кр}/T_0)^2$, где B_0 – критическая магнитная индукция при температуре абсолютного нуля, $B_{кр}$ – магнитная индукция, при которой реализуется переход из сверхпроводящего состояния в нормальное при температуре $T < T_к$.

Развитие исследований в области материаловедения, физикохимии и металлофизики сверхпроводящих материалов, совершенствование методов изготовления высокочистых металлических веществ, а также техники измерения критических параметров привело к открытию большого числа новых сверхпроводников. Сверхпроводящими свойствами могут обладать металлы (их около 35), сплавы и металлические

соединения, а также неметаллические химические вещества, органические соединения и ионные кристаллы (более 1000). Сверхпроводимость отсутствует у чистых металлов с атомным магнитным порядком, а именно ферромагнетиков – железа, кобальта и никеля. Атомный магнетизм и сверхпроводимость одновременно в металлах несовместимы. Не достигнуто сверхпроводниковое состояние для самых высокопроводящих металлов, а именно, серебра, меди и золота.

Классификация сверхпроводниковых материалов на сверхпроводники I, II и III рода производится с точки зрения законов термодинамики.

Сверхпроводниками I рода называют соединения, которые переходят в сверхпроводниковое состояние лишь при одной определенной температуре, а также удельная теплоемкость в них меняется скачкообразно. К ним, например, относятся алюминий, иридий, олово, индий.

Сверхпроводники II рода – это соединения, которые переходят в сверхпроводящее состояние плавно, нескачкообразно и имеют два критических значения магнитной индукции при одной критической температуре. Сверхпроводниками II рода, например, являются ниобий, ванадий и технеций.

Сверхпроводники III рода – это вещества, имеющие неоднородности больших размеров, которые формируются, в частности, при пластическом деформировании или в ходе выделения новой фазы. К таким материалам в основном относятся многокомпонентные, а именно сплавы или химические соединиения.

Сверхпроводниковые материалы по химической природе классифицируют на следующие группы:

1) p-элементы – кремний, германий, мышьяк, сурьма, висмут, селен и теллур, обладающие сверхпроводимостью при высоком давлении;

2) все d-металлы; кроме меди, серебра и золота; а также железа, кобальта и никеля;

3) тонкоплёночные структуры на основе лития, цезия, гадолиния, празеодима, неодима и европия. Критическая температура чистых элементов не превышает 10 К.

Наиболее высокая температура сверхпроводящего перехода была обнаружена в интерметаллиде Nb_3Ge (23,3 К).

Сверхпроводниковые материалы подразделяются на мягкие и твёрдые по физико-химическим свойствам.

Мягкими сверхпроводниками являются все химически чистые металлы, кроме ниобия, ванадия и теллура. В радиотехнике

и радиоэлектронике они не используются по той причине, что уже в слабых магнитных полях при небольших плотностях тока их сверхпроводящее состояние исчезает.

К твёрдым сверхпроводниковым материалам относятся ванадий, ниобий и теллур, различные сплавы, интерметаллические соединения и др., имеющие искажённые кристаллические решётки. Они сохраняют свои сверхпроводящие свойства даже при относительно больших плотностях тока и сильных магнитных полях.

Данные материалы обладают рядом особенностей: при охлаждении перевод в сверхпроводящее состояние осуществляется плавно на протяжении некоторого температурного диапазона; некоторые сверхпроводники одновременно имеют высокие значения критических температур перехода и магнитной индукции; изменение магнитной индукции в некоторых случаях может вызывать формирование промежуточного состояния между сверхпроводящим и нормальным; имеют тенденцию к рассеянию энергии при пропускании через них переменного тока; их свойства зависят от технологии производства, химической чистоты и совершенства структуры. По технологическим параметрам твердые сверхпроводниковые материалы подразделяются на: сравнительно легко деформируемые, из которых изготавливают проволоку и ленты; трудно поддающиеся деформации из-за хрупкости, перерабатываемые в изделия методами порошковой металлургии.

Выпускаемый промышленностью ниобий в виде проволоки, прутков и полос с примесями тантала (0,2 %), углерода (0,01 %), азота (0,01 %), вольфрама и молибдена (0,02 %) обладает критической плотностью тока J_c, составляющей $8\ 10^8$ А/м^2 при воздействии магнитного поля индукцией 0,5 Тл.

Молибден-рениевые сплавы, изготовленные в виде тонкой проволоки диаметром 0,01 мм, позволили получить плотность тока J_c равной 10^8 А/м^2 в магнитном поле индукции 1,5 Тл. Ниобий-титановые сплавы по сравнению с Mo-Re обладают более высокими значениями плотности тока в аналогичных условиях. Для проволоки на основе системы Ti-Nb при T_c равной 4,2 К значение J_c составляет 10^9 А/м^2 при индукции магнитного поля 3 Тл и J_c равен 10^7 А/м^2 при индукции магнитного поля 7 Тл.

Сплавы со структурой Nb_3Sn в виде сверхпроводников применяются путем осаждения олова слоем толщиной 20 – 50 мкм на провод из ниобия или ленты из нержавеющей стали такой же толщины и шунтирующего пласта 25 – 50 мкм из меди.

В 1986 году Беднорцем и Мюллером была открыта высокотемпературная сверхпроводимость в системе барий-лантан-медь-кислород при температуре 30 – 35 К.

В веществе общей формулы $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ была достигнута критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние T_c = 92 К. Таким образом был преодолен азотный барьер, что позволило использовать для охлаждения керамического образца жидкий азот ($T_{кип}$ = 77 К) вместо дорогостоящего гелия.

По данным рентгеновских измерений было установлено, что соединение $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ имеет ромбическую элементарную ячейку. В результате поисков новых высокотемпературных сверхпроводников в рамках той же самой ромбической структуры была обнаружена большая группа металлооксидных соединений, которые обладают высокотемпературной сверхпроводимостью с $T_c = 10^2$ К. В этих соединениях иттрий заменялся редкоземельными элементами.

Многие из новых высокотемпературных сверхпроводников относятся к классу керамических материалов, называемых перовскитами по типу природного минерала титаната кальция $CaTiO_3$. Их структура легко поддается изменениям, что позволяет получить материалы, обладающие широким разнообразием электрических свойств. Идеальная структура перовскитов общей формулы ABX кубическая (рис. 4.5). Каждый куб состоит из трех различных химических элементов (A, B и X) в отношении 1 : 1 : 3. A и B – это металлические катионы, X – неметаллические анионы; A – наиболее крупный из двух металлических ионов, расположен в центре каждого куба, катионы B занимают вершины восьми углов, а анионы X находятся в середине 12 ребер кубов.

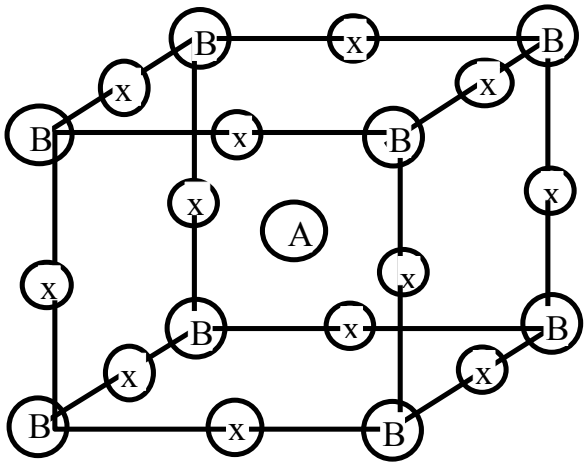


Рис. 4.5. Кристаллическая структура перовскита

Можно предположить, что такой перовскит (разновидность титаната кальция $CaTiO_3$, образующаяся при высоких температурах) имеет идеальную структуру. Его элементарная ячейка, или основной строительный блок, представляет собой простой куб. Ядерный остов кальция в положении А больше, чем титана в состоянии В, а кислород занимает все 12 мест Х. Такой кристалл часто имеет форму куба или октаэдра.

Множество химических элементов может соединяться и образовывать сотни идеальных и модифицированных перовскитов, хорошо известных в настоящее время. Барий, калий и редкоземельные элементы (от церия до лютеция с порядковыми номерами от 58 до 71 в периодической таблице) – наиболее типичные из 24, которые могут занимать положение А. Почти 50 различных элементов могут находиться в состоянии В. Места Х могут быть заняты не только кислородом, но и неметаллами группы галогенов: фтором, хлором, бромом. Среди десятков соединений, соответствующих идеальной структуре перовскита, существуют такие, как фторид серебра и цинка $AgZnF_3$, бромид цезия и кадмия $CsCdBr_3$, фторид лития и бария $LiBaF_3$.

Применение сверхпроводников открывает пути улучшения технических и экономических параметров современных приборов и устройств или дает принципиально новые решения проблем, которые не могут быть реализованы с помощью обычной техники.

Одна из первых и наиболее освоенных областей использования сверхпроводников – создание высоких магнитных полей, вплоть до 20 кА/м. Такие поля применяются в физике плазмы, физике высоких энергий, ядерной физике (ускорители), в накопителях энергии, при создании скоростного транспорта на магнитной подушке.

Использование сверхпроводников в энергетике и электротехнике позволит резко сократить потери электроэнергии. На основе сверхпроводников можно создавать электродвигатели и генераторы с высокими КПД и другими улучшенными рабочими характеристиками, сверхбыстродействующие ЭВМ.

Сверхпроводники применяют при создании: электрических машин и трансформаторов малых массы и размеров с высоким коэффициентом полезного действия; кабельных линий для передачи энергии большой мощности на большие расстояния; волноводов с особо малым затуханием; накопителей энергии и устройств памяти; магнитных линз электронных микроскопов; катушек индуктивности с печатным монтажом. На основе пленочных сверхпроводящих материалов создан ряд запоминающих

устройств и элементов автоматики и вычислительной техники. Обмотки электромагнитов из них позволяют получать максимально возможные значения напряженности магнитного поля.

Явление криопроводимости это достижение металлами весьма малого значения удельного сопротивления при отрицательных температурах (ниже – 173 °С), но без перехода в сверхпроводящее состояние. Физические сущности этих явлений не сходны друг с другом. Криопроводимость это частный случай нормальной электропроводности в условиях криогенных температур. Весьма малая, но все же конечная величина удельного электросопротивления криопроводников (гиперпроводников) ограничивает допустимую плотность тока в них, хотя она может быть гораздо выше, чем в обычных проводниковых материалах при нормальной или повышенной температурах. Работа криопроводниковых материалов обеспечивается жидкими водородом или азотом, что по сравнению с применением жидкого гелия в качестве хладоагента в условиях перевода вещества в сверхпроводящее состояние, является проще и дешевле.

В качестве криопроводниковых материалов при температуре жидкого водорода применяют соответственно алюминий, медь, серебро и золото, а – жидкого азота – бериллий. Данные криопроводниковые материалы используют при производстве токопроводящих жил проводов и кабелей, эксплуатируемых при температурах жидких азота (–195,6 °С) и водорода (–252,6 °С).

4.5. Проводящие композиционные материалы

Проводящие композиционные материалы представляют собой механические смеси мелкодисперсных порошков металлов и их соединений с органической или неорганической связкой. Технология изготовления композиционных резисторов заключается в смешивании проводящего материала, связующего, наполнителя и пластификатора.

Они сочетают в себе ряд ценных свойств: большое удельное электрическое сопротивление, слабо зависящее от температуры; возможность управления электрическими свойствами с изменением состава. При использовании сложных гетерогенных систем получают композиционные резисторы с сопротивлением от долей до некоторых тысяч Ом. В качестве проводящей фазы используют порошки следующих металлов: серебра, палладия, золота, родия; полупроводниковыми материалами служат двуокись олова SnO_2, окись кадмия, карбиды кремния

SiC и вольфрама WC, силициды металлов, графит или сажа. Роль органических связующих выполняют фенольные или эфирные смолы; а именно эпоксидная, глифталевая и кремнийорганическая. Такие композиции, сравнительно легко меняют свои свойства под действием влаги и повышенной температуры. Предельные рабочие температуры их не превышают 150 °С. В металлокерамических и металлополимерных композициях, содержащих неорганические связующие вещества (полимеры, порошкообразное стекло, неорганические эмали), после спекания при больших температурах достигается высокая влаго- и теплостойкость (рабочая температура повышается до 350 °С), но увеличивается нелинейность и собственные шумы и снижается верхний предел сопротивления резисторов. Металлокерамические композиционные материалы обладают низким абсолютным значением температурного коэффициента сопротивления, который составляет примерно $2 \cdot 10^{-8}$ °C^{-1}. Температурный коэффициент сопротивления можно изменять, варьируя состав проводящих компонентов и их концентрацию в объеме материала. Их основными недостатками являются повышенный уровень собственных шумов, зависимость сопротивления от частоты и старение при длительной нагрузке.

Кермет это порошкообразная композиция от светло- до темно-серого цвета. Она состоит из диоксида кремния и порошка металла, в частности хрома, последний иногда заменяют смесью порошкообразных серебра и палладия в соотношении 5 : 4 (90 %). Композиционные материалы данного типа получили название металлоглазуриевых. Технология их производства сводится к размельчению и смешиванию порошков металлов с окисью кремния при наличии растворителя. Пасту наносят на подложку, подвергают термообработке при 1 100 °С и получают пленки толщиной 20 – 25 мкм. Они обладают термо- и влагостойкостью, стабильностью характеристик, точностью поддержания сопротивления после термоциклов 0,1 %, сопротивлением от 10^3 до 10^6 Ом и поверхностным удельным электрическим сопротивлением от 1000 до 10000 Ом/квадрат.

Проводящие и резистивные пасты должны обладать определенной текучестью, так как при больших ее величинах происходит растекание пасты и искажение рисунка схемы, а при малых паста плохо продавливается через трафарет. Под действием механических нагрузок текучесть паст увеличивается. После снятия давления паста затвердевает, сохраняя полученную форму. Эта способность называется тиксотропностью. Вследствие данного свойства паста проникает

на подложку через отверстия в трафарете только при приложении вдавливающих усилий, а после снятия усилий не растекается по подложке. Для придания материалам тиксотропных свойств в их состав вводят высокомолекулярные соединения (например, терефталевую кислоту).

Проводящие пасты должны обеспечивать низкое удельное электрическое сопротивление пленок и инертность при контакте с химически активными материалами при высокой температуре. В состав проводящих паст входят функциональный материал (мелкодисперсные порошки металлов), постоянное и временное связующее вещество (соответственно стекло и смесь нескольких органических жидкостей). Электрические свойства проводящей пасты определяются входящими в ее состав порошками металлов. Наибольшее применение нашли пасты на основе благородных металлов, в частности, серебра, золота, платины, палладия и их сплавов. Адгезию пленки к подложке обеспечивает постоянное связующее вещество, представляющее собой порошок стекла, называемый фриттом. Равномерное распределение компонентов и требуемая вязкость паст зависят от временного связующего вещества – органических жидкостей, в качестве которых используют жидкие смолы, этилцеллюлозу и др. Пасты, содержащие углекислое серебро Ag_2CO_3 или оксид серебра Ag_2O, выше 500 °С разлагаются с выделением углекислого газа и кислорода, которые улетучиваются, а на поверхности подложки остается чистое серебро. Для улучшения сцепления серебра с керамикой в состав пасты вводят плавень, состоящий из оксида висмута (Bi_2O_3), борнокислого свинца (PbB_3O_4) или безводной буры ($Na_2B_4O_7$) – бората натрия. В качестве «связки» используют раствор канифоли в скипидаре. Температура вжигания равна 825 °С. В процессе обжига при 200 – 370 °С канифоль и скипидар выгорают, а примерно при 750 °С плавится плавень, образуя металлокерамику с постепенным переходом от чистого серебра к керамике. После двух-трёх вжиганий образуется пленка толщиной примерно 10 мкм. Она обладает хорошей адгезией к подложкам; низкой стоимостью и коррозионной стойкостью; подвержена миграции частиц серебра на поверхности подложки, интенсивность которой усиливается с повышением влажности и при действии электрических полей.

Для снижения стоимости и уменьшения нежелательных явлений применяют пасты на основе серебра и палладия. Удельное поверхностное электрическое сопротивление пленок составляет 0,02 – 0,05 Ом/квадрат. Прочность сцепления покрытия с поверхностью керамики равно $5 \cdot 10^6$ Н/м^2.

Концентрация золота в пастах на его основе достигает 75 – 80 %. Удельное поверхностное сопротивление лежит в интервале 0,002 – 0,005 Ом/квадрат, прочность сцепления покрытия с керамикой равна 10^7 Н/м^2, а со стеклом составляет $5 \cdot 10^6$ Н/м^2. Пленки, полученные вжиганием таких паст, обладают высокой стабильностью, надежностью в эксплуатации, стойкостью при повышенных температурах, однако высокой стоимостью, но в ряде случаев являются незаменимыми.

Резистивные пасты отличаются от проводящих по составу функциональных материалов, в качестве которых употребляются металлы в комбинации с изоляторами и полупроводниками. Проводящие и временные связующие элементы в них те же. Изменяя процентное содержание компонентов в пасте, можно получать резистивные пленки с сопротивлением в широком диапазоне.

Пасты, содержащие в качестве основных компонентов серебро с палладием, позволяют получать резисторы с удельным электрическим сопротивлением 10^6 Ом/квадрат. Более низкой чувствительностью к процессу вжигания обладают пастообразные материалы из диоксида рутения.

Резистивные композиции, не содержащие драгоценных металлов, получают на основе оксидов таллия, индия, олова, кадмия и тугоплавких соединений различных металлов (боридов, карбидов и др.). Молибдено-марганцевая паста представляет собой смесь порошков молибдена и марганца, замешанных на биндере (связке). Порошки должны иметь заданную дисперсность. В зависимости от их количественного соотношения удельная поверхность паст имеет размеры от 4 500 до 5 500 см^2/г для молибдена и от 9 000 до 11 000 см^2/г для марганца. Удельную поверхность порошков повышают измельчением. Помол осуществляют в шаровых мельницах. При измельчении молибдена добавляют ацетон, марганца - безводный спирт. После помола порошок сушат при 80 °С, так как при более высокой температуре и попадании влаги марганец может воспламениться. В качестве присадок к металлизационным пастам прибавляют порошки оксида алюминия и стекла с удельной поверхностью 9 000 – 11 000 см^2/г. Стеклянный порошок вводят для металлизации керамических материалов, не имеющих стеклофазы. В молибдено-марганцевые пасты также внедряют различные модификаторы. Например, гидрид титана (TiH_2) усиливает окисление молибдена и такая паста менее критична к составу газовой среды при вжигании металлизационного слоя, а борид молибдена (Mo_2B_5) обеспечивает более высокую термомеханическую устойчивость пасты. Металлизационные пасты имеют

ограниченный срок хранения, так как быстро загустевают и расслаиваются, поэтому в процессе работы их постоянно перемешивают и периодически контролируют вязкость. Независимо от состава паст попадание в них воды нежелательно, так как при этом происходит свертывание (коагуляция). Пасты наносятся на керамику кисточкой, пульверизацией, контактным переносом, окунанием, шелкографией, запрессовкой, напылением. При вжигании паст происходят сложные процессы спекания метализационного слоя и образования прочной связи с керамикой вследствие химического взаимодействия компонентов, а также в результате миграции стекла в слой металла.

Проводящие композиционные материалы применяются в виде паст или порошков. По назначению их можно разделить на композиционные материалы для получения беспроволочных композиционных резисторов, проводников и резисторов толстопленочных микросхем, металлизации металлокерамических корпусов. В качестве материала для изготовления элементов толстопленочных схем применяют проводящие и резистивные пасты. Данные материалы на основе серебра и палладия употребляются для изготовления проводящих слоев, токоведущих дорожек и контактных площадок на керамических подложках. Пасты на основе золота используют для изготовления токоведущих дорожек и проводниковых элементов на подложках из керамики и кварцевого стекла. Для металлизации металлокерамических корпусов чаще всего применяют молибдено-марганцевую пасту.

4.6. Неметаллические проводниковые материалы

Неметаллическим проводниковым материалом является электротехнический уголь. Его производят из графита, сажи, антрацита и пиролитического углерода. Все эти вещества являются производными углерода.

Углерод – химический элемент II периода IV группы периодической системы, химический знак C, атомный номер 6, радиус 0,077 нм или 0,77 Å; масса 12,011; неметалл. Массовая доля углерода в земной коре составляет 0,1 %. Он встречается в природе в свободном состоянии в двух аллотропных видоизменениях – алмаза и графита, в соединениях – в виде каменного и бурого углей и нефти, в воздухе содержится в диоксиде углерода CO_2, входит в состав природных карбонатов: известняка, мрамора, мела, имеющих общую формулу $CaCO_3$, магнезита $MgCO_3$, доломита $MgCO_3 \cdot CaCO_3$. Углерод является составной частью органических веществ.

Алмаз – прозрачное кристаллическое вещество с атомной кубической решеткой. В ней вследствие sp^3-гибридизации каждое ядро углерода окружено четырьмя близлежащими, образуя тетраэдр с равноценными прочными ковалентными σ-связями. Межъядерное расстояние d_{C-C} в такой структуре равно 0,143 нм (рис. 4.6). Это обусловливает у алмаза исключительную твердость, очень высокую лучепреломляемость и диэлектрические свойства (ΔЕ равна 5,7 эВ). Об его жесткой структуре свидетельствует также очень небольшая величина энтропии – всего 2,4 Дж/(град·моль).

Графит по своему строению представляет собой слоистое кристаллическое вещество с гексагональной структурой (рис. 4.7).

В соответствии с sp^3-гибридизацией ядерные остовы углерода в ней объединяются в макромолекулы $C_{2\infty}$, представляющие собой бесконечные слои из шестичленных колец или пластин. Межъядерное расстояние в них равно 0,143 нм. Sp^2-гибридное состояние в этом случае стабилизируется ковалентной π-связью, образованной за счет четвертого электрона каждого из ядерных остовов структуры (рис. 4.8).

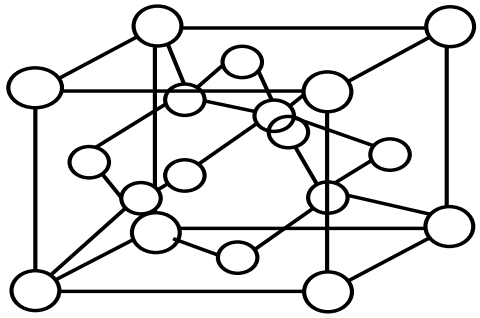


Рис. 4.6. Кристаллическая решетка алмаза

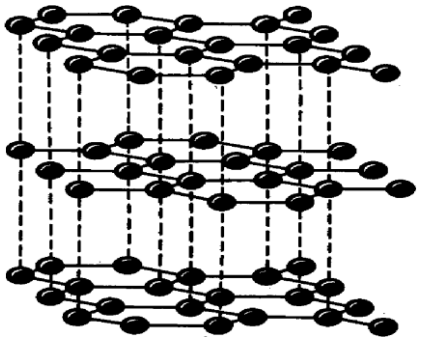


Рис. 4.7. Кристаллическая решетка графита

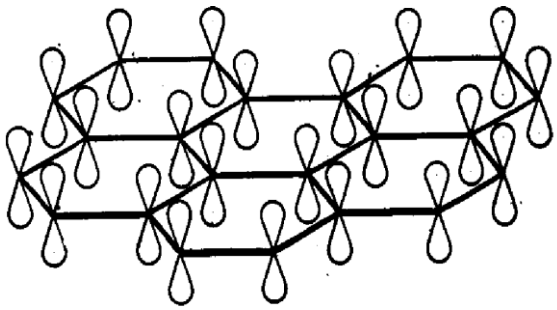


Рис. 4.8. Ориентация р-орбиталей углерода макромолекулы $C_{2\infty}$

π-связь в графите делокализована в пределах всей макромолекулы.

Углеродные слои объединяются в кристаллическую решетку в основном за счет межмолекулярных (ван-дер-ваальсовых) сил на расстоянии 0,335 нм. Слоистая структура и слабая связь между соседними плоскостями обуславливают анизотропию всех свойств кристаллов графита во взаимно перпендикулярных направлениях. Прочность химических связей в плоскости макромолекулы (716 кДж/моль) значительно больше, чем между слоями (всего 17 кДж/моль), поэтому графит мягок, обладает низкой прочностью и легко расщепляется на тонкие чешуйки, которые сами по себе очень прочные. Между отдельными пластинками в решетке имеются свободные электроны, сообщающие графиту высокие электро- и теплопроводность, но ниже, чем у металлов. Плотность графита составляет от 2,1 до 2,5 г/см^3 и меньше, чем у алмаза (3,5 г/см^3).

Графит имеет темно-серую окраску с металлическим блеском. Он является жирным на ощупь. Графит не плавится при атмосферном давлении, а при 3 700 °С сублимирует (испаряется), минуя стадию плавления, с затратой значительной тепловой энергии на этот процесс (жидкое состояние углерода может быть достигнуто лишь при 4 000 °С и давлении выше 10 МПа). Качества природного графита невысоки, он содержит много примесей, порист. Поэтому его применяют лишь как антифрикционный материал и в электротехнике.

Существует природный и искусственный графит. Углерод в виде природного графита добывают обогащением специальных руд. Искусственные его формы производят двух типов: технический и пиролитический (пирографит). Технический графит синтезируют из нефтяного кокса и каменноугольного пека, используемого в качестве связующего вещества. Пирографит представляет собой продукт пиролиза углеводородов (метана), который осаждается на нагретых до 1 000 – 2 500 °С поверхностях формы из технического графита или керамики. Оба вида обладают совершенной кристаллической структурой, высокой анизотропией свойств и являются высокотемпературными конструкционными материалами. Технический графит имеет степень анизотропии физико-механических свойств 3 : 1. Пирографит характеризуется степенью анизотропии, равной 100 (и более) : 1.

Для повышения плотности и прочности искусственного графита применяется перекристаллизация при обжатии под давлением до 50 МПа и температуре свыше 2 500 °С. Обработка парами кремния дает силицированный графит, который можно использовать при высоких температурах и эрозии.

Свойства искусственного графита зависят от природы исходного сырья, технологии получения, плотности, степени ориентации кристаллов и др. Он легко расщепляется по плоскости спайности. Твёрдость его небольшая. Плотность пористого графита составляет 0,2 – 0,3 г/см^3, конструкционного – 1,50 – 1,85 г/см^3, пирографита 1,95 – 2,20 г/см^3 (теоретическая плотность равна 2,265 г/см^3). Пористость может иметь значения 80 % и более. Графит является очень хрупким материалом. Его прочность при сжатии выше, чем при изгибе и растяжении. Для него характерно увеличение прочности и модуля упругости при нагреве. До 2 200 – 2 400 °С прочность искусственного графита повышается на 40 – 60 % и лишь при дальнейшем нагреве теряется. Выше 1 700 °С проявляется ползучесть, которая имеет небольшую скорость при 2 300 – 2 900 °С и напряжении 30 – 10 МПа. Удельная прочность сохраняется высокой при нагреве. Он хорошо проводит теплоту. В плоскости зерен пирографит имеет коэффициент теплопроводности λ = 372 Вт/(м•К), а в перпендикулярном направлении λ = 1,16 – 3,5 Вт/(м•К). Поэтому его можно использовать и как проводник теплоты, и как теплоизолятор. Коэффициент линейного расширения α низкий и с повышением температуры растет незначительно. Графит устойчив к воздействию тепловых ударов. Сочетание особых свойств делает его перспективным теплозащитным материалом, работающим по принципу абляции с высокой жаропрочностью. В условиях применения при высоких температурах, когда отдача тепла излучением является решающим фактором теплообмена, большое значение имеет степень черноты поверхности материала. У графита она составляет 0,7 – 0,9 и возрастает при нагреве и шероховатости поверхности. Графит обладает хорошими антифрикционными свойствами (f = 0,28). Недостатком данной модификации углерода является склонность к окислению, начиная с температур 400 – 800 °С, с выделением газообразных продуктов. Поэтому его поверхность защищают введением легирующих добавок (ниобия Nb, тантала Ta, кремния Si), которые делают структуру мелкозернистой, повышают его твердость и прочность, или нанесением защитных покрытий. Применяют также его силицирование путем обработки парами кремнезема (при этом на поверхности графита образуется карбид кремния, обладающий высокой твердостью и прочностью) или нанесением покрытия из оксидной керамики, чаще всего используется при этом оксид алюминия Al_2O_3. Графит используют в высоконагреваемых конструкциях летательных аппаратов и их двигателей, в энергетических ядерных

реакторах (обладает малым сечением захвата нейтронов и способностью замедлять их скорость) в качестве замедлителя нейтронов, в виде углеграфитовых волокнистых изделий. Из него изготовляют электроды, плавильные тигли, футеровку электрических печей и промышленных электролизных ванн и др. Он также применяется как смазочный материал, в качестве антифрикционных материалов, основным преимуществом которых является способность работать без смазывания в условиях высоких или низких температур, больших скоростей, агрессивных сред и т.п. Графит (как уже было отмечено выше) имеет слоистую кристаллическую решетку, каждый слой которой представляет собой шестиугольную сетку с расположенными в узлах ядрами углерода. Отдельные слои отстоят друг от друга на большее расстояние, чем ядра между собой внутри каждого слоя, поэтому графит легко отслаивается, что ценно для работы скользящих контактов. Это свойство используют также при приготовлении сухих смазочных материалов на основе графита. Его специфические свойства в слое и перпендикулярно к нему различны (анизотропны). Графит обладает следующими свойствами: в направлении слоев электропроводность его имеет «металлический» характер (ρ равно 8 мкОм•м, ТКρ составляет $1 \cdot 10^{-3}$ $К^{-1}$); с увеличением температуры прочность повышается; на воздухе горит при температуре выше 600 °С; при нагревании до температуры 170 °С с воздухом не взаимодействует; при любой температуре стоек по отношению к серной, соляной и плавиковой кислотам и царской водке; но реагирует с концентрированной азотной кислотой, в смеси концентрированных азотной и серной кислот растворяется и образует графитовую кислоту; с расплавленными щелочами не взаимодействует.

Искусственные графиты получают перекристаллизацией углей при 2 200 – 2 500 °С. Во многих случаях им отдают предпочтение перед природными, поскольку они имеют очень чистый состав, а их стоимость не высока. Его выпускают в виде прутков, пластин и брусков.

Изделия из такого графита можно использовать только в инертной среде или в вакууме до 2 000 °С, а в среде кислорода из двуокиси углерода – до 500 °С. Пиролитический углерод образуется в процессе термического разложения без доступа кислорода (пиролиза) газообразных углеводородов в камере, где находятся стеклянные или керамические заготовки оснований для непроволочных резисторов. Пиролизу подвергают, как правило, углеводороды метанового ряда, обладающие способностью при высоких температурах разлагаться с образованием на изоляционных подложках пиролитического углерода.

В технологических процессах изготовления непроволочных резисторов чаще всего используют метан, пары бензина или гептана. В отличие от монокристаллического графита структура пиролитического углерода не имеет строгой периодичности в расположении ядерных слоев при сохранении их параллельности. Расстояние между ядрами углерода в нем меньше, чем у графита. Пиролитический углерод состоит из отдельных поликристаллических конгломератов, осажденных на поверхность изоляционного основания (подложку).

Пиролитические пленки углерода обладают следующими достоинствами: высокая стабильность параметров; низкий уровень шумов; небольшой и неизменный температурный коэффициент сопротивления; малая зависимость сопротивления от приложенного напряжения; стойкость к импульсным перегрузкам и относительно низкая себестоимость (табл. 4.7).

Таблица 4.7.

Основные свойства пленок пиролитического углерода

Параметр	Значение
Толщина не более, см	10^{-6}
Плотность d, г/см^3	2,05
Удельное электрическое сопротивление ρ, мкОм•м	0,0015
Температурный коэффициент: ТКρ, К$^{-1}$ ТКl, К$^{-1}$	 $-2\cdot10^{-4}$ ($-4\cdot10^{-4}$) $6{,}6\cdot10^{-6}$

Структура и свойства пленок зависят: от температуры процесса разложения углеводородов (с увеличением температуры пиролиза происходит увеличение кристаллов углерода, содержания в нем различных примесей и уменьшения удельного электрического сопротивления ρ); скорости проведения реакции пиролиза; шероховатости рельефа поверхности подложки; глубины вакуума.

В результате пиролиза бороорганических соединений [$B(C_4H_9)_3$ или $B(C_3H_7)_3$] получают бороуглеродистые пленки с малым температурным коэффициентом удельного электрического сопротивления ТКρ.

Сажа совместно с коксом и древесным углем являются важнейшими техническими сортами аморфного углерода. Сажа наиболее чистый из этих трех разновидностей угля. Она получается сжиганием углеродсодержащих веществ (природного газа, ацетилена, скипидара и др.) при ограниченном

доступе воздуха (или термическим разложением этих веществ без доступа воздуха). Сажа представляет собой тонкодисперсный черный порошок. Сажа применяется как сырье для производства электротехнического угля, а также как наполнитель в производстве резины.

Антрацит представляет собой природный уголь черного цвета с металлическим блеском. Он имеет наиболее высокую степень изменения структуры в ряду каменных углей. Горит слабым пламенем, почти без дыма, не спекается. Антрацит используют в виде угольных порошков и угольных материалов. Угольные порошки для микрофонов получают дроблением антрацита. Удельное электрическое сопротивление порошка зависит от размеров зерен, плотности засыпки порошка в форму и режимов термообработки. Мелкозернистые порошки получают после просеивания через сито с 52 отверстиями на 1 $см^2$, а крупнозернистые – через сито с 45 отверстиями на 1 $см^2$. В процессе обжига при 600 – 800 °С увеличивается удельное электрическое сопротивление порошка. Удельное электрическое сопротивление мелкозернистого порошка ρ равно 0,4 Ом•м. Угольные материалы (измельченный антрацит со связкой) для угольных электродов, предназначенных для работы при высоких температурах, обжигают при температурах до 3 000 °С. Особенностью угольных изделий является то, что они имеют отрицательный температурный коэффициент удельного электрического сопротивления ТКρ.

Углерод как простое вещество не имеет запаха и вкуса, тугоплавкое. Его температура плавления составляет 3 500 °С. Плотность его равна 2,5 $г/см^3$. Углерод нерастворим во всех обычных растворителях, но может растворяться лишь в некоторых расплавах металлов, например в железе, образуя с ним жидкие и твердые растворы, из которых при охлаждении он вновь кристаллизуется в виде графита. Природный углерод как элемент состоит из двух изотопов с массовыми числами 12 и 13. Кроме того, в атмосфере обнаружены незначительные примеси радиоактивного углерода ^{14}C. Его также получают искусственным путем и широко применяют в научных целях. С химической точки зрения при обычной температуре углерод весьма инертен, но с повышением температуры его активность возрастает, и он реагирует со многими металлами и неметаллами. Соединения его с металлами называют карбидами, например с железом, которое в металлургии именуют цементитом. При высоких температурах углерод является сильным восстановителем.

Природный графит, сажу, пиролитический углерод и бороуглеродистые пленки используют в качестве проводящих материалов для непроволочных линейных резисторов, которые должны иметь малую

зависимость электрического сопротивления от напряжения и высокую стабильность при повышенной температуре и влажности. Непроволочные резисторы отличаются от проволочных меньшими размерами и высоким верхним пределом номинального сопротивления.

Угольные материалы применяют для изготовления щеток, которые служат для образования скользящего контакта между неподвижной и вращающейся частями электрической машины. Материалы для электротехнических щеток выбираются в зависимости от конструкции машины и режима ее работы. Различные марки щеток отличаются по значению удельного электрического сопротивления, допустимой плотности тока, коэффициенту трения, линейной скорости на коллекторе, составу, технологии изготовления, размеру (прилегающая к коллектору контактная поверхность щетки может иметь размеры от 4 х 4 до 35 х 35 мм, высота щетки 12 – 70 мм). Промышленность выпускает щетки следующих марок: графитные (Г); угольнографитные (УГ); металло-графитные, т.е. содержащие металлический порошок (М и МГ); электрографитированные, т.е. подвергнутые графитированию (ЭГ); меднографитные, имеющие невысокое электрическое сопротивление и незначительное контактное падение напряжения между щеткой и коллектором. Для этих целей применяются прессованные композиции из угля, графита, бронз и некоторых металлов, подвергнутых специальной термической обработке. Из угольных материалов также производят электроды прожекторов, электролитических ванн и дуговых печей, аноды гальванических элементов, микрофоны, угольные высокоомные резисторы, разрядники для телефонных сетей.

Вопросы для самопроверки

1. Дайте классификацию проводниковых материалов.
2. Перечислите материалы высокой проводимости, отметьте их основные свойства и области применения.
3. Укажите, какой металл является электротехническим стандартом.
4. Приведите состав и свойства материалов высокого сопротивления. Продемонстрируйте их области применения.
5. Объясните, при каких условиях некоторые материалы переходят в сверхпроводящее состояние.
6. Обоснуйте, в чём заключается явление сверхпроводимости и что такое сверхпроводники 1 рода.

7. Укажите, какие материалы относятся к неметаллическим проводникам. Приведите их методы получения.

8. Дайте определение понятия «контактолы». Отметьте их основное назначение.

9. Назовите, какие материалы используют для разрывных контактов?

10. Перечислите неметаллические проводниковые материалы. Назовите их области применения.

11. Покажите, к каким по классификации цветных металлов относятся серебро и золото. Объясните, почему их так называют. Отметьте, с какого времени человек знаком с ними.

12. Опишите, какими способами получают серебро и золото.

13. Охарактеризуйте физико-механические и химические свойства серебра и золота.

14. Укажите, где применяются чистые Ag и Au.

15. Перечислите известные и важнейшие сплавы серебра и золота. Приведите их химический состав, структуру и свойства. Отметьте сферы их использования.

16. Охарактеризуйте физико-механические свойства чистой меди. Перечислите, какие элементы периодической системы Д.И. Менделеева присутствуют в ней в виде примесей и как они влияют на её свойства.

17. Объясните, на основании какого свойства медь относится к проводниковым материалам.

18. Перечислите марки чистой и технической меди. Укажите их области применения.

19. Обоснуйте, в каких условиях медь окисляется, а в каких является стойким металлом. Объясните, почему она растворяется только в концентрированных кислотах.

20. Назовите наиболее древние и важнейшие сплавы меди. Покажите, чем они отличаются друг от друга

21. Дайте определение безоловянных бронз. Укажите их примерный химический состав.

22. Приведите определение латуней. Опишите, как технологические свойства и коррозионная стойкость сплавов зависят от концентрации в них цинка.

23. Перечислите, какие элементы периодической системы и в каком количестве могут присутствовать в латунях.

24. Покажите, какие медно-никелевые сплавы применяются в качестве ЭТМ.

25. Укажите отличие медно-никелевых припоев от других по составу, свойствам и применению.

26. Опишите современную технологию производства чистого алюминия. Какой способ в данном случае играет главенствующую роль.

27. Перечислите характерные физико-механические свойства чистого алюминия и свяжите с ними области применения данного металла.

28. Покажите, какое свойство алюминия лежит в основе алюминотермического способа получения чистых металлов.

29. Объясните, с чем связана коррозионная стойкость алюминия в различных агрессивных средах. Обоснуйте, как это влияет на его употребление.

30. Откройте секрет, почему в алюминиевой посуде нельзя хранить щёлочь.

31. Покажите, почему в алюминиевом чайнике вода закипает быстрее.

32. Приведите технологические параметры алюминиевых сплавов.

33. Перечислите элементы периодической системы Д.И. Менделеева применяемые в качестве компонентов в алюминиевых сплавах. Отметьте, как они влияют на свойства систем.

34. Охарактеризуйте в общем виде структуру и состав известных алюминиевых сплавов.

35. Дайте определение «деформируемые сплавы». Укажите, какие из существующих систем алюминий – химический элемент сюда относятся и на какие классы они подразделяются. Объясните, почему они не упрочняются термообработкой.

36. Опишите физико-механические и химические свойства деформируемых сплавов и укажите их области применения.

37. Укажите, на какие группы по назначению подразделяют литейные алюминиевые сплавы. Охарактеризуйте кратко их физико-химические и механические свойства.

38. Опишите спеченные алюминиевые материалы. Приведите их деление на две группы. Где данные материалы применяются?

39. Приведите характерные физические, механические и химические свойства титана.

40. Перечислите постоянные примеси в составе титана. Отметьте, какие из них наиболее опасны для металла и почему.

41. Назовите области применения чистого титана.

42. Укажите, с какими элементами периодической системы титан не образует сплавов.

РАЗДЕЛ 5. ПОЛУПРОВОДНИКИ

Полупроводники (ПП) – это вещества промежуточной тонкой структуры, основным свойством которых является зависимость их электропроводности от воздействия внешних факторов (электрическое поле, температура, излучения и т.д.). Как и металлы, они являются электронными проводниками первого рода, и в них протекание электрического тока не сопровождается никакими химическими изменениями. Концентрация носителей заряда в полупроводниках очень сильно увеличивается с повышением температуры, т.е. здесь регистрируется их экспоненциальный рост. При нормальных условиях полупроводники имеют весьма большое удельное сопротивление, резко уменьшающееся с ростом температуры, а при высокой температуре становится очень малым. Удельное сопротивление этих материалов находится в диапазоне $10^{-5} – 10^{8}$ Ом•м. Основное отличие полупроводников от других материалов, в частности металлических проводников, связано с различием в их электронной структуре, с характером заполнения валентными электронами зон разрешенных энергий. В полупроводниках согласно зонной теории твёрдого тела их валентная зона при абсолютном нуле заполнена полностью либо совершенно пуста и отделена от области проводимости поясом запрещённых энергий, ширина которого для таких материалов колеблется от менее 0,01 до 4 эВ (рис. 2.1).

Полупроводниковыми свойствами могут обладать все кристаллы с неметаллическими связями, хотя они наиболее отчетливо выражаются у веществ с ковалентными связями малой энергии.

Из гомоядерных соединений в обычных условиях полупроводниковыми свойствами обладают: бор, кремний, германий, фосфор, мышьяк, сурьма, олово, сера, селен, теллур и йод (табл. 5.1). Их называют *простыми полупроводниками*. Наиболее распространены и применимы кремний и германий.

Таблица 5.1.

Ширина запрещённой зоны ΔЕ простых полупроводниковых материалов и степени ковалентности и металличности химической связи в них

Простые полупроводники	ΔЕ, эВ	$С_к$, %	$С_м$, %
1	2	3	4
бор B	–	51,03	48,97
кремний Si	1,12	50,27	49,73
германий Ge	0,75	49,46	50,54
олово Sn	–	47,67	52,33
фосфор P	1,33	56,62	43,38

Окончание табл. 5.1

1	2	3	4
мышьяк As	1,00	54,29	46,71
сурьма Sb	0,09	50,07	49,93
сера S	2,20	65,75	34,25
селен Se	1,80	65,99	34,71
теллур Te	0,35 – 0,38	54,92	45,08
йод I	–	59,24	40,76

Сложными полупроводниковыми материалами являются гетероядерные соединения этих неметаллов друг с другом или с некоторыми металлами, например, карбид кремния SiC; антимонид индия InSb, арсенид галлия GaAs, фосфид галлия GaP; сульфид кадмия CdS и селенид цинка ZnSe (табл. 5.2). В данном случае особый интерес представляют соединения, имеющие алмазоподобную кристаллическую решетку, например, закись меди Cu_2O и сернистый свинец PbS. К полупроводящим композициям можно отнести также материалы на основе карбида кремния и графита, сцепленных керамической или другой связкой. Наиболее распространенными из последних являются тирит и силит.

Таблица 5.2.

Ширина запрещённой зоны ΔE сложных полупроводниковых материалов и степени ковалентности, ионности и металличности химической связи в них

Сложные полупроводники	ΔE, эВ	$C_к$, %	$C_м$, %	$C_и$, %
1	2	3	4	5
карбид кремния SiC	2,72 – 3,34	54,52	37,40	8,08
нитрид кремния Si_3N_4	3,90	53,57	29,44	16,99
нитрид бора BN	3,60 – 4,00	54,32	29,36	16,32
арсенид галлия GaAs	1,40	47,93	49,35	2,72
стибид (антимонид) индия InSb	0,18	46,32	52,54	1,14
нитрид алюминия AlN	3,80	48,12	29,92	21,96
фосфид алюминия A1P	2,50 – 3,00	48,62	47,51	3,87
арсенид алюминия AlAs	2,16	48,13	49,29	2,58
стибид (антимонид) алюминия AlSb	1,52 – 1,60	46,89	52,26	0,85
нитрид галлия GaN	3,45	47,87	29,94	22,19
нитрид индия InN	2,10	47,32	29,98	22,70
антимонид галлия GaSb	0,60	46,71	52,35	0,94
арсенид индия InAs	0,30	47,48	49,48	3,04
фосфид галлия GaP	2,40	48,39	47,57	4,04
фосфид индия InP	1,29	47,92	47,66	4,42
сульфид цинка ZnS	3,70	51,11	39,92	8,97
селенид цинка ZnSe	2,70	51,11	40,29	8,60

Окончание табл. 5.2

1	2	3	4	5
теллурид цинка ZnTe	2,20	49,76	48,32	1,92
сульфид кадмия CdS	2,40 – 2,60	47,09	40,22	12,69
селенид кадмия CdSe	1,60 – 1,80	47,10	40,60	12,30
теллурид кадмия CdTe	1,30 – 1,60	46,43	49,26	4,31
сульфид ртути HgS	2,0	46,20	40,25	13,55
селенид ртути HgSe	0,20 – 0,60	46,22	40,64	13,14
теллурид ртути HgTe	0,02	46,65	49,40	4,95
сульфид свинца PbS	0,40	46,69	40,06	10,25
селенид свинца PbSe	0,30	49,68	40,44	9,88
теллурид свинца PbTe	0,32	46,62	48,72	2,66
селенид олова SnSe	0,90	52,11	40,16	7,73
теллурид олова SnTe	0,18	50,55	48,00	1,45
селенид германия GeSe	1,16	53,72	39,90	6,38
теллурид германия GeTe	0,10	46,20	40,25	13,55
оксид меди Cu_2O	1,90	50,876	22,469	26,655
оксид цинка ZnO	3,20	48,434	22,820	28,745
оксид титана TiO_2	3,00	45,149	23,297	31,554
оксид железа Fe_2O_3	2,20	46,335	23,123	30,542
оксид никеля NiO	1,20	48,651	22,789	28,560
сульфид сурьмы Sb_2S_3	–	54,28	39,46	6,26
селенид висмута Bi_2Se_3	–	51,70	40,22	8,08
теллурид висмута Bi_2Te_3	–	50,23	48,14	1,63
сульфид галлия Ga_2S_3	–	49,018	40,112	10,870
селенид галлия Ga_2Se_3	–	49,025	40,488	10,487
селенид мышьяка As_2Se_3	–	57,853	38,907	3,240
йодид мышьяка AsI_3	–	56,379	42,937	0,684
теллурид галлия Ga_2Te_3	–	48,066	48,876	3,058
сульфид индия In_2S_3	–	48,466	40,150	11,384
селенид индия In_2Se_3	–	48,475	40,527	10,998
теллурид индия In_2Te_3	–	47,605	48,998	3,398
сульфид таллия Tl_2S_3	–	47,457	40,205	12,338
сульфид скандия Sc_2S_3	–	38,57	40,14	21,30
сульфид иттрия Y_2S_3	–	37,05	40,05	22,90
сульфид лантана La_2S_3	–	36,89	40,05	23,06
селенид скандия Sc_2Se_3	–	38,575	40,516	20,909
теллурид скандия Sc_2Te_3	–	38,418	49,723	11,859
селенид иттрия Y_2Se_3	–	37,06	40,43	22,51
селенид лантана La_2Se_3	–	36,898	40,418	22,684
теллурид лантана La_2Te_3	–	36,72	49,60	13,68
фосфид цинка Zn_3P_2	–	50,17	47,10	2,73
фосфид кадмия Cd_3P_2	–	46,69	47,88	5,43
фосфид ртути Hg_3P_2	–	45,88	48,00	6,12
арсенид цинка Zn_3As_2	–	49,589	48,768	1,644
арсенид кадмия Cd_3As_2	–	46,315	49,766	3,919
арсенид ртути Hg_3As_2	–	45,547	49,918	4,535
оксид ванадия V_2O_5	–	44,097	23,454	32,449
оксид фосфора P_2O_5	–	57,901	21,407	20,692

5.1. Полупроводниковые материалы

5.1.1. Гомоядерные полупроводники

Как уже было отмечено выше, к элементарным полупроводникам относятся гомоядерные соединения на основе элементов IV – VII групп главных подгрупп таблицы Д.И. Менделеева.

Из элементов IV группы главной подгруппы полупроводниковыми свойствами обладают кремний Si, германий Ge и олово Sn.

Кремний и германий представляют собой наиболее используемые материалы полупроводниковой техники.

Кремний – элемент III периода порядковый номер 14, химический знак – Si. После кислорода кремний является самым распространенным элементом земной коры. Он занимает чуть более 1/4 всей ее массы, что составляет 27,6 %. Из-за своей химической активности в свободном состоянии он не встречается. Его соединениями являются такие распространенные природные минералы, как кремнезем SiO_2. В природе он встречается в виде минерала кварца и многих его разновидностей (кварцевый песок, горный хрусталь, кремень, яшма, агат, опал и др.). Кремнезем является основным компонентом любого песка. Кремний входит также в состав силикатов и алюмосиликатов. К природным силикатам относятся минералы асбест $3MgO•2SiO_2•2H_2O·$и тальк $3MgO•4SiO_2•H_2O$. Алюмосиликатами являются полевые шпаты: калиевый $K_2O•Al_2O_3•6SiO_2$ и натриевый $Na_2O•Al_2O_3•6SiO_2$, каолин $Al_2O_3•2SiO_2•2H_2O$, слюда $K_2O•3Al_2O_3•6SiO_2•2H_2O$ и нефелин $Na_2O•Al_2O_3•2SiO_2$. В природе алюмосиликаты встречаются по отдельности и в смеси. Так, горная порода – гранит представляет собой смесь кристаллов полевых шпатов, слюды и кварца. Чистый каолин – это белая глина, а каолин с примесью соединений железа – обычная глина.

Кремний состоит из трёх стабильных изотопов ^{28}Si, ^{29}Si и ^{30}Si с соответствующими концентрациями 92,27 %, 4,68 % и 3,05 %.

Кремний получают несколькими способами. Чаще всего используют метод восстановления четырёххлористого кремния $SiCl_4$ парами цинка или водорода в соответствии с реакцией $SiCl_4 + 2Zn \rightarrow Si + 2ZnCl_2$, которая проводится при 950 °С.

Слитки в виде стержней большого диаметра (100 мм) используют для мерных загрузок в тигли при выращивании монокристаллического кремния по методу Чохральского. Стержни диаметром до 40 мм применяют в качестве заготовок для бестигельной зонной плавки.

Полученный поликристаллический кремний содержит 1 – 5 % примесей, поэтому он не пригоден для использования в полупроводниковом производстве и требует дополнительной очистки.

В технологическом отношении кремний является достаточно сложным материалом, так как он имеет высокую температуру плавления 1 414 °С и в расплавленном состоянии химически активен (вступает в реакцию со всеми материалами, из которых изготавливают тигли). В связи с этим очистку кремния ведут зонной плавкой в вакууме без применения тиглей.

Суть метода заключается в том, что большинство содержащихся в кремнии примесей (за исключением бора) лучше растворяется в его жидком состоянии, чем в твердом. Поэтому при медленном остывании расплавленного кремния примеси в основном остаются в расплаве. Если плавить отдельную зону кремниевого слитка и передвигать её вдоль слитка, то примеси вместе с расплавленной зоной будут перемещаться в его конец. Повторяя эту операцию несколько раз, получают поликристаллический кремний с заданной степенью очистки и удельной проводимостью, близкой к собственной.

Слиток кремния, содержащий избыточное количество примесей, закрепляют вертикально в держателях, установленных в верхней и нижней частях кварцевой трубы. С помощью высокочастотного индуктора создают расплавленную зону, нагревая нижнюю часть слитка. При медленном перемещении индуктора вдоль слитка снизу вверх происходит перевод расплавленной зоны, которая постепенно насыщается примесями. Они концентрируются в верхней части слитка и составляют его наиболее загрязненную область. Ее обрезают и отправляют на переплавку. После 15 – 20 проходов получают кремний с концентрацией примесей менее 10^{20} атомов на 1 м^3 и значением удельного электросопротивления, лежащим в интервале 20 – 30 Ом•м. Для очистки образцов от бора зонную плавку проводят в среде водорода, содержащей пары воды, что позволяет снизить концентрацию примесей и довести его удельное электрическое сопротивление до $1{,}6 \cdot 10^2$ Ом•м. Очищенный поликристаллический материал используют в качестве исходного сырья в производстве монокристаллического кремния и его эпитаксиальных слоев, а также для изготовления солнечных батарей. Кремний получают также методом термического разложения тетрайодида кремния SiI_4, силана SiH_4 и других кремнийсодержащих материалов.

Для производства объемного монокристаллического кремния используют бестигельную зонную плавку, вытягивание из расплава

и гарниссажную плавку. При бестигельной зонной плавке очищенный поликристаллический слиток диаметром 40 мм закрепляют в кварцевой трубе и создают начальную расплавленную зону, в которую помещают затравку, представляющую кусочек монокристаллического кремния. По мере подъема индуктора расплавленная зона, сплавляясь с затравкой, повторяет ее кристаллическую структуру. При кристаллизации формируются монокристаллические слитки кремния с удельным электрическим сопротивлением от 0,001 до 30 Ом•м. Их диаметр составляет до 100 мм, свойства ориентированны в направлениях осей [111] и [100].

Для производства монокристаллического кремния вытягиванием из расплава (метод Чохральского) очищенный и дегазированный поликристаллический образец расплавляют в тигле из особо чистого кварца в высоковакуумной печи. С помощью штока в расплав вводят монокристаллическую затравку, ориентированную в требуемом кристаллографическом направлении относительно поверхности расплава. После оплавления зародыш медленно поднимают, одновременно вращая. Это способствует перемешиванию расплава и выравниванию температуры в нём. Перемещаясь, затравка тянет столбик расплава, который удерживается силами поверхностного натяжения. Поднимаясь, столбик расплава остывает и кристаллизуется с ориентацией затравки. Таким образом, выращивают монокристаллические слитки, ориентированные в направлениях [111], [110]и [100], с удельным электрическим сопротивлением от $5 \cdot 10^{-5}$ до 0,5 Ом•м и диаметром до 150 мм.

При использовании гарниссажного способа Чохральского расплавленную зону создают электронно-лучевым нагреванием в глубоком вакууме. В итоге производят слитки с большой однородностью и малой концентрацией кислорода (менее $5 \cdot 10^{11}$ атомов на 1 $м^3$). Однако такой кремний имеет большую плотность дислокаций [$(3 – 5) \cdot 10^8$ $м^{-2}$].

Применение монокристаллического кремния в полупроводниковом производстве сопровождается его большими потерями. С целью их уменьшения в качестве полупроводникового материала употребляют кремний в виде тонких слоев, осажденных на объемные монокристаллические подложки. Они сохраняют кристаллографическую ориентацию подложки, их называют эпитаксиальными.

В качестве подложек используют монокристаллы кремния, сапфира, корунда и др.

Эпитаксиальные слои монокристаллического кремния получают в результате реакции восстановления тетрахлорида кремния водородом в соответствии с реакцией $SiCl_4 + 2H_2 \rightarrow 4HC1 + Si$, которая протекает в прямом направлении при 1 100 – 1 200 °С.

Данные слои применяют в массовом производстве полупроводниковых приборов, которые изготавливают методами планарной технологии.

В полупроводниковом производстве чистый монокристаллический кремний используют редко. Чаще всего применяют кремний с примесной электропроводностью. Для этого в него добавляют строго контролируемое количество необходимой примеси.

Нейтральные примеси не меняют тип электропроводности полупроводникового материала и количество носителей заряда в нем. К ним относят водород, азот, инертные газы, а также германий, олово и свинец. Основными донорными добавками являются фосфор, мышьяк, сурьма и висмут. В качестве акцепторных модификаторов используют бор и алюминий.

Элементы I, II, VI, VII групп создают в запретной зоне кремния глубокие энергетические уровни и могут быть донорами и акцепторами. В качестве таких примесей чаще всего выступают золото и цинк. При легировании золотом в кремнии образуются дополнительные центры рекомбинации носителей заряда, что уменьшает время жизни неравновесных носителей заряда. Легирование кремния производят в процессе получения объёмных монокристаллов и эпитаксиальных плёнок.

При бестигельной зонной плавке легирующая примесь поступает из водорода, который подаётся в кварцевую трубку вместе с её летучими парами. Кремний n–типа получают из треххлористых фосфора PCl_3 или мышьяка $AsCl_3$ или пятихлористой сурьмы $SbCl_5$. Для производства кремния p–типа чаще всего применяют трехбромистый бор BBr_3. При использовании твердой легирующей примеси (например, алюминия) ее сплавляют с одним концом слитка кремния и распределяют по всему объему перемещением расплавленной зоны.

В методе Чохральского, используемом для выращивания монокристаллов, расчетное количество необходимой примеси вводят непосредственно в расплав, и по мере вытягивания монокристалла происходит его легирование. Модифицирование эпитаксиальных слоев осуществляют из газовой фазы одновременно с их выращиванием. Легирующие примеси внедряют также методами диффузии.

Монокристаллический кремний маркируют в зависимости от метода получения. При этом указываются группа, подгруппа, дополнительный параметр качества, тип электропроводности, вид легирующей примеси, номинал удельного электрического сопротивления, диффузионная длина неосновных носителей заряда, диаметр слитка.

Кремний может существовать в двух аллотропных модификациях. Кристаллический кремний представляет собой темно-серое твердое и хрупкое вещество с металлическим блеском. Он кристаллизуется в сложной кубической пространственной решетке типа алмаза (см. рис. 4.26), в которой ядра расположены на одинаковом расстоянии друг от друга (а = 0,542 нм). Гексагональная (графитопободная) форма кремния неустойчива.

Масса кремния равна 28,08. Число атомов кремния в единице объема составляет $5 \cdot 10^{28}$ на 1 $м^3$. Ширина запрещенной зоны при 20 °С равна 1,12 эВ. Это позволяет создавать кремниевые полупроводниковые приборы с относительно высокой рабочей температурой (до 125 °С). Верхний температурный предел эксплуатации кремниевых приборов достигает 200 °С. Концентрация собственных носителей зарядов при 20 – 25 °С равна $3 \cdot 10^{16}$ $м^{-3}$. Удельное электрическое сопротивление кремния с собственной электропроводностью составляет $2{,}3 \cdot 10^3$ Ом•м, оно резко уменьшается при увеличении концентрации примесей. При низких температурах и высоких давлениях (Т < 6,7 К, Р > 12 ГПа) кремний переходит в сверхпроводящее состояние. Подвижность носителей заряда в слаболегированном кремнии для электронов составляет 0,145 $м^2/(В \cdot с)$ и для дырок 0,045 $м^2/(В \cdot с)$. Сравнительно невысокая подвижность носителей заряда практически не отражается на параметрах микросхем, так как их частотные свойства определяются в основном такими технологическими параметрами, как размеры и форма p-n–переходов, вид легирующих примесей, дефекты кристаллической структуры и т.д. Плотность твердого кремния при нормальных условиях достигает 2,32 $г/см^3$, а жидкого равна 2,53 $г/см^3$. Температура плавления составляет 1 414 °С. При давлении 760 мм рт. ст. кремний кипит при 2 477 °С. Давление насыщенных паров зависит от температуры. При 1 225 °С оно равно 0,13 Па; 1 343 °С – 1,3 Па; 1 465 °С – 13 Па; 1 670 °С – 133 Па; 1 890 °С – $1{,}3 \cdot 10^3$ Па и 2 083 °С – $1{,}3 \cdot 10^4$ Па.

На внешней валентной оболочке кремния расположены четыре электрона. Кристаллический кремний при низкой и комнатной температурах химически инертен. С простыми гомоядерными веществами (кроме фтора) взаимодействует лишь при нагревании, проявляя восстановительные свойства. Так, он окисляется хлором при 400 °С, кислород действует на него в интервале 600 – 900 °С, с азотом реагирует лишь при 1 000 °С, а с углеродом – 2 000 °С, выше данного значения взаимодействует с водородом, образуя соответственные соединения.

Кремний хорошо растворим во многих расплавленных металлах, в воде не растворяется. Не реагирует со многими кислотами в любой концентрации, однако хорошо растворяется в смеси плавиковой и азотной кислот; менее интенсивно взаимодействует с азотной кислотой с небольшими добавками брома или перекиси водорода. Хорошо растворяется также в кипящих щелочах, процесс растворения ускоряют добавки перекиси водорода, еще более интенсивно кремний растворяется в расплавленных щелочах с выделением водорода.

Расплавленный кремний обладает высокой химической активностью, что создает проблемы при выборе материалов для изготовления тиглей, так как наиболее чистые материалы кварц и графит при высоких температурах взаимодействуют с ним.

Кремний непрозрачен для видимого света, но для инфракрасных лучей с длиной волны более 1,2 мкм чистый кремний становится прозрачным. Присутствие примесей увеличивает коэффициент поглощения электромагнитного излучения.

Кремний применяют для производства диодов, транзисторов, тиристоров, стабилитронов, фотодиодов, датчиков Холла, тензометров, фотоприемников, солнечных батарей, а также интегральных схем – основы микроэлектронных и микропроцессорных устройств. Однако отсутствие прямых оптических переходов в кремнии и германии исключает возможность изготовления на их основе светодиодов и оптических квантовых генераторов.

Германий – элемент IV периода, порядковый номер 32, химический знак – Ge. В 1870 году существование Ge и его основные свойства были предсказаны Д.И. Менделеевым в описании элемента эка-силиция. Это предположение подтвердил в 1886 г. немецкий химик К. Винклер, обнаружив его в минеральном сырье и назвав германием в честь своей родины. В земной коре содержание Ge невелико и составляет всего лишь $7 \cdot 10^{-4}$ %. При этом он является рассеянным элементом и в виде рудных месторождений почти не встречается. Единственная руда германид содержит меди, железа и цинка гораздо больше, чем самого германия. В ничтожных количествах (0,01 – 0,5 %) он встречается в цинковых рудах, угольной пыли, золе, саже и морской воде, разбросан в силикатах, сульфидных минералах, а также в сульфасолях. В свинцовоцинковых рудах его концентрация составляет примерно 10 г/т, а в йодноколчеданных – от 1 до 10 г/т. В редко встречающихся минералах германий может присутствовать в значительных количествах, например аргиродит содержит его от 5 до 7 %, а реньерит до 7 %. Большое количество Ge (до 100 г/т) присутствует в бурых сортах угля.

В настоящее время одним из основных источников производства германия является бурый каменный уголь, из которого его извлекают в результате сложного технологического процесса как отход продуктов полного горения. Технологический процесс производства монокристаллического Ge состоит из основных последовательных операций. Получение тетрахлорида германия и его очистка (процесс хлорирования и солянокислотная обработка исходного сырья); гидролиз $GeCl_4$ с образованием порошкообразного диоксида германия белого цвета; восстановление его (в среде водорода при 650 – 700 °С) до элементарного поликристаллического Ge в виде порошка серой окраски. Германий подобного вида также производят непосредственно разложением его тетрахлорида в атмосфере паров цинка при высокой температуре. Далее сформировавшийся продукт плавлением переводят в слитки и на последней стадии проводят их очистку зонной плавкой.

Содержание примесей в таком поликристаллическом материале велико, поэтому он не пригоден для непосредственного применения в производстве полупроводниковой техники. Благодаря достаточно низкой температуре плавления и возможности использовать графитовые тигли технология его очистки проще, чем у кремния, а качество выше. Поликристаллический германий служит сырьём для производства монокристаллического, а также для получения его сплавов с Si и для изготовления оптических деталей (удельное электрическое сопротивление поликристаллического германия при 20 °С равно 0,05 Ом•м). Монокристаллы Ge производят выращиванием из расплавленного поликристаллического материала методом зонной плавки и вытягиванием из расплава. Использование монокристаллических слитков в технологии изготовления полупроводниковых приборов и интегральных микросхем связано с большими потерями германия при механической обработке (резке слитков на пластины, их шлифовке и полировке). Поэтому широко применяют эпитаксиальные (ориентированный рост одного кристалла на поверхности другого) плёнки Ge, которые получают осаждением его монокристаллов на подложки из различных материалов (кремний, кварц, сапфир). Для нанесения эпитаксиальных слоёв используют галогениды германия, а именно тетрахлорид, представляющий собой прозрачную легкоподвижную жидкость, или тетраиодит, являющийся твёрдым веществом жёлтого цвета. Формирование такой плёнки происходит в результате реакции диспропорционирования (самоокисления – самовосстановления) $2GeI_2 \leftrightarrow GeI_4 + Ge$, которая ниже 400 °С протекает преимущественно слева направо, а при более высоких температурах в обратном направлении.

Для производства полупроводниковых приборов используют германий электронного и дырочного типов с определенным удельным электрическим сопротивлением. Тип проводимости Ge определяется количеством введенных в него примесей. Легирующие добавки вносят в определенных количествах в рабочий объём расплавленного поликристаллического германия перед выращиванием монокристаллов. К нейтральным примесям относят инертные газы, азот, кремний, олово и свинец. Основными акцепторами являются р-элементы III группы: алюминий, галлий, индий и таллий. Донорные уровни в германии создают р-элементы V группы: фосфор, мышьяк, сурьма, висмут, а также металл I группы – литий.

Монокристаллический германий различных марок, легированный сурьмой, мышьяком, галлием и золотом, обладает удельным электрическим сопротивлением от 0,0004 до 45 Ом•м.

Глубокие энергетические уровни в запретной зоне Ge образуют многие элементы I, II, VI, VII и VIII групп. Однако их растворимость, как правило, значительно меньше таковой акцепторов и доноров.

Простое гомоядерное вещество германий – твёрдый, хрупкий материал серебристо-белого цвета с желтоватым оттенком, внешне похож на металл, т.е. обладает металлическим блеском, кристаллизуется в кубической решетке типа алмаза с постоянной 0,566 нм. Масса Ge равна 72,59, число атомов в единице объёма составляет $4{,}45 \cdot 10^{28}$ м$^{-3}$, ширина запрещённой зоны при 20 – 25 °С равна 0,75 эВ, а при 300 К – 0,67 эВ. Следовательно, рабочая температура полупроводниковых приборов на основе германия ниже, чем у кремниевых, и не превышает 80 °С. Концентрация собственных носителей заряда составляет $2{,}5 \cdot 10^{19}$ м$^{-3}$. Собственное удельное электрическое сопротивление равно 0,68 Ом•м. Электропроводность Ge зависит от температуры. При низких значения ($T < 5{,}4$ К) и высоких давлениях ($P > 11$ ГПа) он переходит в сверхпроводящее состояние. Подвижность носителей заряда в слаболегированном германии при комнатной температуре сравнительно высока и достигает 0,39 м^2/(В•с) для электронов и 0,13 м^2/(В•с) для дырок, плотность при комнатной температуре равна 5,35 г/см^3, температура плавления составляет 937 °С. В процессе плавления плотность скачкообразно увеличивается примерно на 4,7 %, т.е. до 5,57 г/см^3, что связано с изменением межъядерного расстояния при переходе германия из твёрдого состояния в жидкое. При 10^3 Па (760 мм рт. ст.) температура кипения Ge равна 2 700 °С. Давление насыщенных паров

германия при 100 °С составляет 0,13 Па (10^{-3} мм рт. ст.); 1 200 °С – 1,3 Па (10^{-2} мм рт. ст.); 1 400 °С – 13 Па (10^{-1} мм рт. ст.) и 1 600 °С – 133 Па (1,0 мм рт. ст.).

В ряду напряжений Ge расположен после водорода. С различными материалами он реагирует по-разному. На воздухе в кристаллическом состоянии он устойчив до 600 °С, выше данного предела окисляется кислородом до диоксида GeO_2;с водой германий не взаимодействует; с повышением температуры он реагирует с большинством неметаллов. При 1 000 – 1 100 °С на расплавленный германий действует водород с образованием летучих соединений типа GeH_4, GeH_6 и др. С хлором порошок элементарного вещества взаимодействует при комнатной температуре, а гранулированный – при 180 °С; при слабом нагревании он окисляется бромом; при высоких температурах, когда начинается диссоциация сероводорода, Ge активно реагирует с серой с образованием моносульфида. Германий не взаимодействует с углеродом даже при очень высоких температурах, при 937 °С растворимость последнего в Ge составляет всего лишь примерно 10^8 $см^{-3}$. Даже при нагревании до 1 500 °С германий не реагирует с кварцем. В соляной (HCl), азотной (HNO_3) и в холодной серной (H_2SO_4) кислотах Ge не растворяется; активно взаимодействует при комнатной температуре с царской водкой (смесь соляной и азотной кислот – $3HCl + HNO_3$), перекисью водорода H_2O_2, различными смесями кислот. С растворами кипящих щелочей – гидроксидами калия КОН и натрия NaOH германий хорошо реагирует, а в холодных малорастворим; добавление в растворы щелочей перекиси водорода повышает его реакционную способность; с расплавленными щелочами он взаимодействует с образованием растворимых в воде германитов, например, Na_2GeO_3. Расплавленные углекислый Na_2CO_3 и азотнокислый натрий $NaNO_3$ окисляют германий. Реакции протекают с выделением соответствующих газов – CO_2 и NO_2; сероводород при температуре ниже 200 °С не действует на Ge. Он реагирует с сернистым газом SO_2 при 500 °С с образованием двуокиси и дисульфида германия.

Для видимого света Ge не прозрачен, для инфракрасных лучей относительно прозрачен при длине волны более 1,8 мкм.

Монокристаллический германий для полупроводниковых приборов и эпитаксиальных структур выпускается в виде слитков (d = 25 – 35 мм). Маркировка Ge ГЭС–3 имеет следующую расшифровку: Г – германий;

Д или Э – тип проводимости (дырочный, электронный); третья буква обозначает легирующую примесь (С – сурьма, З – золото, Г – галлий); цифра, стоящая после букв, указывает удельное электрическое сопротивление.

До 1970-х годов германий был основным полупроводниковым материалом электронной промышленности и широко применялся в производстве транзисторов и диодов. Впоследствии Ge был полностью вытеснен кремнием. Германиевые приборы обладают характеристиками, отличными от кремниевых, ввиду меньшего напряжения отпирания pn-перехода в Ge – 0,35 – 0,4 В против – 0,6 – 0,7 В у кремниевых. Кроме того, обратные токи у германиевых приборов на несколько порядков больше таковых у кремниевых – скажем, в одинаковых условиях кремниевый диод будет иметь обратный ток 10 пА, а германиевый – 100 нА, что в 10 000 раз больше. Приборы из Ge обладают значительно повышенным шумом и низкой температурой разрушения pn-переходов. По ГОСТу 10862–64 (1964 г.) и более поздним стандартам германиевые полупроводниковые приборы имеют обозначение, начинающиеся с буквы Г или цифры 1, например: ГТ313, 1Т308 – высокочастотные маломощные транзисторы, ГД507 – импульсный диод. До того транзисторы имели индексы, начинающиеся с букв С, Т или П (МП), а диоды – Д, и определить материал прибора по индексу было сложнее. Диоды и транзисторы с индексами меньше 100, были германиевыми, от 100 до 199, – кремниевыми. Далее индексы зависели от частоты и мощности, причём, у транзисторов и диодов правила отличались.

Фосфор – элемент III периода, порядковый номер 15, химический знак – P. В земной коре он содержится в основном в виде фосфатов(V). Наиболее распространены минералы фосфорит $Ca_3(PO_4)_2$, гидроксоапатит $Ca_5(PO_4)_3(OH)$, фторапатит $Ca_5(PO_4)_3F$. Фосфор входит в состав живых организмов. Гидроксоапатит составляет минеральную часть костей, фторапатит – зубов, а сложные органические производные находятся в составе клеток мозга и нервов. Общая концентрация P в земной коре равна 0,05 мол. % (0,08 масс. %). Он имеет только один природный изотоп ^{31}P. Получены его искусственные радиоактивные нуклиды.

Для фосфора существуют биядерные P_2, тетраядерные P_4 и полиядерные $P_{2\infty}$ молекулы. В виде P_2, построенных аналогично N_2, существует лишь выше 1 000 °С. В жидком и растворенном состоянии, а также в парах ниже 1 000 °С устойчивы четырехатомные молекулы P_4, имеющие форму тетраэдра. Фосфор в зависимости от температуры окружающей среды может существовать в трёх аллотропных модификациях: белый, красный и чёрный.

В промышленности Р получают из фосфата кальция $Ca_3(PO_4)_2$, который выделяют из фосфоритов и фторапатитов. Фосфат кальция восстанавливают углём при 1 500 °С. Данный процесс эндотермичен, но сопровождается увеличением энтропии. В качестве восстановителя используют кокс. Для связывания соединений кальция в реакционную систему добавляют кварцевый песок (SiO_2). Процесс проводят в электрических печах. Продуктом реакции является белый фосфор. Однако он получается загрязненным большим количеством примесей и имеет жёлтый цвет. Из-за этого его называют жёлтым. Он является техническим Р. При конденсации выделяющихся паров образуется белый фосфор, который длительным нагреванием при 280 – 340 °С переводят в красный.

Модификация белого Р (плотность равна 1,8 г/см^3) имеет молекулярную кристаллическую решетку, в узлах которой находятся молекулы P_4. Белый фосфор это мягкое бесцветное воскообразное вещество. Он легкоплавок ($T_{пл}$ равна 44,1 °С, $T_{кип.}$ составляет 275 °С), летуч, растворяется в сероуглероде и в ряде органических растворителей, чрезвычайно ядовит.

При нормальных условиях наиболее устойчив чёрный фосфор. Однако из-за высокой энергии активации переход других модификаций в данную при обычных условиях не происходит. Его можно получить из белого при 200 °С и $1{,}2 \cdot 10^{10}$ Па. Чёрный Р имеет атомно-слоистую решетку (рис. 5.1) с характерным пирамидальным расположением связей (расстояние между соседними ядрами равно 0,218 нм, а между слоями 0,368 нм, ∠PPP составляет 99 °).

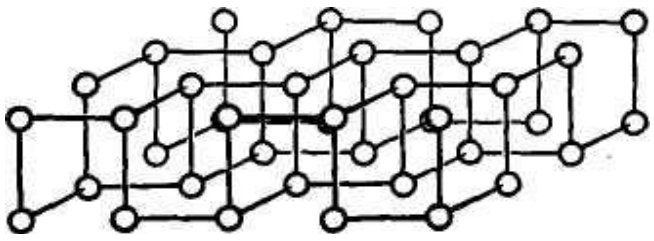


Рис. 5.1. Структура чёрного фосфора

По внешнему виду чёрный фосфор (пл. 2,7 г/см^3) похож на графит, но является полупроводником (ΔE = 0,133 эВ).

Красный и особенно чёрный Р химически намного устойчивее белого. Белый фосфор на воздухе самовоспламеняется при 50 °С, красный – выше 250 °С, а чёрный устойчив до 400 °С. В отличие от белого

высоко-полимерные модификации не ядовиты. Вследствие значительной химической активности белый Р хранят под водой и по возможности в темноте. Фосфор проявляет восстановительные и окислительные свойства. Он легко окисляется кислородом, галогенами, серой и др. При недостатке окислителя обычно образуются соединения фосфора(III) (P_2O_3, $PHal_3$, P_2S_3), при избытке – P(V) (P_2O_5, $PHal_5$, P_2S_5). Окислительная активность Р проявляется при взаимодействии с металлами. При нагревании в воде и в особенности в щелочных растворах он диспропорционирует.

Мышьяк As, *сурьма* Sb и *висмут* Bi – это полные электронные аналоги с конфигурацией s^2p^3, соответственно элементы IV, V и VI периодов с порядковыми номерами 33, 51 и 83. Содержание их в земной коре сравнительно невелико, массовые доли составляют $5 \cdot 10^{-4}$, $4 \cdot 10^{-5}$ и $2 \cdot 10^{-5}$ % соответственно. Они обычно встречаются в виде сульфидных минералов: As_2S_3 – аурипигмент, As_4S_4 – реальгар, Sb_2S_3 – сурьмяный блеск (антимонит), Bi_2S_3 – висмутовый блеск (висмутин), а также FeAsS – мышьяковый колчедан (арсенопирит).

В ряду As – Sb – Bi отчетливо наблюдается усиление металлических признаков простых веществ. В частности, устойчивость неметаллических модификаций падает, а металлических возрастает. Мышьяк, как и фосфор, имеет несколько аллотропных видоизменений. При быстром охлаждении пара (состоящего из молекул As_4) образуется неметаллическая модификация –жёлтый мышьяк (пл. 2,0 г/см^3), изоморфная белому Р и подобно ему растворимая в сероуглероде. Она менее устойчива и при действии света или слабом нагревании легко переходит в металлическую – серый мышьяк.

Неметаллическая модификация сурьмы (жёлтая) ещё менее устойчива, чем подобная у мышьяка. Для висмута же неметаллических форм неизвестно вообще.

Устойчивые в обычных условиях серые модификации мышьяка, сурьмы и висмута имеют металлический вид. Так, мышьяк – это серебристо–серое кристаллическое вещество с металлическим блеском, сурьма – серебристо-белый металл, а висмут – серебристый металл с красноватым оттенком. Все они электропроводны, но хрупки. Они изоморфны друг другу, имеют слоистую структуру (рис. 5.2). Каждый из ядер пирамидально связан с тремя соседними по слою и имеет трёх ближайших соседей в другом. Благодаря близости параметров кристаллических решёток для сурьмы характерно формирование твёрдых растворов с мышьяком и висмутом, но последние друг с другом их не образуют.

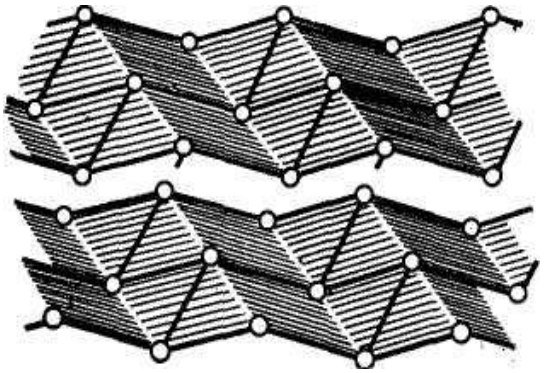


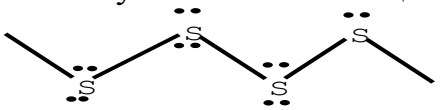
Рис. 5.2. Слоистая структура мышьяка, сурьмы и висмута

В обычных условиях металлические модификации устойчивы по отношению к воздуху и воде. Мышьяк взаимодействует с кислородом, галогенами, серой и др. неметаллами в основном при нагревании. В ряду напряжений они располагаются после водорода, поэтому кислоты неокислители на них не действует. Однако при контакте с концентрированной азотной кислотой мышьяк переходит в мышьяковую кислоту H_3AsO_4. В реакции с азотной кислотой сурьма окисляется до кислоты, что более характерно для неметаллов. Висмут – более типичный металл, чем сурьма. Он окисляется разбавленной азотной кислотой до солей висмута(III), в концентрированной пассивирует. Фосфор, мышьяк, сурьма и висмут находят широкое применение в полупроводниковой электронике, с одной стороны, в качестве донорных примесей в кремнии и германии, а с другой – как основные компоненты различных полупроводниковых соединений типа $A^{III}B^{V}$ и ряда других.

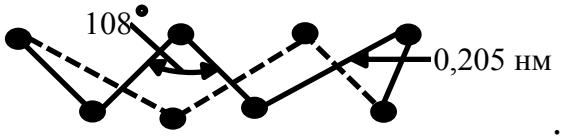
В главную подгруппу VI группы Периодической системы Д.И. Менделеева входят кислород, сера, селен, теллур и полоний Po. Они имеют общее название халькогены. Полупроводниковыми материалами из них являются сера, селен и теллур. Химические связи в них реализуются за счет p^2-орбиталей, $Z_k = 2$. Кристаллы этих неметаллов состоят из спиральных цепочек или колец, в которых каждое ядро имеет ковалентные связи с ядрами той же цепочки. Между собой цепочки удерживаются силами Ван-дер-Ваальса. Связи в них гораздо слабее, чем для p-элементов IV и V групп. По мере возрастания атомного номера энергии связи в кристаллах уменьшаются, снижается ширина запрещённой зоны и увеличивается доля металлической составляющей.

Сера имеет порядковый номер 16, относительную массу 32,06, химический знак – S. Неметалл достаточно широко распространен в природе: его массовая доля в земной коре составляет 0,05 %.

Она встречается в природе в виде простого вещества (самородная сера) и входит в состав многих минералов, в основном – сульфидов и сульфатов. Из них наиболее распространенные: пирит FeS_2, халькопирит $FeCuS_2$, киноварь HgS, мирабилит $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Органические соединения S присутствуют в нефти. В природе она встречается в виде четырех изотопов ^{32}S, ^{33}S, ^{34}S и ^{36}S.

Неметалл имеет несколько аллотропных модификаций. Наиболее устойчивы α- и β-сера. Это кристаллические вещества, которые различаются формой кристаллов и некоторыми физическими свойствами. Так, α-S с ромбической решёткой имеет лимонно-жёлтую окраску, температура её плавления равна 112,8 °С, плотность составляет 2,07 г/см^3. Моноклинную решётку имеет β-форма, она окрашена в тёмно-жёлтый цвет, её температура плавления равна 119,3°С, плотность составляет 1,96 г/см^3. Сера обладает способностью образовывать устойчивые гомоцепи (d_{SS} = 2,05 нм) зигзагообразной конфигурации  .

Кристаллы α- и β-серы построены из молекул S_8, создающих корону



.

При быстром охлаждении расплавленной S образуется неустойчивая пластическая сера, которая состоит из нерегулярно расположенных зигзагообразных цепочек S_x (число x равно нескольким тысячам). Существуют ещё малоустойчивые модификации, построенные из молекул S_6, S_4 и S_2. Аллотропное видоизменение S_6 имеет оранжево-красный цвет, а S_2 – пурпурный. Температура кипения серы равна 444,6 °С. Молекулярная S_2 парамагнитна и построена аналогично кислороду. Все остальные её молекулы диамагнитны.

Серу получают главным образом выплавкой из самородной непосредственно в местах её залегания под землёй. Перед этим сырьё очищают от примесей (песка, глины и др.). Для этого его расплавляют перегретым водяным паром, в результате жидкая сера легко отделяется от твёрдых примесей. При затвердевании получается комовая S, дальнейшую очистку которой проводят перегонкой. Неметалл также получают термическим разложением пирита FeS_2 и последующей отгонкой от сульфидов железа.

Сера является достаточно активным веществом. Как типичный неметалл она взаимодействует с металлами при нагревании с образованием соответствующих сульфидов. Сера также реагирует практически со всеми неметаллами (кислородом, водородом, углеродом, галогенами и др.) при повышенной и высокой температурах. Она окисляется кислотами-окислителями, а именно концентрированными серной и азотной до оксида серы(IV) SO_2. Сера практически нерастворима в холодной воде, но хорошо растворяется в сероуглероде CS_2. При нагревании реагирует с кипящими растворами щелочей. При этом происходит реакция диспропорционирования.

Основная масса S и природных сульфидов идёт на производство серной кислоты H_2SO_4. Сера используется и в других отраслях химической промышленности: для получения сульфитов Na_2SO_3, $Ca(HSO_3)_2$ и др. Она применяется в производстве красителей, резины, пороха, спичек, лекарств, в сельском хозяйстве. Её соединения с d-металлами, называемые сульфидами, обладают полупроводниковыми свойствами и используются в производстве полупроводниковых приборов.

Селен – p–элемент IV периода, порядковый номер 34, химический знак – Se. Селен элемент, ставший одним их первых полупроводниковым материалом. Широко распространен в земной коре, но в малых концентрациях. Его содержание составляет $6 \cdot 10^{-5}$ % (по массе) и примерно равно количеству сурьмы, кадмия и серебра вместе взятых. Собственных руд промышленного типа селен не образует, поэтому его относят к числу редких рассеянных элементов. Чаще всего он сопутствует самородной сере и в виде селенидов присутствует в сульфидных рудах тяжелых цветных металлов. Природный селен состоит из шести устойчивых изотопов. Получены также его радиоактивные нуклиды.

Основными источниками его производства в основном служат анодные шлаки медных и никелевых электролитных производств. В зависимости от способа получения, а также режима проведения процесса (температуры, давления, скорости охлаждения расплава и т.д.) селен может существовать в стеклообразной, аморфной, моноклинной и гексагональной аллотропических формах. Свойства этих модификаций сильно отличаются друг от друга. При быстром охлаждении жидкого Se получается красно-коричневая стекловидная модификация. Она образована неупорядоченно расположенными молекулами Se_∞ разной длины. Кристаллические разновидности красного селена состоят из циклических молекул Se_8.

Стеклообразный Se производят в виде пластинок, дробинок или тонких плёнок. Если расплав быстро остужают от температуры выше точки плавления, выливая его на охлаждаемую водой металлическую пластину или в холодную воду, то получают селен в виде пластинок или мелких дробинок. Тонкие плёнки формируются при конденсации паров селена в вакууме. Они имеют плотность примерно равную 4,3 г/см^3 и чёрный цвет.

Аморфная модификация имеет различную окраску, которая зависит от степени дисперсности коллоидных частиц. Так восстановлением растворов селенидов при 65 – 69 °С получают аморфный селен красного цвета с плотностью 4,45 г/см^3. При обработке тонко измельченного Se сероуглеродом в процессе медленного испарения выпадают его кристаллы моноклинной структуры с плотностью около 4,5 г/см^3. При нагревании до 180 – 200 °С, близкой к температуре плавления, все аллотропические формы превращаются в гексагональную кристаллическую модификацию, являющуюся наиболее устойчивой. Её еще называют серым или γ-селеном. Это самая устойчивая аллотропия Se, являющегося типичным полупроводниковым материалом с дырочным типом проводимости. Структура его имеет вид зигзагообразных винтовых цепей Se_∞ (рис. 5.3).

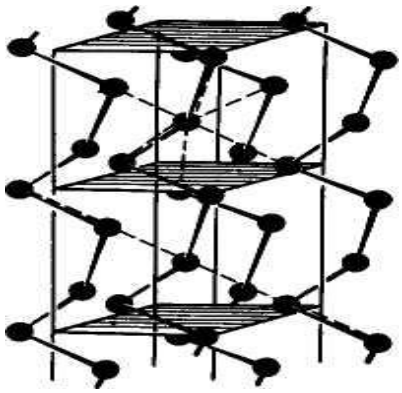


Рис. 5.3. Структура гексагонального селена

Плотность твёрдого серого селена 4,81 г/см^3, жидкого 4,06 г/см^3. В отличие от других полупроводниковых материалов он обладает аномальной температурной зависимостью концентрации свободных носителей заряда: с ростом температуры последняя уменьшается, а их подвижность при этом возрастает. При плавлении его объём увеличивается примерно на 15 %, ширина запрещённой зоны равна 1,8 эВ, подвижность дырок при комнатной температуре очень мала и составляет 1 см^2/(В•с).

Чистый селен по удельному электрическому сопротивлению близок к изоляторам (до 10^{12} Ом•см); электрическое сопротивление зависит от способа получения, характера структуры, типа и количества примесей; снижение удельного электрического сопротивления достигается введением акцепторной примеси – хлора, бора или йода. Температурный интервал работы селеновых выпрямителей от –60 до +75 °С. Концентрация неконтролируемых примесей селена, пригодного для изготовления выпрямителей, может составлять до $8•10^{-3}$ %. Кристаллохимические особенности серого Se приводят к значительной анизотропии его механических, электрических и тепловых свойств. Например, проводимость и подвижность носителей заряда селена в зависимости от направления относительно кристаллографических осей изменяется в 5 раз.

В полупроводниковом производстве используют технический Se, который получают сульфатным или содовым методом. Он содержит селена от 97,5 до 99 %; железа $2•10^{-2}$ %; меди и свинца $5•10^{-2}$ %; мышьяка 0,5 %; серы 0,05 %; теллура $5•10^{-2}$ %. Большое содержание примесей в техническом Se не позволяет применять его непосредственно для изготовления полупроводниковых приборов, и он служит исходным сырьём для производства чистых марок селена. Для предварительной очистки и отделения Se от теллура используют химические методы, а для окончательной – физические (вакуумная дистилляция, зонная плавка и др.).

Промышленность выпускает селен марок СЧ-1 и СЧ-2, содержащих соответственно 99,998 и 99,992 % Se с удельной электрической проводимостью 10^{-10} См/м. Их ректификацией производят особо чистый селен ОСЧ-А с концентрацией примесей до 10^{-5} – 10^{-6} %, который применяют в химическом синтезе полупроводниковых соединений. Монокристаллы селена синтезируют осаждением из паровой фазы или выращиванием из расплава.

Производство тонких плёнок осуществляют нанесением Se на металлические подложки (стальные или алюминиевые) вакуумным испарением. Полученные плёнки подвергают термообработке при 160 – 220 °С в течение 1,5 ч. Их толщина составляет от 50 до 100 мкм.

Масса селена равна 78,96; температура плавления и кипения соответственно составляют 220 и 685 °С; ширина запрещенной зоны достигает 1,8 эВ.

По химическим свойствам он близок к сере, но менее активен. В нормальных условиях не взаимодействует с кислородом воздуха, а при нагревании в зависимости от температуры сгорает с образованием ряда

соединений (SeO, SeO_2, SeO_3); на кристаллический селен вода не действует даже при 150 °С, а аморфный при 100 °С медленно окисляется до селеновой кислоты. При 200 °С реагирует с водородом с образованием селенистого водорода, а с галогенами – соединений типа $SeHal_4$. Соляная (HCl) и разбавленная серная кислоты (H_2SO_4) на Se не действуют; азотная кислота (HNO_3) окисляет его до диоксида; он растворяется в щелочах по реакции диспропорционирования с образованием соответствующих солей; взаимодействует с серой, азотом, фосфором и многими металлами.

Селен применяют для изготовления фоторезисторов и фото-элементов, так как спектральные характеристики селеновых фотоэлектрических приборов почти полностью совпадают с таковой глаза. Применение Se в качестве фильтров и защитных покрытий в приборах инфракрасного диапазона связано с тем, что он почти прозрачен в инфракрасном спектре.

Теллур – р-элемент V периода, его порядковый номер 52, химический знак – Te. Он также как селен является рассеянным элементом. Собственных минералов не имеет. Представляет собой сопутствующий компонент самородной серы. В сульфидных рудах встречается в виде теллуридов.

При медленном охлаждении расплавленного теллура в открытом тигле получают поликристаллические слитки. Из них вырезают несколько монокристаллов. Очистку Te от примесей производят многократной перегонкой.

Гомоядерное соединение теллур обладает следующими свойствами: ширина запрещенной зоны равна 0,35 эВ; температура плавления составляет 451 °С; температура кипения при атмосферном давлении равна 500 °С; давление паров при 500 °С составляет 67 Па; легко испаряется; удельное электрическое сопротивление чистого теллура при 20 – 25°С равно $29 \cdot 10^{-4}$ Ом•м; концентрация собственных носителей заряда составляет $9{,}3 \cdot 10^{21}$ $м^{-3}$; подвижность электронов равна 0,17 $м^2/(В \cdot с)$, дырок составляет 0,12 $м^2/(В \cdot с)$.

По химическим свойствам он еще более инертен, чем селен и обладает уже наиболее сильными восстановительными свойствами. Так теллур при взаимодействии с водой восстанавливает ее до водорода. Концентрированными азотной и серной кислотами он окисляется до теллуристой кислоты H_2TeO_3. Непосредственно с водородом Te не взаимодействует. С кислородом же реакциях протекает активно, теллур сгорает в нём в образованием оксида TeO_2.

Технический Te применяют в виде сплавов с висмутом, сурьмой и свинцом, которые используют для изготовления термоэлектрических генераторов.

Селен и теллур входят в качестве основных компонентов в многочисленные полупроводниковые соединения с элементами II- и V-групп. Кроме того, они используются в качестве донорных примесей в соединениях неметаллов III- и V-групп.

Йод – это p-элемент V периода с порядковым номером 53, химический знак I. Он является довольно распространенным на Земле элементом. Его содержание в земной коре достигает $3 \cdot 10^{-5}$ масс. %. Йод встречается в морской воде и нефтяных буровых водах, откуда его главным образом и добывают. Получают I_2 в промышленности при пропускании хлора через водные растворы иодидов. Природный йод состоит из одного изотопа ^{127}I. Получены также искусственные нуклиды. В обычных условиях он представляет собой чёрно-фиолетовые кристаллы с металлическим блеском и резким запахом. Йод является уже более тяжёлым веществом по сравнению с другими галогенами; его плотность равна 4,94 г/см^3. В отличие от остальных представителей данной подгруппы он имеет положительные температуры плавления и кипения, а именно 113,6 °C и 184,5 °C соответственно. Его молекула, как и других галогенов двухатомная I_2.

Йод сравнительно малорастворим в воде. Его раствор в воде называется йодной водой. В протекающей при этом реакции диспропорционирования йод проявляет меньшую окислительную способность, чем фтор, хлор и бром и то лишь при высокой температуре. Намного лучше он растворяется в органических растворителях (спирт, бензол, эфир, сероуглерод и др.). Этим пользуются для его извлечения из различных смесей. Йод является достаточно сильным окислителем, хотя и уступает по активности фтору, хлору и брому. Он также, как и его высшие аналоги, взаимодействует со многими металлами. Однако данные реакции уже протекают при нагревании. Его взаимодействие с водородом проходит лишь при очень высоких температурах, значительная часть образующегося йодистого водорода термически разлагается. При большом нагревании I_2 также реагирует с прочими неметаллами, например, фосфором, серой и другими с образованием соответствующих соединений. Неметалл окисляется концентрированной азотной кислотой до йодноватой кислоты HIO_3, растворяется в водных растворах щелочей и реагирует с ними лишь при высоких температурах.

Йод является легирующей донорной примесью в простых и сложных в полупроводниках, а также одним из основных компонентов полупроводниковых соединений с s-металлами. В виде спиртового раствора он применяется в медицине в качестве дезинфицирующего и антисептического средства. Йод входит в состав большого количества лекарственных средств, используется в различных синтезах и химическом анализе.

Бор – p–элемент III группы главной подгруппы II периода, порядковый номер 5, химический знак – B. В земной коре его содержание составляет $6 \cdot 10^{-4}$ мол. доли, %. Основными его минералами являются бораты: $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ – бура, $Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ – кернит, H_3BO_3 – сассолин. Он встречается в виде двух изотопов: ^{10}B (19,57 %) и ^{11}B (80,43 %).

Обычно бор получают методами металлотермии (чаще всего восстановлением магнием или натрием). При этом выделяется аморфный бор, который перекристаллизацией в расплавленных металлах можно перевести в кристаллическое состояние. Однако при данном способе образуется продукт, загрязненный большим количеством примесей. Чистый бор (99,5 % B) получается электролизом расплавленных фторборатов. Наиболее очищенный продукт производится при термическом разложении паров его бромида на раскаленной (1 000 – 1 200 °C) танталовой проволоке в присутствии водорода.

Бор существует в нескольких аллотропных видоизменениях. Ядра в них объединены в группировки B_{12}, имеющие форму икосаэдра – двадцатигранника (рис. 5.4). В кристалле икосаэдры располагаются относительно друг друга (рис. 5.5).

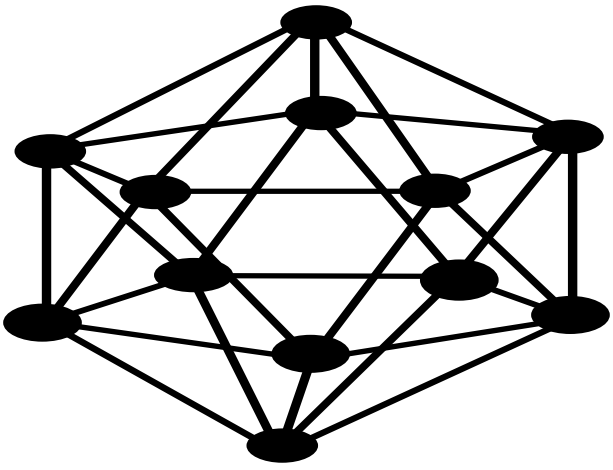


Рис. 5.4. Икосаэдрическая группировка B_{12}

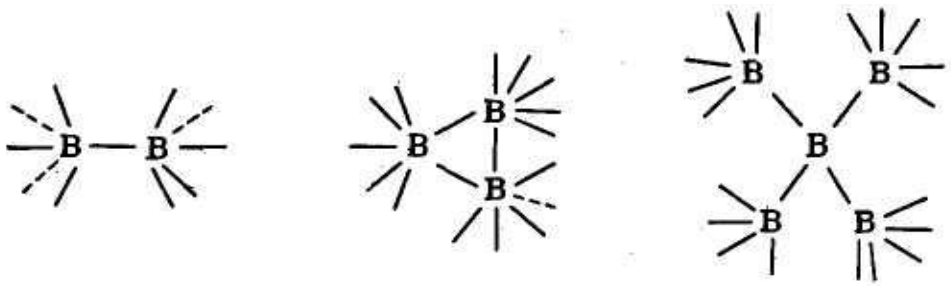


Рис. 5.5. Расположение икосаэдров в кристалле бора

Кристаллы бора чёрного цвета, тугоплавкие ($T_{пл}$ равна 2 300 °С, $T_{кип}$ около 2 550 °С), диамагнитны, обладают полупроводниковыми свойствами (ΔE = 1,55 эВ). При нормальных условиях он имеет электронную, а при нагревании и освещении – дырочную проводимость.

В обычных условиях бор (подобно кремнию) весьма инертен и непосредственно взаимодействует только со фтором; при 400 – 700 °С окисляется кислородом, а выше 1 200 °С – серой, хлором и даже азотом. С водородом он не реагирует. При сильном нагревании его восстановительная активность проявляется и в отношении таких устойчивых оксидов, как SiO_2, P_2O_5 и др. На бор действуют лишь горячие концентрированные азотная (HNO_3) и серная кислоты (H_2SO_4), а также царская водка (HNO_3 + 3HCl), переводя его в борную кислоту H_3BO_3. Щёлочи при отсутствии окислителей с ним не реагируют. При сплавлении с металлами он образует соответствующие бориды. Если бор раскалить докрасна, то он реагирует с парами воды с образованием борной кислоты. В обычных условиях вода на него не действует.

Бор находит применение в виде легирующей акцепторной примеси в простых полупроводниках и полупроводниковых соединениях, а также в качестве компонента соединений типа $A^{III}B^{V}$. Он является компонентом многих сплавов. Небольшие добавки бора позволяют получать коррозионно-стойкие, механически прочные и жаропрочные стали. Им насыщают поверхностный слой металлов и сплавов. При этом на поверхности образуются твёрдые и прочные бориды, в результате чего улучшаются механическая прочность и коррозионная стойкость металлов.

Изотоп ^{10}B обладает способностью захватывать нейтроны, поэтому бор входит в состав сплавов, при помощи которых регулируют скорости ядерных реакций.

5.1.2. Гетероядерные полупроводниковые материалы

Простые ПП не всегда отвечают требованиям современного производства полупроводниковых приборов. Для создания материалов с определенными параметрами и характеристиками широко используют гетероядерные неорганические и органические соединения, обладающие полупроводниковыми свойствами.

Единственным полупроводниковым материалом на основе гетероядерного соединения p-элементов IV-группы является *карбид кремния* SiC (карборунд). В природе он встречается крайне редко и в ограниченных концентрациях.

Получают его восстановлением двуокиси кремния (кварцевого песка) углеродом (кокс), а также при нагревании смеси кремния с углеродом (шихта). Процессы осуществляют в дуговых электрических печах при 2 000 °С и выше.

Химически чистый карбид кремния представляет собой бесцветное кристаллическое вещество. Он существует в двух модификациях: кубической (алмазоподобной) β-SiC и гексагональной α-SiC. Низкотемпературная кубическая модификация с плотностью 3,1 г/см^3 устойчива до 2 000 – 2 100 °С. Высокотемпературная гексагональная модификация с плотностью 3,2 г/см^3 образуется при высоких температурах и имеет большое число разновидностей, которые называют политипами. В полупроводниковом производстве получил применение лишь α-карбид кремния.

Кристаллы α–SiC получают сублимацией из газовой фазы в атмосфере инертного газа при 2 500 °С в графитовых тиглях. В результате образуются монокристаллы обоих типов электропроводности размером до 30 мм с остаточной концентрацией неконтролируемых примесей до 10^{22} м$^{-3}$. Его стехиометрический состав: 70 % кремния и 30 % углерода. Избыток кремния приводит к электронному типу проводимости, а углерода – к дырочному.

Донорными примесями для карбида кремния служат азот, фосфор, мышьяк, сурьма и висмут, являющиеся p–элементами V-группы. Они придают ему зеленую окраску. В качестве легирующих акцепторов выступают p-элементы III-ей (бор, алюминий, галлий и индий) и s-металлы II группы (кальций и магний), которые окрашивают его в чёрный цвет. Диффузию примесей ведут в закрытом объёме при 1 800 – 2 200 °С.

В промышленности выпускают карбид кремния двух разновидностей зелёный и чёрный. При производстве первого в шихту вводят до 6 % по массе поваренной соли NaCl и аморфный карбид кремния, содержащий

до 85 % SiC. Чёрный вид отличается от зелёного концентрацией SiC, большей хрупкостью и меньшей твёрдостью.

Как видно из соотношения степеней ковалентности, металличности и ионности, по типу химической связи данное вещество относится к ковалентным кристаллам, в которых ионная составляющая не превышает 10 % (табл. 5.2). Ширина запрещённой зоны составляет от 2,72 до 3,34 эВ. Собственная электропроводность наблюдается с 1 400 °С. Подвижность носителей зарядов низкая, для электронов не выше 0,1 $м^2/(В•с)$ и для дырок 0,02 $м^2/(В•с)$. Он относится к полупроводникам n-типа. Его полупроводниковые свойства сохраняются до 1 000 °С (тогда как у элементарного кремния они теряются уже выше 150 °С).

Карбид кремния обладает исключительно высокой прочностью (предел прочности при сжатии $\sigma_с$ составляет $2,5•10^9$ $Н/м^2$), по твёрдости он немного уступает алмазу (микротвердость достигает $3,4•10^{10}$ $Н/м^2$), тугоплавок ($Т_{пл}$ равна 2 830 °С), достаточно химически стоек. При комнатной температуре вступает в реакцию только с расплавленной ортофосфорной кислотой и смесью азотной и плавиковой кислот, а также с расплавленными щелочами в присутствии окислителей с образованием солей кремневой и угольной кислот. При 100 °С реагирует с хлором, выше 800 °С происходит его окисление кислородом воздуха, а более 1 300 °С реагирует с водяным паром с формированием диоксида кремния и метана.

Важнейшим и широко используемым свойством карбида кремния является его способность к люминесценции в видимой части спектра.

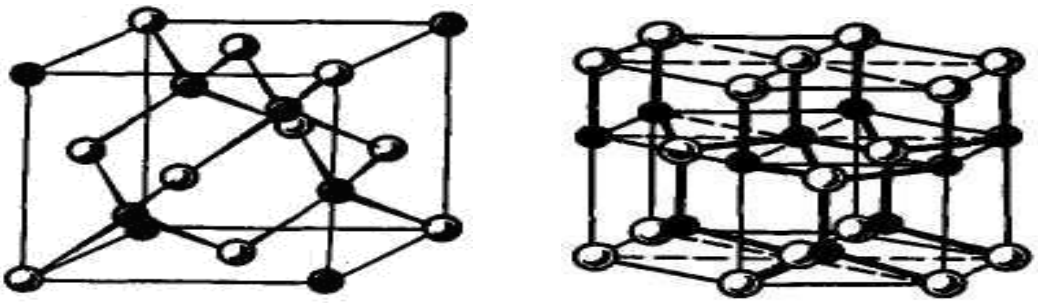
Благодаря высокой твёрдости его используют для механической обработки (абразив) различных материалов. В частности, из него обычно изготовляют круги точильных станков. Карбид кремния применяют также для серийного выпуска варисторов (нелинейных сопротивлений), световодов, выпрямительных и туннельных диодов. На его основе производят различные материалы, например, при обжиге карбида кремния с глинистой связкой получают тирит, а с ультрафарфоровой – лэтин. Из смеси порошка карбида кремния, элементарного кремния и углерода обжигом в атмосфере азота создают силит. Он характеризуется механической прочностью, химической стойкостью и хорошей электропроводностью. Его применяют для изготовления высокотемпературных нагревателей и электропечей.

Ещё одним полупроводниковым соединением на основе кремния является *нитрид* Si_3N_4. Получают его прямым взаимодействием гомоядерных соединений кремния и азота при высокой температуре 1 000 °С.

Он представляет собой твёрдый тугоплавкий белый кристаллический порошок ($T_{возг}$ ~ 1 900 °C). Ширина запрещённой зоны равна 3,9 эВ. По соотношению степеней ковалентности, металличности и ионности, данное вещество относится к ковалентным кристаллам. Однако ионная составляющая в нём уже превышает 15 % (табл. 5.2). Он очень устойчив к вахимическим воздействиям плавиковой кислоты, растворов едких щелочей и металлов. Нитрид кремния применяют в производстве коррозионностойких и тугоплавких сплавов, в качестве химически стойкого, огнеупорного материала и высокотемпературного полупроводника.

Большую группу сложных полупроводников составляют нитриды, фосфиды, стибиды и арсениды p-элементов III группы (бор, алюминий, индий и галлий) типа $A^{III}B^{V}$. Эти соединения изоэлектронны таким простым веществам, как кремний и германий. В большинстве из них элементы находятся в состоянии sp^3-гибридизации, т.е. в тетраэдрической координации друг относительно друга. Основные типы таких кристаллических структур получили своё название от соответствующих модификаций сульфида цинка ZnS цинковой обманки или сфалерита (кубическая) и вюрцита (гексагональная) (рис. 5.6). В узлах кристаллической решётки данных соединений поочерёдно расположены катионы A^{III} и анионы B^{V}. Межъядерное расстояние в кристаллах фосфида алюминия A1P (0,235 нм), арсенида галлия GaAs (0,243 нм) и стибида индия InSb (0,280 нм) практически равно таковым в изоэлектронных им кристаллах Si (0,235 нм), Ge (0,245 нм) и α-Sn (0,280 нм). Как в ряду простых веществ C – Si – Ge – Sn – Pb, в последовательности изоэлектронных им соединений нитрид бора BN – фосфид алюминия A1P – арсенид галлия GaAs – стибид индия InSb – висмутид таллия TlBi прочность ковалентной связи уменьшается, а возможность ее делокализации возрастает. Соответственно падают температура плавления и твердость, уменьшается ширина запрещенной зоны, а при переходе от InSb к висмутиду таллия TlBi (как и от Sn к Pb) изменяется и тип кристаллической решетки. Все это определяется изменением количественного соотношения компонент химической связи, ковалентности, металличности и ионности, в данных соединениях. В ряду BN – A1P – GaAs – InSb – TlBi наблюдается рост степени металличности $C_м$ и уменьшение степеней ковалентности $C_к$ и ионности $C_и$ соответственно BN; A1P; GaAs; InSb и TlBi (табл. 5.2). Об этом же свидетельствует внешний вид соединений: нитрид бора похож на алмаз, фосфид алюминия представляет собой желтовато-серую массу, арсенид галлия вещество тёмно-серого цвета со смолистым блеском;

стибид индия имеет вид светло-серого сплава с металлическим блеском; висмутид таллия является металлическим сплавом со структурой интерметаллида.



а б

Рис. 5.6. Кристаллическая структура с тетраэдрическими связями (GaAs, GaP и т. д.): *а* – сфалерит; *б* – вюрцит

Первым из этих соединений является *нитрид бора* BN. В соответствии с устойчивыми координационными числами бора 3 и 4 он может существовать в виде двух устойчивых модификаций. При взаимодействии простых веществ при температуре выше 1 200 °С образуется видоизменение с ядерно–слоистой гексагональной структурой типа графита (см. рис. 4.7). Гексагональные кольца в нитриде бора содержат чередующиеся ионы B и N (на расстоянии 0,145 нм с углами 120 °). Это соответствует sp^2-гибридизации валентных орбиталей бора и азота. Расстояние между слоями равно 0,334 нм, т.е. короче, чем в графите (0,340 нм.) Данное аллотропное видоизменение нитрида бора представляет собой вещество белого цвета, полупроводник (ширина запрещённой зоны составляет 3,6 – 4,6 эВ), легко расслаивается на чешуйки, огнеупорен ($T_{пл}$ ~ 3000 °С). Водой разлагается очень медленно при нагревании, разложение усиливается при действии разбавленных кислот.

В другой модификации нитрида бора (боразон или эльбор) бор и азот находятся в состоянии sp^3-гибридизации. Она имеет кристаллическую решетку типа алмаза (см. рис. 4.6) и образуется из гексагональной при высоком давлении порядка 6 – 8 ГПа и нагревании (1 800 °С). Данное превращение аналогично переходу графита в алмаз.

Кристаллы боразона окрашены в цвета от жёлтого до чёрного или бесцветны. Он очень твёрдый и в этом отношении почти не уступает алмазу (некоторые его образцы даже царапают последний). К тому же механически более прочен и термически высокостоек. Например, при нагревании в вакууме до 2 700 °С боразон совершенно не изменяется, –

а на воздухе до 2 000 °С лишь слегка окисляется его поверхность, тогда как алмаз сгорает уже при 900 °С. Боразон является диэлектриком. Указанные свойства определяют всё возрастающее значение эльбора для техники.

В состав нитрида бора входят 43,6 % бора и 56,2 % азота; суммарное содержание примесей (железа, кремния, меди, кальция, магния) не превышает 0,05 %. Он имеет монолитную столбчатую структуру, высокую плотность d – 2,24 г/см^3; устойчив к большинству химических соединений при комнатной температуре, а при 100 °С взаимодействует с расплавленными металлами и газами (кроме фтора); удельное электрическое сопротивление зависит от температуры.

Получают его методом химического пиролитического осаждения. Кроме порошков с высокой теплопроводностью используют в качестве тигельного материала, а также для изготовления высокотемпературных изоляторов и защитных покрытий.

Стибиды и арсениды всех p-элементов и d-металлов подгруппы цинка полупроводники.

В ряду однотипных нитридов, фосфидов, арсенидов, стибидов и висмутидов ширина запрещённой зоны уменьшается, что свидетельствует об увеличении доли нелокализованной связи, а именно металлической. Это наблюдается на примере соединений алюминия: AlN (3,8 эВ); AlP (3,0 эВ); AlAs (2,16 эВ), AlSb (1,6 эВ) и AlBi (табл. 5.2). Как видно, из представленных данных, ковалентными кристаллами являются лишь нитрид и фосфид алюминия. Однако все они, кроме висмутида алюминия обладают полупроводниковыми свойствами.

Нитрид алюминия. С азотом порошкообразный алюминий соединяется выше 800 °С, причём реакция сопровождается довольно значительным выделением тепла, т.е. уменьшением энтальпии ΔH или внутренней энергии системы ΔU, и значения параметров отрицательны (ΔH = –76 ккал/моль). Нитрид алюминия A1N представляет собой белый порошок, не изменяющийся при нагревании до 1 800 °С, а выше этой температуры начинающий распадаться на элементы. Под давлением азота в 4 атм A1N плавится при 2 200 °С. Получать его удобно нагреванием $(NH_4)_3A1F_6$ до 500 °С в токе аммиака. Интересно, что разогревание алюминия выше 1 750 °С в атмосфере N_2 с примесью CO приводит к образованию не белого, а голубого A1N. Присутствие следов кремния сообщает A1N способность к фосфоресценции. В техническом масштабе нитрид алюминия может быть получен накаливанием до 1 700 °С смеси окиси алюминия и угля в атмосфере азота. Кристаллы его обладают

высокой твёрдостью и довольно хорошей теплопроводностью, а по электрическим свойствам приближаются к полупроводникам.

Химическая стойкость нитрида алюминия сильно зависит от компактности образца. В виде рыхлого порошка он медленно разлагается даже водой. Кристаллический A1N практически не поддается действию кипящих сильных кислот и лишь медленно разлагается горячими растворами щелочей.

*Фосфид, арсенид и антимонид алюминия***.** Серый фосфид алюминия A1P может быть получен взаимодействием элементов около 500 °С. Образуется он с выделением тепла и сам по себе устойчив по крайней мере до 1 000 °С, но во влажном воздухе медленно разлагается на $A1(OH)_3$ и PH_3. С этим связано его использование в зернохранилищах для обеззараживания зерна. Фосфид алюминия обладает полупроводниковыми свойствами с шириной запрещённой зоны 2,5 эВ (табл. 5.2).

Полупроводником является и арсенид алюминия AlAs, ΔЕ у него равна 2,16 эВ. Его оранжевые кристаллы устойчивы в сухом воздухе, но водой постепенно разлагаются на $A1(OH)_3$ и AsH_3.

Практически важнее своих аналогов антимонид алюминия AlSb, так как он является полупроводником, близким по характеристикам к Si и Ge, но более дешёвым. Для него характерна, проводимость преимущественно р-типа с шириной запрещенной зоны 1,52 эВ. Образование этого соединения из элементов протекает с выделением тепла (23 ккал/моль). В сухом воздухе AlSb устойчив, но во влажном постепенно разрушается.

Жёлтый *нитрид галлия* GaN может быть получен взаимодействием Ga_2O_3 с аммиаком при 900 °С. Он обладает большой твёрдостью, очень устойчив по отношению к кислотам, но разлагается горячими щелочами. При нагревании на воздухе медленно переходит в соответствующий оксид. Для нитрида галлия GaN характерны полупроводниковые свойства (табл. 5.2).

Арсенид галлия GaAs занимает среди данных соединений особое место. Он обладает следующими свойствами: кристаллизуется в структуре сфалерита; молекулярная масса равна 164,63; плотность твёрдого и жидкого состояния соединения соответственно достигает 5,4 и 5,9 г/см^3; ширина запрещённой зоны равна 1,4 эВ (табл. 5.2); подвижность электронов при 300 К составляет 0,85 м^2/(В•с); температура плавления стехиометрического состава достигает 1 237 °С при давлении паров мышьяка примерно 760 мм рт. ст.; показатель преломления 3,2; диэлектрическая проницаемость составляет 11,1; рабочая температура p-n-переходов, изготовленных на основе арсенида галлия, достигает 400 °С; с водой

взаимодействует только при большом нагревании; кислородом воздуха окисляется лишь выше 300 °С; при нормальных условиях взаимодействует с кислотами с выделением сильно токсичного вещества арсина AsH_3. При комнатной температуре растворимость арсенида галлия в растворах соляной кислоты в широком диапазоне концентраций составляет $2 \cdot 10^{-5}$ мг/(см^2•ч), в смеси азотной и соляной кислот с водой в отношении 1 : 1 : 1 она возрастает до значения 60 мг/(см^2•ч), а в смеси азотной и плавиковой равна 1 200 мг/(см^2•ч). Наибольшее влияние на его электрические свойства оказывают Si и Cu. Кремний замещает катионы галлия в решётке в результате взаимодействия галлия с кварцем при термических процессах. При высоких концентрациях ($2 \cdot 10^{18} – 1 \cdot 10^{20}$ см$^{-3}$) Si является электрически нейтральной примесью. Медь переходит в вещество из тиглей, лодочек и трубок, используемых при получении монокристаллов, и резко снижает подвижность электронов. Химически чистый арсенид галлия имеет электронный тип проводимости с концентрацией носителей заряда $5 \cdot 10^{15}$ см$^{-3}$ и подвижностью электронов 8 000 м^2/(В•с). При введении цинка он приобретает дырочную проводимость с концентрацией носителей заряда $10^{17} – 10^{20}$ см$^{-3}$ и подвижностью дырок 200 м^2/(В•с). Для увеличения удельного электрического сопротивления (от 10^2 до 10^7 Ом•м) его легируют железом или хромом до концентрации носителей заряда 10^{17} см$^{-3}$.

Арсенид галлия общего применения выпускают в виде монокристаллических слитков диаметром 12 мм, которые получают методом Чохральского. Он применяется для выращивания эпитаксиальных структур, а также является основным материалом для производства полупроводниковых лазеров с длиной волны излучения 0,92 мкм. Его широко используют для изготовления туннельных диодов, генераторов сверхвысокочастотных (СВЧ) колебаний с частотой генерации до 100 ГГц, первичных преобразователей света, датчиков низких температур, а также при изготовлении некоторых типов интегральных микросхем.

Антимонид галлия GaSb относится к соединениям с признаками нестехиометрической природы, так как технологическими приёмами концентрацию примеси (акцептора) в нём не удаётся снизить менее, чем на $1{,}5 \cdot 10^{23}$ м$^{-3}$. Он обладает следующими свойствами: кристаллизуется в кубическую гранецентрированную решетку; молекулярная масса равна 191,48; постоянная решетки составляет 0,6 Нм; плотность равна 5,61 г/см^3; температура плавления составляет 712 °С; диэлектрическая проницаемость

равна 14,8; показатель преломления составляет 3,9; ширина запрещённой зоны при 300 К колеблется от 0,67 до 0,72 эВ; подвижность электронов при данной температуре равна 0,4 $м^2/(В•с)$ (табл. 5.2).

Антимонид галлия чрезвычайно чувствителен к механическим напряжениям. При воздействии давления $4·10^8$ Па удельное электрическое сопротивление «чистого» вещества увеличивается в 2 раза. При таком же давлении, приложенном к арсениду галлия и фосфиду индия, их удельное электрическое сопротивление меняется лишь на 3 %.

Монокристаллические слитки антимонида галлия получают из поликристаллического материала стехиометрического состава выращиванием из расплава.

Благодаря высокой чувствительности к деформациям данный полупроводник применяют для изготовления тензометров. Он находит применение в производстве туннельных диодов и микроволновых детекторов.

Арсенид индия InAs аналогичен его антимониду. Он обладает следующими свойствами: кристаллизуется в кубическую гранецентрированную решетку; молекулярная масса – 189,67; параметр решетки – 0,6 нм; плотность – 5,56 $г/см^3$; температура плавления – 943 °С; показатель преломления – 3,9; микротвёрдость – $4•10^9$ $Н/м^2$; диэлектрическая проницаемость – 14; ширина запрещённой зоны при 300 К – 0,36 эВ (табл. 5.2); подвижность электронов – 3,3 $м^2/(В·с)$; дырок – 0,046 $м^2/(В·с)$. Наиболее чистое вещество имеет концентрацию электронов – $2•10^{21}$ $м^{-3}$. Давление паров в точке плавления $0,3•10^5$ Па не создает технологических трудностей.

Монокристаллические слитки арсенида индия получают методом Чохральского или горизонтальной направленной кристаллизацией.

Его применяют для изготовления датчиков Холла, фотодиодов, лазеров, а также приборов с гальваномагнитными эффектами.

Антимонид индия InSb является наиболее изученным из всех соединений данной группы, что объясняется простотой его получения. Получают антимонид индия сплавлением индивидуальных высокочистых гомоядерных веществ в атмосфере водорода в стехиометрическом соотношении. Затем выращивают монокристаллические слитки методом Чохральского с последующей очисткой методом зонной плавки. Он обладает следующими свойствами: кристаллизуется в кубическую гранецентрированную решетку; постоянная решетки – 0,64 нм; молекулярная масса – 263,58; температура плавления – 525 °С; плотность – 5,77 $г/см^3$; показатель преломления – 3,75; микротвердость составляет $2,5•10^9$ $Н/м^2$. Из-за малой ширины запрещённой зоны 0,18 эВ

при температуре ниже комнатной антимонид индия становится вырожденным полупроводником (табл. 5.2). По этой же причине он обладает лишь собственной электропроводностью. Подвижность электронов при низких температурах превышает 10 $м^2/(В•с)$; фотопроводимость охватывает область, которая лежит в инфракрасной части спектра с максимумом фотопроводимости, соответствующем длине волны 6,7 мкм.

Промышленность выпускает монокристаллический материал в виде слитков и пластин с электронной и дырочной электропроводностью с концентрацией носителей заряда $10^{20} – 10^{24}$ $м^{-3}$. Для легирования используют теллур, цинк, германий.

Его применяют для изготовления датчиков Холла, оптических фильтров и термоэлектрических генераторов и холодильников. Очень высокую фоточувствительность антимонида индия используют для изготовления детекторов длинноволнового инфракрасного излучения (при охлаждении до 1,5 К), а также фоторезисторов.

Фосфид галлия GaP относится к полупроводникам с непрямыми переходами. Поликристаллический материал синтезируют взаимодействием исходных веществ в двухзонной печи при 1 500 °С. Полученное вещество представляет собой мелкозернистые кристаллы серого цвета, прозрачные на просвет при толщине 20 мм. Оно выпускается в виде слитков длиной 50 мм и шайб диаметром 38 мм и толщиной от 0,5 до 50 мм. Поликристаллические слитки имеют электронный тип проводимости, концентрация носителей зарядов составляет $5•10^{17}$ $см^{-3}$, их подвижность равна 60 $м^2/(В•с)$. Данный фосфид галлия служит исходным материалом для получения монокристаллического.

Производство монокристаллического фосфида галлия осуществляют методом Чохральского из–под слоя флюса. Полученное вещество представляет собой дендритные пластины с размерами 5х5х1,5 мм электронно–дырочного типа проводимости. Он обладает следующими свойствами: окрашен в оранжевый цвет, кристаллизуется в структуру сфалерита; параметр решетки – 0,54 нм; молекулярная масса – 100,7; плотность в твёрдом состоянии – 4,1 $г/см^3$, в жидком 4,6 $г/см^3$; температура плавления стехиометрического состава при давлении паров фосфора $2,8•10^6$ Па равна 1 350 – 1 500 °С; рабочая температура p-n-перехода 500 °С; ΔE – 2,4 эВ (табл. 5.2).

Нелегированные кристаллы имеют дырочную электропроводность; в качестве основного акцептора используют цинк, донорных примесей – теллур и серу.

Вследствие большой ширины запрещённой зоны фосфид галлия отличается высокой химической устойчивостью, стоек на воздухе при нагревании до температуры 700 – 800 °С, с кислородом и водяным паром при обычных условиях не реагирует, стабилен по отношению ко многим кислотным растворам. Скорость растворения в концентрированной азотной кислоте при комнатной температуре – 0,16 мг/(см^2•ч), в соляной кислоте – 0,01 мг/(см^2•ч), в смеси азотной и соляной кислот, взятых в соотношении 1:3 – 7,8 мг/(см^2•ч). Более высокие её значения наблюдаются в плавиковой кислоте и смесях кислот с её участием, а также в царской водке. При взаимодействии с кислотами выделяет очень токсичное вещество фосфин PH_3. Фосфид галлия устойчив к щелочным растворам.

Длина волны его электромагнитного излучения зависит от энергетических уровней центров излучательной рекомбинации. Для светодиодов из фосфида галлия, испускающих красное свечение, такие уровни создают легированием цинком и кислородом или кадмием и кислородом. Свечение в зелёной области получают при легировании фосфида галлия азотом, который можно ввести в большом количестве без изменения концентрации свободных носителей заряда.

Вследствие большой ширины запрещенной зоны излучательные переходы в фосфиде галлия приходятся на видимую часть спектра, что определяет основную область их применения – производство светодиодов. Благодаря большой термо- и радиационной стойкости его применяют для изготовления солнечных батарей. Подложки из полуизолирующего фосфида галлия используют для получения гетероэпитаксиальных (по-разному ориентированных) слоев. На его основе был сконструирован миниатюрный (цилиндр из пластмассы длиной 1 и диаметром 0,75 мм) полупроводниковый источник красного света. При включении тока он «загорается» за время менее 10^{-6} сек.

Фосфид индия может быть получен прямым синтезом из элементов, однако относится к полупроводниковым структурам, производство которых связано с технологическими трудностями. Последние определяются выращиванием его монокристаллов. Они связаны с высоким давлением паров InP – 21•10^5 Па в точке плавления. Он обладает следующими свойствами: чёрное кристаллическое вещество, температура плавления 1 062 °С; концентрация электронов в наиболее чистом фосфиде индия 10^{21} м$^{-3}$; ширина запрещённой зоны 1,29 эВ; диэлектрическая проницаемость 14 (табл. 5.2). Как и фосфид галлия, он при температуре плавления уже сильно диссоциирован. Фосфид индия легко гидролизуется в кислых средах, но концентрированной HNO_3 пассивируется.

Он является полупроводниковым материалом и применяется для изготовления лазеров.

Класс полупроводниковых материалов типа $A^{II}B^{VI}$ составляют соединения серы, селена и теллура с d-металлами II группы: цинком, кадмием и ртутью, называемые соответственно сульфидами, селенидами и теллуридами. Общее их название халькогениды. Соединения типа $A^{II}B^{VI}$ используют в виде поликристаллов (плёнки и прессованные таблетки) и монокристаллические. Технология их получения довольно проста. Поликристаллические сульфиды и теллуриды производят чаще всего осаждением из водных растворов солей с серной кислотой. Для синтеза теллурида кадмия и селенидов используют непосредственное сплавление исходных компонентов. Поликристаллические плёнки получают чаще всего методом катодного распыления в вакууме с последующей рекристаллизацией отжигом. Монокристаллы получают выращиванием из расплава и направленной кристаллизацией. Эпитаксиальные плёнки производят осаждением из паровой фазы на ориентированные подложки.

Они изоструктурны кремнию и германию, также кристаллизуются в структуры двух типов: кубическую типа сфалерита, образующуюся при низких температурах, и гексагональную вюрцита. Каждый ядерный остов в решетках связан с четырьмя соседними, два из которых имеют ковалентный характер, а два других – ионный. Халькогениды различаются между собой шириной запрещённой зоны, которая составляет от 3,7 эВ для сульфида цинка ZnS до 0,02 эВ для теллурида ртути HgTe (табл. 5.2). Температура плавления от 1 830 до 670 °С. Они имеют высокую чувствительность к излучению от инфракрасного до рентгеновского диапазона длин волн, ярко проявляя фоторезистивные и люминесцентные свойства. В зависимости от соотношения компонентов могут обладать обоими типами проводимости: избыток металла приводит к появлению электронной, а излишек халькогена – дырочной проводности. Электропроводность повышается от сульфида кадмия к теллуриду свинца. Халькогениды малорастворимы в воде, химически стойки, плохо растворяются в разбавленных соляной и серной кислотах; перекись водорода, азотная кислота и другие окислители переводят их в соответствующие соли серной, селеновой и теллуровой кислот. Данные соединения служат люминофорами для всех видов люминесценции и материалов для фоторезисторов. В качестве их активаторов применяют d-металлы I группы (медь, серебро), а также редкоземельные элементы.

Сульфид цинка в природе встречается виде минерала, называемого цинковой обманкой. В промышленности и лабораторных условиях его можно получать непосредственным взаимодействием цинка и серы

при высокой температуре, а также при реакциях обмена или замешения растворимых солей цинка с сероводородом или растворами сернистых солей щелочных металлов. Прокаливая аморфный сернистый цинк в токе H_2S (в присутствии небольших количеств хлоридов щелочных металлов или магния), его можно перевести в кристаллическое состояние. Сульфид цинка представляет собой белое мелкокристаллическое вещество, относящееся к ковалентным кристаллам, в которых ионность не превышает 10 % (табл. 5.2). Он плохо растворяется в воде и слабых растворах кислот, но хорошо уже в сильно разбавленной соляной. Его свойства следующие: плотность равна 4,08 г/см^3; температура плавления 1 830 °С; ширина запрещённой зоны 3,7 эВ; подвижность электронов 140 см^2/(В•с); дырок 5 см^2/(В•с); удельное электрическое сопротивление составляет 10^6 – 10^{12} Ом•м (по электропроводности и ΔЕ близок к диэлектрикам); электронная проводимость у нелегированных кристаллов; для получения дырочной электропроводности используют легирование d-элементами I группы.

Если приготовление кристаллического ZnS велось в присутствии следов Cr (1 : 10000) или некоторых других металлов, то он приобретает способность к фосфоресценции, т.е. после предварительного освещения светится в темноте. Кроме того (в отличие от сульфидов щелочно-земельных металлов – s-элементов II группы), кристаллический ZnS светится также под действием рентгеновских лучей и излучения радиоактивных веществ. На этом основано применение покрытых им экранов при работе с радиоактивными препаратами и в рентгено-технике. Цвет свечения зависит от природы примененного в качестве активатора элемента: Cu дает жёлто-зелёное, Ag – синее, Mn – оранжевое и т.д. Приготовленный в присутствии небольших количеств сульфида марганца MnS (1 : 5000) кристаллический ZnS светится также под действием трения (т.н. триболюминесценция). На этом принципе может быть основано конструирование источников света, работающих за счет механической энергии (необходимое трение создается, например, путем вращения или встряхивания сосуда, содержащего соответствующие порошкообразные вещества). Данное соединения малорастворимо в воде, химически стойко, плохо растворяется в разбавленных соляной и серной кислотах; перекись водорода, азотная кислота и другие окислители переводят его в соответствующие соли серной кислоты.

В виде кристаллического порошка (реже плёнок) сульфид цинка применяют для изготовления люминофоров различных приборов: осциллографических и телевизионных электронно-лучевых трубок, люминесцентных осветительных и цифровых ламп. В качестве активаторов

используют серебро, медь, марганец в количестве 0,001 – 3,0 %. Введение избыточного цинка позволяет получать очень малое время послесвечения. Монокристаллы сульфида цинка используют в качестве оптического материала, прозрачного в инфракрасной области спектра, для создания лазеров с длиной волны 0,32 мкм, а также для пьезоусилителей акустических колебаний.

Селенид и теллурид цинка. Оба соединения в основном синтезируют по реакциям обмена и замещения в водных растворах солей цинка. *Селенид цинка* ZnSe является жёлтым порошкообразным веществом. Данное соединение по структуре относится к ковалентным кристаллам, степень ионности химической связи которых не превышает 10 % (табл. 5.2). Он имеет следующие физико-химические свойства: плотность 5,26 г/см^3; температура плавления 1 515 °С; ширина запрещённой зоны 2,7 эВ; подвижность электронов 700 см^2/(В•с); дырок 28 см^2/(В•с). Он во многом похож на сульфид, но его характеристиками легче управлять.

Теллурид цинка ZnTe представляет собой порошок красного цвета. Данное соединение по соотношениям компонентов химической связи относится к металлидам (табл. 5.2). Его плотность составляет 5,7 г/см^3; температура плавления равна 1 295 °С; ширина запрещенной зоны равна 2,2 эВ; подвижность электронов 1 540 см^2/(В•с); дырок 300 см^2/(В•с); удельное электрическое сопротивление $10^2 – 10^4$ Ом•м. Вследствие избытка теллура в своем составе он имеет электронную электропроводимость (р-типа).

Данные соединения малорастворимы в воде, химически стойки, плохо растворяются в разбавленных соляной и серной кислотах; перекись водорода, азотная кислота и другие окислители переводят их в соответствующие соли селеновой и теллуровой кислот.

Селенид и теллурид цинка применяют в качестве электролюминофоров и фоторезисторов.

Сульфид кадмия CdS (т. пл. 1 475 °С при давлении в 10 атм), являющийся представителем класса ковалентных кристаллов, у которых степень ионности химической связи уже выше 10 %. В зависимости от способа получения имеет жёлтую, оранжевую или красную окраску. При осаждении сероводородом из растворов солей он обычно выделяется в виде лимонно-жёлтого осадка. Образованию красной формы благоприятствуют нагревание и повышенная кислотность среды. Оранжевую окраску имеет чаще всего модификация, полученная непосредственным синтезом из простых соединений серы и кадмия при высокотемпературном нагревании. Монокристаллы сульфида кадмия могут быть получены из элементов в газовой фазе (при температурах

около 900 °С). Образцы с массой до 100 г были произведены также из расплава (при 1 500 °С под давлением в 200 атм). Сульфид кадмия представляет собой мелкокристаллический порошок нерастворимый в воде и слабых растворах кислот, но растворяющийся только в достаточно крепкой соляной кислоте. Он обладает следующими физико-химическими свойствами: плотность равна 7,6 г/см^3; температура плавления 1 114 °С; показатель преломления 4,19; теплопроводность 0,03 Вт/(см•°С); ширина запрещённой зоны 0,4 эВ; подвижность электронов 600 см^2/(В•с); дырок 400 см^2/(В•с); всегда обладает электронной проводимостью из-за недостатка серы относительно стехиометрического состава; удельное электрическое сопротивление под влиянием примесей, температуры и излучения меняется от 0,1 до 10^7 Ом•м; самый чувствительный фоторезистор в видимой части спектра. Его применяют в качестве люминофора, а также для изготовления дозиметров ультрафиолетовых, рентгеновских и гамма-лучей, счетчиков частиц и т.д. Оказалось, что работающий при охлаждении жидким гелием, квантовый генератор на основе CdS способен возбуждаться быстрыми электронами (с энергией порядка 1 млн эв) и давать излучение в очень широком диапазоне длин волн (от далекого инфракрасного до далекого ультрафиолетового). С другой стороны, обнаружилась возможность резкого усиления мощности проходящих сквозь кристалл сульфида кадмия ультразвуковых волн за счёт поглощения энергии одновременно возбуждаемых световых квантов.

Сульфид ртути HgS известен в двух формах, в частности чёрной (плотность 7,7 г/см^3) и красной (8,1 г/см^3). В природе преимущественно встречается устойчивая ниже 386 °С красная форма (минерал киноварь), а при реакциях в растворах обычно осаждается менее стойкая чёрная модификация HgS. Переход её в красную слабо экзотермичен и сам по себе с заметной скоростью протекает лишь выше 200 °С. Он может быть значительно ускорен растиранием чёрной формы с раствором полисульфида щелочного металла, и быстро осуществляется в результате возгонки HgS при 580 °С. Аналогичное превращение происходит под действием высоких давлений. Интересно, что сжимаемость красного HgS, несмотря на его меньший объем, примерно вдвое больше, чем чёрного. Его также следует отнести к ковалентным кристаллам, у которых степень ионности химической связи уже выше 10 %. Первая имеет структуру сфалерита ZnS, а кристаллы второй слагаются из бесконечных цепей –Hg–S–Hg–S– [с параметрами d(HgS) = 2,36 А, ∠HgSHg = 105 °, ∠SHgS = 172 °]. Растворимость HgS в воде также мала, как и у сульфидов цинка и кадмия, однако он хорошо растворяется

в кипящей концентрированной соляной кислоте. От сернистых цинка и кадмия сульфид ртути отличается растворимостью в крепких растворах сульфидов щелочных металлов (но не аммония). Оно обусловлено образованием комплексных сульфидов ртути, некоторые из которых были выделены и в твёрдом состоянии. Примером может служить $K_2[HgS_2]•5H_2O$.

Селениды и теллуриды элементов подгруппы цинка, в общем, похожи на соответствующие сульфиды. Селениды кадмия и ртути соответственно CdSe красный и HgSe чёрный, а теллуриды кадмия CdTe коричневый и ртути HgTe чёрный. Их получают обычно по реакциям замещения в водных растворах их солей. По представленным соотношениям степеней химической связи селениды металлов следует отнести к ковалентным кристаллам с увеличивающимися степенями металличности и ионности, т.е. доли делокализации связи. Теллуриды же этих металлов являются металлидами, у которых также повышаются доли металлической и ионной связей (табл. 5.2). Теллурид ртути HgTe полупроводник n-типа. Он является редким примером соединений, образование которых из элементов связано с увеличением объёма. На нём впервые удалось наблюдать химическое разложение вещества под действием давления в 15 тысяч атм. При этом происходит медленный распад HgTe на элементы. Они, как и сульфиды, применяются в производстве элементов полупроводникового оборудования.

Группу полупроводниковых соединений типа $A^{IV}B^{VI}$ представляют сульфид PbS, селенид PbSe и теллурид свинца PbTe. Они кристаллизуются в кубической решетке. Характер химической связи ионно-металло-ковалентный с увеличением металличности и уменьшением ковалентности и ионности в данном ряду (табл. 5.2). Они чувствительны к нарушению стехиометрического состава: избыток свинца до 0,003 % приводит к появлению электронной электропроводности, такой же излишек халькогена – дырочной. Акцепторными примесями являются d- и s-металлы I группы (серебро, медь, калий, натрий); донорными – элементы II группы, замещающие свинец, и галогены, вытесняющие халькоген; примесные энергетические уровни не являются дискретными даже при низких температурах.

Поликристаллы халькогенидов свинца получают сплавлением компонентов в вакууме в кварцевых ампулах или осаждением из растворов. Вследствие их высокой летучести необходимо контролировать давление пара над жидкой фазой при кристаллизации из расплава. Монокристаллы производят направленной кристаллизацией и вытягиванием из расплава по методу Чохральского из-под слоя флюса.

Тонкие плёнки получают осаждением из паровой фазы в вакууме, химическим осаждением и эпитаксиальным наращиванием. Халькогениды свинца не растворяются в воде, медленно окисляются на воздухе. Для травления используют нагретую соляную и азотную кислоты, а также горячие растворы щелочей. При низких температурах проявляется излучательная рекомбинация носителей заряда, что позволяет использовать халькогениды свинца для создания лазеров инфракрасного диапазона; обладают фоторезистивными свойствами.

Сульфид свинца PbS существует в виде минералов галенита, которые являются одной из самых распространенных свинцовых руд. Бывают большие монокристаллы минерала, которые по полупроводниковым свойствам не уступают лучшим материалам, полученным в лабораторных условиях. Сульфид свинца получают при непосредственном взаимодействии гомоядерных соединений свинца и серы при нагревании, а также при пропускании газообразного сероводорода через растворы солей свинца, или по реакции обмена солей Pb и сульфидов щелочных металлов. В нормальных условиях это мелкокристаллический порошок чёрного цвета. Структура его кристаллов достаточно сложная, представляет собой слоистую решётку, образованную тетрагональными пирамидами PbS_4 (рис. 5.7).

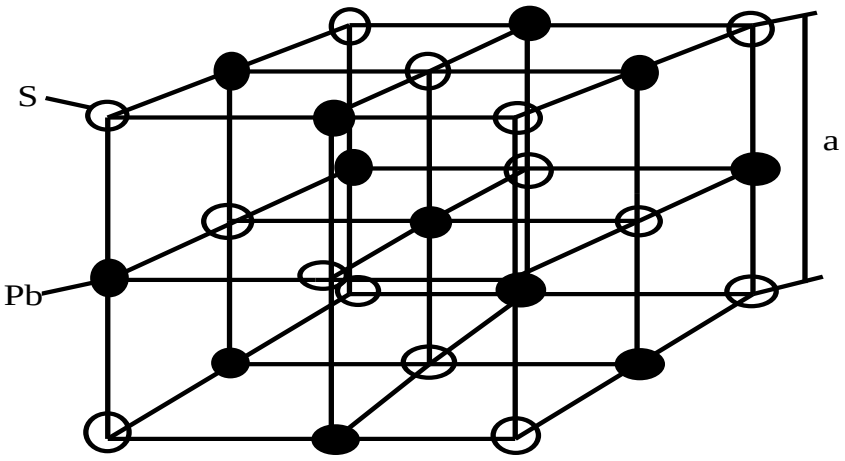


Рис. 5.7. Элементарная ячейка решётки каменной соли
(PbS, PbTe и т.д., *a* – постоянная решётки)

Он имеет следующие физико-химические свойства: молекулярная масса равна 120; постоянная решётки 0,594 нм; плотность 7,6 г/м^3; температура плавления 1 114 °С; теплопроводность 0,03 Вт/(см•°С); показатель преломления 4,19; ширина запрещённой зоны 0,4 эВ; подвижность электронов составляет 600 см^2/(В•с); дырок 400 см^2/(В•с).

Селенид свинца PbSe существует в виде минерала клаусталита, который в природе обнаруживают редко. Получают его в основном реакциями замещения в растворах свинца. Как и сульфид, это дисперсный кристаллический порошок серовато–коричневатой окраски. Селенид свинца обладает следующими свойствами: молекулярная масса равна 143; постоянная решетки 0,612 нм; плотность 8,15 г/м^3; температура плавления 1 065 °С; теплопроводность 0,017 Вт/(см·°С); показатель преломления 4,54; ширина запрещенной зоны 0,3 эВ; подвижность электронов составляет 900 см^2/(В·с); дырок 500 см^2/(В·с). Он очень чувствителен к инфракрасным лучам.

Теллурид свинца PbTe содержится в природном минерале алтаите, мало встречающемся в земной коре. Синтезируют его чаще всего по реакциям обмена в водных растворах солей свинца. Как индивидуальное соединение теллурид свинца, представляет собой кристаллическое вещество тёмно-серых тонов. Физико-химические свойства его следующие: молекулярная масса равна 168; постоянная решётки 0,65 нм; плотность 8,16 г/м^3; температура плавления от 910 до 924 °С; теплопроводность 0,017 Вт/(см•°С); показатель преломления 5,48; ширина запрещённой зоны 0,3 эВ; подвижность электронов 300 см^2/(В•с); дырок 200 см^2/(В•с). Теллурид свинца обладает высоким коэффициентом термоэ.д.с и малой теплопроводностью, поэтому является эффективным материалом для создания полупроводниковых термоэлементов, работающих в диапазоне температур от 300 до 700 °С.

Известны и аналогичные соединения олова SnSe (т. пл. 860 °С) и SnTe (т. пл. 800 °С). Для германия были получены селениды коричневый GeSe (т. пл. 667 °С) и жёлтый $GeSe_2$ (т. пл. 707 °С). Известен также теллурид двухвалентного германия GeTe.

Как видно производные олова и селениды германия относятся к ковалентным кристаллам с низкой степенью ионности химической связи, а теллурид германия является представителем класса, в которых ионная связь превышает 12 % (табл. 5.2). Все они обладают полупроводниеовыми свойствами и применяются в производстве различных полупроводниковых приборов.

Группа полупроводниковых материалов типа $A_2^V B_3^{VI}$. Представителями данной группы являются сульфид сурьмы Sb_2S_3, селенид Bi_2Se_3 и теллурид висмута Bi_2Te_3. Данные соединения относятся к ковалентным кристаллам, в которых увеличивается в основном доля металлической связи (табл. 5.2). Эти материалы кристаллизуются в ромбическую и ромбоэдрическую

структуры низкой симметрии. Они обладают сильной анизотропией свойств даже в пленочных образцах, а также электропроводностью, очень чувствительной к отклонениям от стехиометрического состава. Их синтезируют сплавлением исходных компонентов при пониженном давлении в запаянных кварцевых ампулах. Монокристаллы получают методом направленной кристаллизации. Благодаря высокой фоточувствительности сульфид сурьмы Sb_2S_3 используют для изготовления фотопроводящих мишеней передающих телевизионных трубок.

Из сернистых производных галлия(III) и его аналогов сульфид Ga_2S_3 представляет собой желтое кристаллическое вещество, медленно разлагающееся на холоду. Из аналогичных сульфиду у галлия известны селенид Ga_2Se_3 и теллурид Ga_2Te_3 (т. пл. 790 °С). Все они являются представителями ковалентных кристаллов, в которых уменьшаются доли ковалентной и ионной составляющих химической связи (табл. 5.2). В связи с этим у них понижается ширина зоны запрещённых энергий и меняется тип проводимости.

В отличие от сульфида галлия(III) сернистый индий(III) In_2S_3, плавящийся при 1 050 °С, не разлагается не только водой, но и разбавленными кислотами. Благодаря этому он может быть получен пропусканием H_2S в слабокислые растворы солей In^{3+}. Первоначально In_2S_3 выделяется в виде желтого осадка, легкорастворимого в HNO_3. При продолжительном кипячении с разбавленными кислотами он переходит в более устойчивую красную форму, уже труднорастворимую в HNO_3. Последняя форма получается также в результате непосредственного соединения индия с серой при нагревании. Аналогичные сульфиду индия(III) его селенид In_2Se_3 (т. пл. – 890 °С) и теллурид In_2Te_3 (т. пл. – 667 °С) также являются полупроводниками, у которых запрещённая зона имеет небольшую ширину, уменьшающуюся от сульфида к теллуриду. Последний по структуре относится к металлидам (табл. 5.2).

Чёрный нерастворимый в воде и разбавленных кислотах сульфид таллия(III) Tl_2S_3 (т. пл, 260 °С) может быть синтезирован только сухим путем. Он представляет собой мелкокристаллическое вещество, относящееся к ковалентным кристаллам, в которых степень ионности связи превышает 10 %, но не достигает 15 %. Поэтому данное соединение является полупроводником р-типа.

Сульфиды скандия(III) Sc_2S_3, иттрия(III) Y_2S_3 (т. пл. – 1 600 °С) и лантана(III) La_2S_3 (т. пл. – 2 750 °С) получают непосредственным синтезом из элементов, а также накаливанием их хлоридов или окислов в токе сероводорода H_2S. Все они жёлтого цвета. В отличие от этих соединений

сульфид актиния(III) Ac_2S_3 имеет чёрную окраску. Были также синтезированы фиолетовый селенид скандия(III) Sc_2Se_3, чёрный теллурид скандия(III) Sc_2Te_3, серый селенид иттрия(III) Y_2Se_3, красный селенид лантана(III) La_2Se_3, а также теллурид лантана(III). Все эти соединения относятся к металлидам и являются полупроводниками n-типа (табл. 5.2).

Из фосфидов рассматриваемых элементов известны серые Zn_3P_2, Cd_3P_2 и тёмно-коричневый Hg_3P_2. Производные цинка и кадмия получают обычно синтезом из элементов. Фосфиды Zn_3P_2 и Cd_3P_2 разлагаются разбавленной соляной кислотой. Тёмно-коричневый фосфид ртути Hg_3P_2 может быть получен восстановлением иодида фосфора P_2I_4 ртутью или взаимодействием фосфина PH_3, едкого кали КОН и иодида ртути(II) HgI_2 в спиртово-эфирной среде. Из них фосфид цинка относится к ковалентным кристаллам, а фосфиды кадмия и ртути к металлидам. Фосфид цинка Zn_3P_2 является полупроводником p-типа и полупроводниковыми свойствами обладает в основном в кристаллическом состоянии. Два последних производных полупроводники n-типа (табл. 5.2).

Серые арсениды Zn_3As_2 и Cd_3As_2 получают прямым синтезом из элементов. Они плавятся соответственно при 1 015 и 721 °С. Чёрный аморфный порошок арсенида ртути Hg_3As_2 образуется в результате взаимодействия хлорида ртути $HgCl_2$ с гидридом мышьяка AsH_3. Данные соединения являются металлидами и относятся к полупроводникам n-типа (табл. 5.2).

Все рассмотренные здесь соединения применяются в производстве различных полупроводниковых приборов.

5.1.3. Полупроводники на основе оксидных соединений

Полупроводниковыми свойствами обладают оксиды d-металлов, в частности цинка Zn, меди Cu, никеля Ni, кобальта Co, марганца Mn, хрома Cr, ванадия V и титана Ti.

Электропроводность стехиометрических оксидов данных металлов всегда больше таковой простых полупроводников (кремния и германия). Так, способность проводить ток оксидов Cr_2O_3, MnO, Fe_2O_3, NiO, CoO, Cu_2O изменяется от 10^5 до 10^9 Ом•м. На электрические свойства оксидных полупроводниковых материалов существенно влияют примеси.

Наибольшее применение получили оксиды меди(I) Cu_2O, цинка ZnO, титана(IV) TiO_2, железа(III) Fe_2O_3 и никеля(II) NiO.

Оксид меди(I) Cu_2O в природе встречается в виде минерала куприта. В промышленности получается он при непосредственном взаимодействии меди с кислородом при нагревании выше температуры красного каления. В нормальных условиях он представляет собой мелкокристаллическое солеподобное вещество жёлто-коричнево-красной окраски. В кристаллах Cu_2O имеет место линейно-тетраэдрическая координация атомных остовов (рис. 5.8).

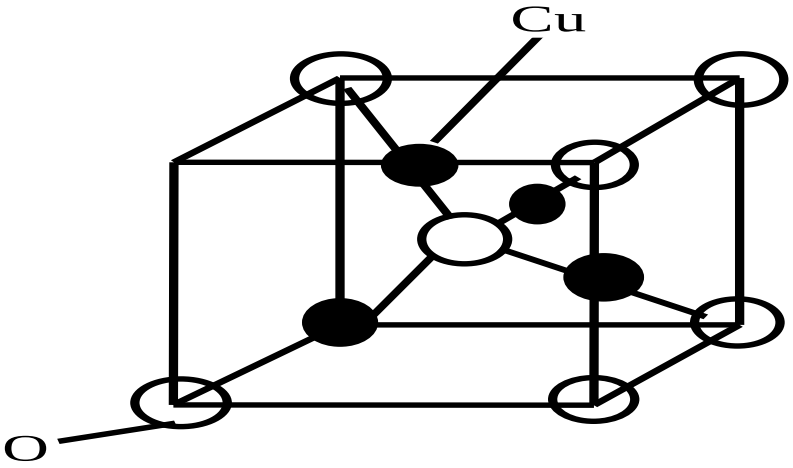


Рис. 5.8. Кристаллическая структура куприта Cu_2O

Молекулярная масса оксида меди(I) равна 143, он плавится при 1 230 °С без разложения; распад начинается с 1 800 °С. Он не растворяется в воде, но легко реагирует с кислотами и концентрированными растворами щелочей. Куприт представляет собой типичный дырочный сложный полупроводниковый материал, который обладает следующими свойствами: ширина запрещённой зоны равна 1,9 эВ (табл. 5.2); дырочная электропроводность за счёт избытка кислорода относительно стехиометрического состава; для получения оксида меди с электронной проводимостью применяют диффузию Cu; подвижность дырок $8 \cdot 10^{-3}$ $м^2/(В \cdot с)$. Его используют для изготовления купроксных выпрямителей.

Оксид цинка. При нагревании цинка до температуры кипения на воздухе металл воспламеняется и сгорает зеленовато-белым пламенем с образованием оксида. В промышленности чаще всего оксид цинка выделяется при производстве металла из сернистых руд на первоначальной стадии окислительногообжига. Оксид цинка ZnO представляет собой мелкокристаллический порошок белого цвета. Координация атомных остовов в кристаллической решётке тетраэдро-тетраэдрическая изоморфна цинковой обманке или сфалериту (рис. 5.7, *а*). Он обладает следующими свойствами: молекулярная масса равна 41; температура плавления

составляет 1 975 °С; ширина запрещённой зоны равна 3,2 эВ; благодаря избыточному цинку обладает электронной проводимости; подвижность электронов составляет 1 000 $м^2$/(В•с) (табл. 5.2). Оксид цинка в воде нерастворим. По химическим свойствам является оксидом амфотерного типа, взаимодействует с растворами кислот и щелочей, также со шелочами реагирует при сплавлении. В расплавленном состоянии оксид цинка взаимодействует с оксидами различных металлов и неметаллов. Оксид цинка ZnO используют как материал в производстве полупроводниковых приборов и для изготовления цинковых белил.

Оксид титана(IV) TiO_2 является минералом, встречающемся в природе в нескольких модификациях. Наиболее известнен и распространён – рутил. Это кристаллическое вещество, координационное число титана в нём равно 6, что соответствует октаэдро-треугольной конфигурации атомных остовов (рис. 5.9). При температуре красного каления титан сгорает в токе кислорода с образованием оксида титана(IV) TiO_2. Диоксид титана – это тугоплавкое ($T_{пл}$ равна 1 870 °С) мелкокристаллическое вещество белого цвета, полупроводник (ширина запрещенной зоны составляет 3,0 эВ) ковалентного типа (табл. 5.2). Создавая избыток титана в процессе восстановления двуокиси титана, добиваются снижения удельного электрического сопротивления образцов и получают в них электронную электропроводимость. Оксид титана(IV) относится к довольно химически инертным веществам. В воде и холодных разбавленных кислотах, кроме плавиковой HF, и щелочах он не растворяется. Лишь при длительном нагревании медленно взаимодействует с кислотами-окислителями, а при сплавлении со щелочами. Диоксид титана используется в производстве полупроводниковых приборов. Он также применяется как наполнитель и краситель резины, пластмасс и бумажной массы.

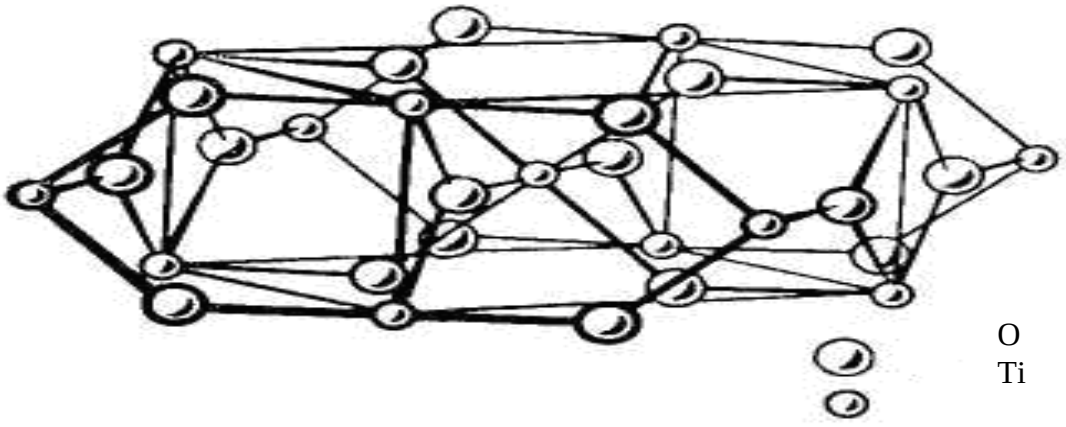


Рис. 5.9. Структура рутила TiO_2

Оксид железа(III) Fe_2O_3 входит в состав красных и бурых железняков (основной минерал гематит, гетит и лимонит). Железо при повышенных температурах взаимодействует с кислородом. Предварительно нагретый металл, внесённый в кислород, сгорает в нём, разбрасывая расплавленные капли окалины (искры) – Fe_2O_3. В промышленности его получают обезвоживанием гидроксида $Fe(OH)_3$. При этом образуются промежуточные оловые и оксооловые высокомолекулярные соединения состава FeOOH, являющиеся основой ряда минералов железа. Данное вещество (от тёмно-красной до чёрно-фиолетовой окраски) существует в трёх модификациях, по структуре подобных Al_2O_3. В кристаллах α-Fe_2O_3 (гематит), как и в корунде, имеет место октаэдро-тетраэдрическая координация атомных остовов. Данная модификация парамагнитна, а γ-Fe_2O_3 ферромагнитен. Оксид железа(III) обладает следующими свойствами: молекулярная масса равна 160; температура плавления составляет 1 500 °С; ширина запрещённой зоны равна 2,2 эВ (табл. 5.2).. По химическим свойствам является оксидом амфотерного типа, взаимодействует с растворами кислот и щелочей, также со шелочами реагирует при сплавлении, в воде нерастворим. В расплавленном состоянии он взаимодействует с оксидами различных металлов и неметаллов. Оксид железа(III) применяют в производстве полупроводниковых приборов, термитных смесей и магнитных материалов. Он также используется для получения желтых, красных и коричневых красок, керамики, эмалей и цемента.

Оксид никеля(II). Никель взаимодействует с кислородом лишь при 500 °С с образованием оксида никеля(II) NiO. В промышленности его чаще всего получают термическим разложением гидроксида, карбоната или нитрата никеля(II) соответственно $Ni(OH)_2$, $NiCO_3$ и $Ni(NO_3)_2$. Оксид никеля NiO представляет собой мелкокристаллическое вещество светло-зелёной окраски, имеет структуру типа NaCl (рис. 5.10). Он обладает следующими свойствами: молекулярная масса составляет 75; температура плавления равна 1 700 °С; ширина запрещенной зоны составляет 1,2 эВ (табл. 5.2); не растворяется в воде, не реагирует со щелочами, взаимодействует с кислотами и кислотными оксидами. Оксид никеля(II) применяется в производстве полупроводниковых приборов. Он также используется в качестве красителя стекол и керамических материалов.

В оксидах железа Fe_2O_3 и никеля NiO удельное электрическое сопротивление снижается не только из-за отклонения от стехиометрии, но и вследствие меняющихся степеней окисления ионов металлов.

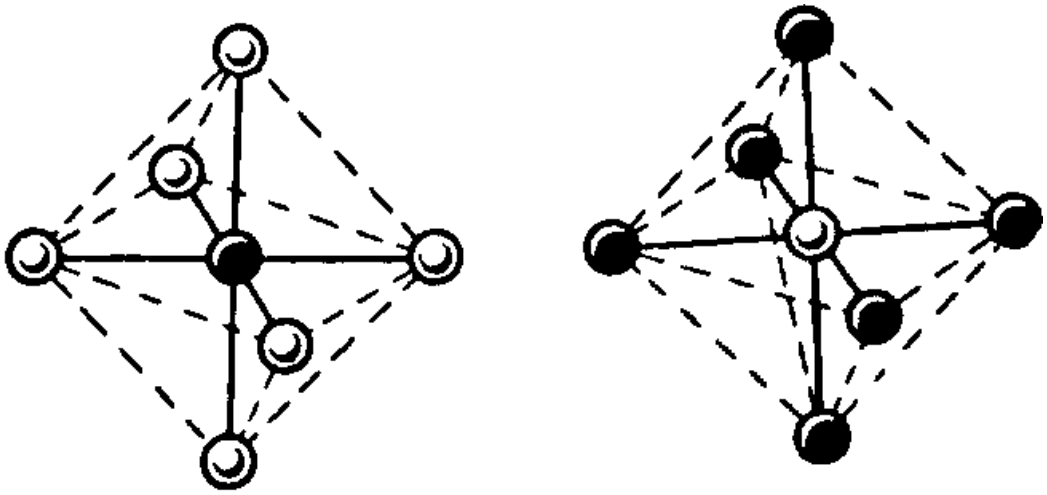


Рис. 5.10. Взаимная координация ионов Na^+ и Cl^- в кристалле NaCl

Преимущество оксидных полупроводников состоит в том, что их изготовление сравнительно просто. В производстве применяют поликристаллические оксиды в виде спечённых образцов, которые легко получают методами керамической технологии.

Смеси оксидов используют для изготовления терморезисторов (термисторов) с отрицательным температурным коэффициентом электрического сопротивления ТКρ, фоторезисторов, варисторов, сопротивление которых сильно зависит от приложенного напряжения.

5.1.4. Аморфные полупроводники

Полупроводниковые свойства проявляются не только в кристаллических, но и аморфных веществах (рис. 5.11).

Под аморфным телом принято понимать такое вещество, в котором отсутствует трехмерная периодичность в расположении ядер. Благодаря данному определению термины «неупорядоченный», «некристаллический», «аморфный», «стеклообразный» являются синонимами.

Большинство аморфных веществ являются широкозонными полупроводниками, в которых ширина запрещенной зоны превосходит 1 эВ. Примерами могут служить селен Se, триселенид мышьяка As_2Se_3 и сходные с ними халькогенидные полупроводники, а также боросиликатные стекла. Такие вещества, как теллур Te, германий Ge, кремний Si, бор B и антимонид индия InSb могут быть получены в аморфном состоянии путем напыления. Ширина запрещённой зоны в них обычно небольшая.

Из существующих в настоящее время классификаций некристаллических полупроводников наиболее распространенной является систематизация, основанная на сопоставлении структурных особенностей материалов в пределах ближнего порядка.

Li	Be	▲ – 1; ■ – 2; ● – 3; x – 4; p – 5; * – 6										B * ▲ ● ■ p	C * ▲ ●	N	O	F	Ne
Na	Mg ▲											Al ▲ ●	Si * ▲ ● p	P * ▲ x■ p●	S * x	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti ●	V * ▲ ●	Cr * ● ▲	Mn ▲ p ●	Fe * ▲ p ●	Co ▲ P ● x	Ni * ▲ x■ p●	Cu ▲ ●	Zn	Ga * ▲ ●	Ge * ▲ ●	As * ▲	Se * ▲	Br	Kr
Rb	Sr	Y ●	Zr * ▲	Nb * ▲	Mo * ▲	Tc	Ru	Rh ● p	Pd ● p	Ag ▲ ●	Cd ▲	In ●	Sn ▲ ●	Sb ●	Te * ▲ ●	I	Xe
Cs	Ba	La ●	Hf * ▲	Ta * ▲	W * ▲	Re * ▲	Os	Ir	Pt ●	Au ▲ ●	Hg	Tl ●	Pb ●	Bi * ▲ ●	Po	At	Rn

Рис. 5.11. Элементы периодической системы, которые можно получить в аморфном или стеклообразном состоянии: 1 – испарение и конденсация на охлаждаемых подложках; 2 – химическое осаждение; 3 – осаждение при очень большой скорости охлаждения; 4 – электролитическое осаждение; 5 – плазменное испарение; 6 – в чистом виде

Ковалентные аморфные полупроводники делятся на два класса. К первому относятся материалы с тетраэдрической направленностью связей, такие как кремний, германий и соединения $A^{III}B^{V}$. Они могут быть приготовлены в аморфной фазе лишь вакуумным напылением тонких

пленок. Второй класс состоит из соединений на основе серы, селена и теллура, к которым могут добавляться другие элементы, такие как кремний, германий и мышьяк.

Практическое использование некристаллических полупроводников определяется особенностями их структуры, свойств, химической стойкостью и механической прочностью, а также технологичностью их обработки и возможностью получения материалов с заданными свойствами.

Некоторые устройства регистрации оптических изображений удалось создать только благодаря использованию некристаллических полупроводников. К таким устройствам относятся, например, телевизионные трубки типа «видикон», электрофотографические приборы и регистрирующие среды типа «халькогенидный стеклообразный полупроводник (ХСП) – термопластик».

Полупроводниковые материалы, применяемые для указанных целей, должны обладать одновременно высоким удельным темновым сопротивлением ($\rho_т > 10^{11}$ Ом•см) и высокой фоточувствительностью (изменять свое удельное сопротивление при освещении на несколько порядков). Указанные требования противоречивы и могут быть удовлетворены одновременно лишь при низких значениях подвижности носителей заряда, что характерно для аморфных полупроводников.

При создании элементов оптической и электрической памяти и приборов на основе аморфных полупроводников используются также такие их свойства, как фотостимулированное изменение оптического поглощения и коэффициента преломления, фотокристаллизация и высокая радиационная стойкость (например, термисторы на основе ХСП в управляющих схемах ядерных реакторов не претерпевают заметных изменений проводимости даже при дозах облучения 10^{20} нейтрон/см^2).

В отличие от кристаллических для данных полупроводников отсутствует примесная электропроводимость, т.е. примеси в них не могут быть ни донорами, ни акцепторами. Однако экспериментально показано, что они могут влиять на отклонение состава материала от стехиометрического, что приводит к изменению электрофизических свойств.

Стеклообразность это особый вид аморфного вещества. Они обладают механическими свойствами, сходными с особенностями твердых кристаллических веществ. Стеклообразные полупроводники характеризуются разориентированностью структуры и ненасыщенными химическими связями. В пространственной решётке таких материалов

кроме ковалентно-связанных ядер имеются полярные группировки ионов, а также наблюдается межъядерная ван-дер-ваальсовая связь.

Полупроводниковыми свойствами обладают как кислородосодержащие, так и бескислородные халькогенидные стекла. Кислородосодержащие материалы получают сплавлением оксидов d-металлов и p-элементов, например ванадий-фосфатные стекла типа $V_2O_5 – P_2O_5 – ZnO$. Производство бескислородных халькогенидных стекол осуществляют прямым сплавлением халькогенов (серы, селена, теллура) с элементами II, IV, V и VII групп, например селенид мышьяка(III) As_2Se_3 или йодид мышьяка(III) AsI_3. Аморфные полупроводники в настоящее время имеют очень большой спектр использования (рис. 5.12).

5.1.5. Полупроводниковые материалы на основе органических соединений

В 1906 г были замечены полупроводниковые свойства у такого органического соединения, как антрацен. Вначале была обнаружена фотопроводимость красителей. Затем было установлено, что органические полупроводники имеют такую же зависимость проводимости от повышения температуры, как и неорганические. Однако они во многом отличаются от обычных простых гомоядерных (кремния и германия). Они имеют в структуре ароматические кольца с сопряженными связями.

Подвижность носителей заряда на несколько порядков ниже, чем у германия. У многих соединений при низких температурах не наблюдается выраженной примесной проводимости. Полупроводниковые свойства сочетаются с эластичностью, способностью к образованию пленок и волокон. Органические проводники относятся к высокопрочным материалам. Процесс проводимости определяется движением носителей заряда внутри молекулы вещества и их переходами от молекулы к молекуле. При комнатной температуре для низкотемпературных соединений удельное электрическое сопротивление равно $10^8 – 10^{14}$ Ом•см, для высокотемпературных $10^3 – 10^7$ Ом•см. Фотопроводимость возрастает с увеличением освещенности и температуры и обладает определенной спектральной характеристикой. При внедрении кислорода электропроводность может как повышаться, так и уменьшаться.

Все органические твердые полупроводниковые материалы делят на пять групп: молекулярные кристаллы, молекулярные комплексы, металлоорганические комплексы, полимерные полупроводники и пигменты.

Рис. 5.12. Области применения некристаллических полупроводников

Молекулярные кристаллы представляют собой полициклические низкомолекулярные ароматические соединения. Они отличаются кристалличностью и наличием ароматических колец с системой сопряженных двойных связей. К ним относятся антрацен $C_{14}H_{10}$, нафталин $C_{10}H_8$, фенантрен, перилен, коронен, виолантрен, изовиолантрен

и фталоцианы. Они обладают дырочной проводимостью, энергией активации примерно равной 1 – 3 эВ, низкой подвижностью носителей заряда составляющей от 0,5 до 1,0 $м^2/(В•с)$, удельным электрическим сопротивлением от $7•10^{-2}$ до 10^{13} Ом•м.

Молекулярные комплексы относятся к полициклическим низкомолекулярным соединениям с электронным взаимодействием между молекулами вещества. Они обладают дырочно-акцепторной проводимостью: одна молекула способна отдать электрон, а другая – присоединить; при передаче заряда возникает ионная связь между молекулами. Электропроводность у них больше, чем у молекулярных кристаллов. По структуре молекулярные комплексы бывают однородные и слоистые со слоями n- и p-типов.

Однородное строение имеют галогенароматические комплексы. Типичным представителем является виолантрен-йод, в котором виолантрен обладает свойствами донора, а йод – акцептора. При увеличении концентрации йода ширина запрещенной зоны изменяется от 0,18 до 0,45 эВ. Этот материал обладает дырочной проводимостью. Слоистым молекулярным комплексом является изовиолантрен-калий.

Металлоорганические комплексы представляют собой низкомолекулярные вещества, молекула которых содержит в центре d-металл, окруженный молекулами органического лиганда. Такие материалы имеют энергию активации носителей заряда более 1 эВ, относительно высокую подвижность носителей заряда [примерно 10 $м^2/(В•с)$]. Основными носителями заряда являются дырки. Многие металлоорганические комплексы способны к полимеризации и их удельное электрическое сопротивление лежит в интервале от 10^7 до 10^{11} Ом•м. Довольно широкоиспользуемым полупроводником данного класса соединений является фталецианин меди.

Полимерные полупроводники производят на основе полимерных материалов с длинными цепями сопряжения и сложным физико-химическим строением (рассматриваются особо).

Полупроводниковыми пигментами являются красители, обладающие полупроводниковыми свойствами. Для них характерны высокая энергия запретной зоны и низкая электропроводность. К полимерным пигментам относят индиго, эозин, пинацианол, радофлавин, радамин, трипафлавин и др. К природным пигментам относят хлорофилл, каротин и др. Пигменты бывают электронными полупроводниками с проводимостью n-типа и дырочными с проводимостью p-типа.

В качестве исходных материалов для изготовления различных приборов применяют монокристаллические и поликристаллические органические полупроводники. Основным критерием использования органических полупроводников является их чистота. Для очистки органических материалов используют кристаллизацию из раствора, возгонку, сорбцию из раствора или пара и зонную очистку. Органические полупроводники применяют для изготовления терморезисторов с высокой температурной стабильностью пьезоэлемента, резонансных контуров в интегральных схемах, радиационных дозиметров, детекторов инфракрасного излучения, фоторезисторов, квантовых генераторов, тензодатчиков с высокой чувствительностью.

Приборы, изготовленные на основе органических полупроводников, отличаются высокой механической и климатической устойчивостью в условиях тропического климата и при повышенных вибрационных и ударных нагрузках. Например, радиационные дозиметры используют в атомных реакторах, терморезисторы для контроля температурных режимов в вибрационных установках. Полупроводниковые материалы сложного состава находят техническое применение при изготовлении термоэлементов, термогенераторов и холодильных устройств. К таким материалам относятся тройной сплав Bi – Sb – Zn, применяющийся для положительных ветвей термоэлементов, также твердые растворы на основе соединений свинца 0,25 PbS – 0,5 PbSe – 0,25 PbTe или 0,3 PbS – 0,7 PbSe и другие материалы, из которых изготовляют отрицательные электроды термоэлементов.

Вопросы для самопроверки

1. Перечислите, какие виды полупроводниковых материалов применяются в технике. Покажите, что представляют собой сложные полупроводниковые соединения.
2. Объясните, почему кремний стал важнейшим материалом полупроводниковой электроники.
3. Назовите перспективные полупроводниковые вещества.
4. Охарактеризуйте в следующем порядке германий: нахождение в природе, получение гомоядерного вещества, структура, физические и химические свойства, применение.
5. Укажите, какими методами получают монокристаллические полупроводники
6. В представленной последовательности опишите кремний: нахождение в природе, получение гомоядерного вещества, структура, физические и химические свойства, применение.

7. Рассмотрите в указанной цепочке фосфор: нахождение в природе, получение гомоядерного вещества, структура, физические и химические свойства, применение.

8. Охарактеризуйте по следующей схеме: нахождение в природе, получение гомоядерного вещества, структура, физические и химические свойства, применение селен.

9. В приведённой последовательности: нахождение в природе, получение гомоядерных веществ, структура, физические и химические свойства, применение опишите мышьяк, сурьму, висмут.

10. Рассмотрите в указанном порядке йод: нахождение в природе, получение гомоядерного вещества, структура, физические и химические свойства, применение.

11. Охарактеризуйте бор по классической цепочке: нахождение в природе, получение гомоядерного вещества, структура, физические и химические свойства, применение.

12. В следующей последовательности опишите теллур: нахождение в природе, получение гомоядерного вещества, структура, физические и химические свойства, применение.

13. Рассмотрите полупроводниковые соединения кремния и германия с использованием схемы: состав, тип связи, структура, нахождение в природе, получение, свойства, тип и применение.

14. Охарактеризуйте полупроводниковые соединения алюминия: состав, тип связи, структура, нахождение в природе, получение, свойства, тип и применение.

15. Опишите полупроводниковые соединения бора по следующей цепочке: состав, тип связи, структура, нахождение в природе, получение, свойства и применение.

16. Разберите в приведённой последовательности: состав, тип связи, структура, нахождение в природе, получение, свойства, тип и применение полупроводниковые соединения индия.

17. Используйте представленную схему: состав, тип связи, структура, нахождение в природе, получение, свойства и применение для характеристики полупроводниковых соединений галлия и таллия.

18. Рассмотрите полупроводниковые соединения мышьяка, сурьмы и висмута в следующем порядке: состав, тип связи, структура, нахождение в природе, получение, свойства, тип и применение.

19. Указанную последовательность: состав, тип связи, структура, нахождение в природе, получение, свойства, тип и применение употребляйте при характеристике полупроводниковых соединений цинка.

20. Используйте следующую схему: состав, тип связи, структура, нахождение в природе, получение, свойства, тип и применение при описании полупроводниковых соединений кадмия.

21. Охарактеризуйте полупроводниковые соединения ртути с помощью представленного порядка: состав, тип связи, структура, нахождение в природе, получение, свойства, тип и применение.

22. Опишите полупроводниковые соединения свинца по классической цепочке: состав, тип связи, структура, нахождение в природе, получение, свойства, тип и применение.

23. Разберите в приведённой последовательности: состав, тип связи, структура, нахождение в природе, получение, свойства, тип и применение полупроводниковые соединения скандия, иттрия и лантана.

24. Рассмотрите полупроводниковые соединения на основе оксидов d-металлов с использованием схемы: состав, тип связи, структура, нахождение в природе, получение, свойства, тип и применение.

25. Охарактеризуйте аморфные и органические полупроводниковые соединения по следующей последовательности: состав, тип связи, структура, нахождение в природе, получение, свойства, тип и применение.

РАЗДЕЛ 6. МАГНИТНЫЕ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

6.1. Основные магнитные характеристики

Тела, помещенные в магнитное поле, способны намагничиваться, некоторые из них сохраняют полученные свойства и после снятия воздействия. Интенсивность данного процесса (I) возрастает с увеличением напряженности магнитного поля (H) и описывается выражением $I = \chi H$. Коэффициент пропорциональности (χ) называется магнитной восприимчивостью. Он характеризует силу взаимодействия вещества с магнитным полем.

В зависимости от его знака различают два класса магнитных тел: парамагнетики – $\chi > 0$ и их электронная оболочка имеет нечетное число электронов, и диамагнетики – $\chi < 0$ и число электронов четное. Для обоих классов значения магнитной восприимчивости очень малы и достигают всего лишь $10^{-5} – 10^{-6}$. Некоторые из d-металлов (железо Fe, кобальт Co, никель Ni и др.) из-за чрезвычайно большой величины магнитной восприимчивости около 10^5 были выделены в особую группу, названную ферромагнетиками.

Ферромагнетизм – это результат обменного взаимодействия электронов неполных оболочек соседних ядер, перекрывающихся при образовании кристаллов (решётки). В данном случае электроны первого временно находятся рядом с ядром соседнего. Это вызывает изменение энергии состояния, которое называют обменной. Если её значения положительные, то ориентация спиновых магнитных моментов электрона параллельная. При отрицательных величинах наоборот. Значения и знак данной энергии определяются отношением параметра кристаллической решетки (a) к диаметру незаполненного электронного d-подуровня.

Согласно квантовой теории все основные свойства ферромагнетиков обусловлены доменной структурой кристаллов. Домен это область кристалла размером $10^{-4} – 10^{-6}$ м, в которой магнитные моменты (4-ое квантовое число электрона) ориентированы параллельно определенному кристаллографическому направлению. При отсутствии внешнего магнитного поля каждый домен самопроизвольно намагничен до насыщения, но их магнитные моменты имеют различные направления. Суммарный магнитный момент ферромагнетиков равен нулю. Между доменами имеются переходные слои (стенки) шириной $10^{-7} – 10^{-8}$ м.

В них спиновые магнитные моменты поворачиваются постепенно. Намагниченность монокристалла ферромагнетика анизотропна (различна). Например, кристалл железа в направлении ребра куба и его диагонали намагничивается до насыщения величины намагничивания M при различных напряженностях поля H. В первом случае она будет меньше, чем во втором.

Магнитные свойства материалов характеризуются магнитной индукцией B, магнитной восприимчивостью χ и напряженностью магнитного поля или коэрцитивной силой H.

Необходимые характеристики магнитных материалов определяются в процессе перемагничивания, описываемого при циклическом изменении магнитного поля в координатах магнитной индукции и напряженности поля. При этом связь магнитной индукции B, намагниченности M и напряженности поля H выражается как $B = \mu_0 \cdot (H + M)$, где $\mu_0 = 4 \cdot 10^{-7}$ Гн/м – магнитная постоянная.

Интенсивность роста индукции при повышении напряженности поля характеризуется магнитной проницаемостью μ, которая определяется как тангенс угла наклона к первичной кривой намагничивания графической зависимости B = f(H), где B – магнитная индукция, выражающая плотность магнитного потока, гаусс или тесла, H – напряженность магнитного поля, эрстед. Чаще всего употребляют термины нормальная μ, начальная $\mu_н$, максимальная μ_{max}, дифференциальная $\mu_{диф}$ и импульсная $\mu_{имп}$ проницаемости. Данные понятия объединяются одним названием абсолютной магнитной проницаемости.

Магнитная проницаемость при напряженности поля равной нулю именуется начальной. Ее значения определяются при очень слабых полях (около 0,1 А/м). Максимальная проницаемость μ_{max} характеризует максимум проницаемости действия поля в вещество при его намагничивании. Оба параметра представляют собой частные случаи нормальной магнитной проницаемости.

Кроме абсолютной, имеющей размерность гн/м, используют еще и безразмерную величину μ', которая называется относительной магнитной проницаемостью и вычисляется как $\mu' = \mu/\mu_0$. Она связана с магнитной восприимчивостью χ $\mu' = 1 + \chi$.

Процессы намагничивания характеризуются своей необратимостью. Если магнитное поле, доведенное до напряженности $+H_s$, уменьшать до 0, то индукция не вернется к соответствующему значению, а сохранит определенную величину $B_г$, называемую остаточной.

Намагничивая образец полем обратного знака, уменьшаем остаточную индукцию и при определенном значении напряженности поля, называемом H_c, она падает до нуля. Таким образом, численное значение H_c соответствует напряженности поля, которую необходимо приложить для размагничивания образца. Ее еще именуют коэрцитивной силой, эрстед (рис. 6.1, кривая 2).

При перемагничивании от $+H_s$ до $–H_s$ и обратно кривые не совпадают. Площадь, ограниченная такими линиями, определяет потери на гистерезис (перемагничивание) и называется петлей гистерезиса (рис. 6.1). Кривые намагничивания и форма петли это важнейшие характеристики ферромагнетиков.

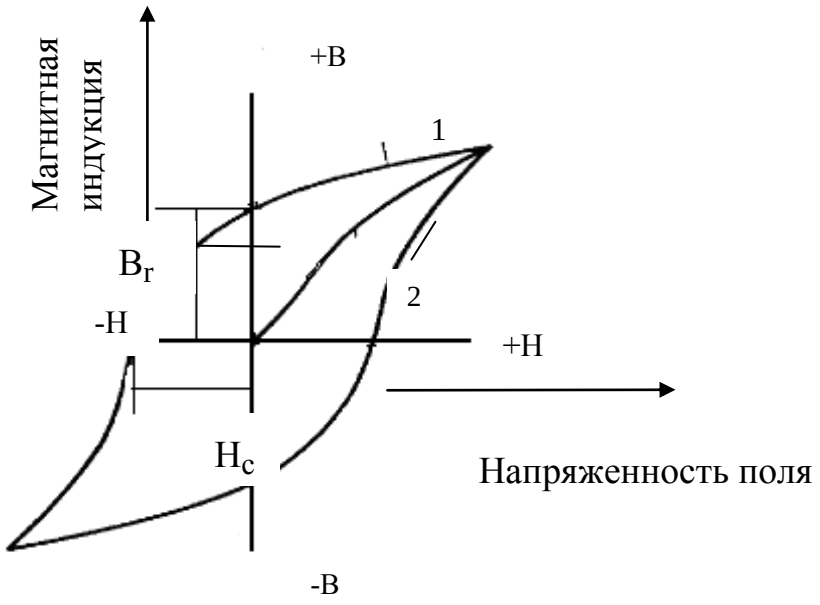


Рис. 6.1. Кривые намагничивания: 1 – гистерезисная; 2 – первичная

По петле магнитного гистерезиса определяются основные параметры магнитных материалов: индукция насыщения B_s, максимальная напряженность поля H_{max}, остаточная индукция B_r, коэрцитивная сила H_c. Площадь, заключенная внутри петли магнитного гистерезиса, является мерой энергии, преобразованной в теплоту при перемагничивании.

При намагничивании изменяется доменная структура кристалла ферромагнетика. В слабых полях наблюдается смещение границ доменов, в результате происходит увеличение тех доменов, у которых векторы намагниченности (ось ординат) составляют с направлением поля (ось абсцисс) меньший угол. Данная часть кристалла находится в наиболее энергетически выгодном положении и при увеличении напряженности

поля продолжает расти. В этот момент отмечается переориентация магнитных моментов.

Форму кривой можно интерпретировать следующим образом. На начальном этапе процесс намагничивания обратим. Далее с интенсивным ростом индукции он приобретает необратимость. Процесс смещения доменных стенок (слоёв) длится до момента полного исчезновения доменов, ориентированных невыгодно по отношению к полю. Каждый кристалл становится однодоменным. Конечный процесс намагничивания заключается в том, что векторы намагниченности кристаллов будут вращаться до тех пор, пока их направление не совпадёт с таковым внешнего поля. Этому будет соответствовать индукция насыщения B_S.

Намагничивание в полях с напряженностью меньше значения в точке H_S называют техническим, а при большем – истинным или парапроцессом. В последнем случае оставшиеся непараллельные магнитные моменты атомных остовов металлов поворачиваются параллельно полю. При намагничивании и размагничивании ферромагнетика происходит изменение линейных размеров и формы кристалла.

Это явление называют магнитострикцией. При техническом намагничивании размер домена (l – длина) в направлении магнитного поля изменяется на величину λ_l, называемую коэффициентом линейной магнитострикции и равную $\pm \Delta l/l_0$. Величина и знак его определяется природой ферромагнетика, кристаллографическим направлением и степенью намагниченности. Истинное намагничивание вызывает увеличение размеров кристалла, а именно его объема. Относительное изменение называют коэффициентом объемной магнитострикции парапроцесса λ_S. Он обычно очень мал.

Если размер кристаллов ферромагнетиков приближается к таковым у доменов, то при намагничивании и размагничивании возможен только процесс вращения векторов намагничивания, что сопровождается небольшими изменениями намагниченности M (или напряженности H) и индукции B. Петля принимает прямоугольную форму (ППГ). Коэффициент объемной магнитострикции λ_S при этом приобретает значения, определяемые как B_r/B_{max}. Величина его равная 0,05 означает двоичное хранение информации.

Намагничивание идет тем лучше, чем меньше константа кристаллографической магнитной анизотропии и коэффициент объемной магнитострикции. Уменьшить их влияние можно путем изменения химсостава ферромагнетика. В сплавах со структурой твердых растворов

его элементов константа кристаллографической магнитной анизотропии может быть равной нулю. Это наблюдается когда один компонент имеет данный параметр больше нуля, а второй меньше. Такое возможно, например, для сплавов железо-никель. Явление магнитострикции используется при конструировании ультразвуковых генераторов волн и других приборов.

Исходя из различий в значениях основных магнитных характеристик: остаточной магнитной индукции B_r, коэрцитивной силы H_c, магнитной проницаемости μ и формой петли гистерезиса (рис. 6.2) условно принято разделение материалов на магнитомягкие (ММ) и магнитотвердые (ММТ).

Магнитомягкие материалы применяются чаще всего как проводники магнитного потока, а магнитотвердые, как источники магнитного поля. Особую группу составляют материалы особого назначения, которые имеют сравнительно узкую область использования.

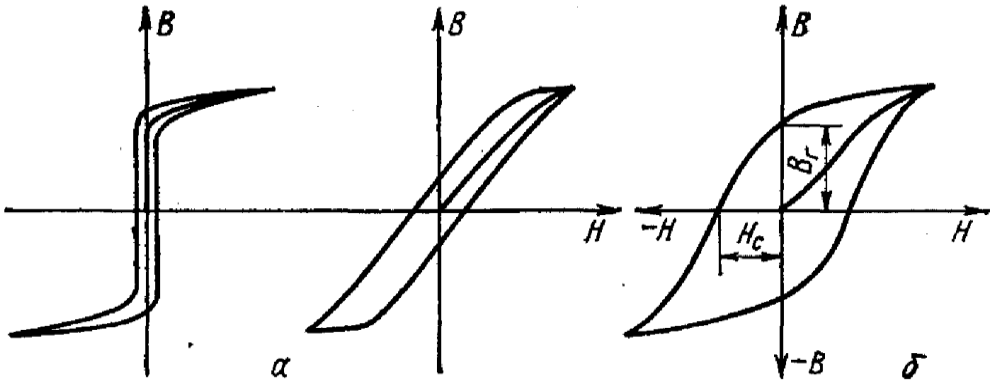


Рис. 6.2. Гистерезисные кривые для магнитомягкого (*а*)
и магнитотвердого (б) сплавов

6.2. Магнитомягкие материалы

Магнитомягкие материалы имеют малое значение коэрцитивной силы $H_c < 4$ кА/м, поэтому способны намагничиваться до насыщения даже в слабых магнитных полях. Они также должны обладать большой магнитной проницаемостью μ в слабых, средних и сильных полях, низкими потерями на перемагничивание (узкая петля гистерезиса небольшой площади) и высокой остаточной магнитной индукцией B. Кроме того, если они работают в условиях переменного намагничивания, к ним предъявляют требования относительно обеспечения минимальных энергетических потерь при перемагничивании. Эти материалы должны

иметь высокое удельное электросопротивление, с увеличением которого уменьшаются потери на паразитные вихревые токи.

Если высокая магнитная твердость достигалась получением неравновесной, высокодисперсной структуры, то для приобретения магнитной мягкости необходимо максимальное приближение к равновесному состоянию, укрупнить зерно, устранить источники, вызывающие искажение решетки и дробление блоков.

Мягкие магниты обладают следующими свойствами: однородность структуры (отсутствие окалины, бугров, вмятин), что ведет к повышению коэффициента заполняемости и соответственно уменьшению размеров изделий; независимость магнитных свойств от минимальных механических напряжений, приложенных к магнитопроводу, что позволяет использовать большие усилия сжатия, обжимки без ухудшения его параметров; наименьшее количество примесей и включений; высокая пластичность, обеспечивающая качественную вырубку пластин для магнитопроводов; а также незначительная кристаллографическая анизотропия.

В зависимости от особенности показателей ферромагнитных свойств (потери на вихревые токи) и областей применения мягкие магниты подразделяют на две группы: низко- и высокочастотные. В свою очередь низкочастотные сплавы делят на материалы: с высокой индукцией насыщения; с наибольшей магнитной проницаемостью и с особыми магнитными свойствами. К ним относятся ферриты. По составу это различные оксиды спеченные вместе.

Материалы с округлой петлей гистерезиса употребляют для работы в низкочастотных магнитных полях, с прямоугольной используют для изготовления устройств магнитной памяти. Их также применяют в производстве сердечников катушек, электромагнитов, трансформаторов и динамомашин.

В постоянных и низкочастотных магнитных полях (на частотах до единиц килогерц) применяют следующие высокоиндукционные металлические магнитомягкие материалы: технически чистое, электролитическое и карбонильное железо, низкоуглеродистую и кремнистую электротехническую сталь.

Наиболее подходящими из приведенного ряда являются чистые металлы, в первую очередь, технически чистое железо. Чем меньшее количество примесей в нем содержится, тем выше магнитная проницаемость. Поэтому оно содержит менее 0,05 % любых примесей. Оно имеет наиболее высокие значения индукции насыщения B_S из всех

ферромагнитных материалов, низкое удельное электрическое сопротивление, поэтому его используют для изготовления изделий, работающих в постоянных магнитных полях.

На очень чистом железе получена коэрцитивная сила H_c = 0,01 Э, тогда как Fe промышленного сорта имеет H_c = 1 Э.

На магнитные свойства материала, кроме химического состава, влияет его структура, особенно размеры зерна. На границах зёрен происходит искажение кристаллической решётки. Особенно легко выделяются фазы, содержащие углерод, поэтому, чем крупнее зерно, тем выше магнитные признаки. Для приобретения крупного зерна металл подвергают отжигу при высокой температуре, одновременно устраняя налёт.

Применяют следующие марки технического железа А (С 0,025 %; Si 0,025 %; Р 0,015 %) и Э (С 0,040 %; S 0,030 %; Р 0,025 %). После буквы Э далее могут следовать буквы А, характеризующие степень чистоты по примесям (Э, ЭА, ЭАА).

Технически чистое железо используют как шихтовый материал для производства почти всех ферромагнитных сплавов.

Электролитическое железо получают в результате электролиза солей железа(II) сульфата $FeSO_4$ или хлорида $FeCl_2$. Осажденный на катоде металл имеет значительный недостаток. Он содержит большое количество водорода, поэтому не обладает высокими магнитными свойствами. Для улучшения данных параметров материал подвергают серии переплавок в вакууме и многократных отжигов. Таким способом добиваются значений коэрцитивной силы H_c и максимальной магнитной проницаемости μ_{max} равными соответственно 30 А/м и 15 000.

Однако эти операции делают материал очень дорогим, поэтому его используют крайне редко. Из него изготавливают сердечники реле и электромагнитов, магнитных экранов, полюсов электрических машин и др.

Карбонильное железо получают в результате разложения его пентакарбонила $Fe(CO)_5$. При различных условиях производят порошкообразный или губчатый металл. В результате термической обработки в водороде оно приобретает высокие магнитные свойства.

Применяют карбонильное железо в качестве ферромагнитной фазы магнитодиэлектриков.

Низкоуглеродистая электротехническая сталь поставляется в неотожжённом состоянии с невысокими магнитными свойствами. Поэтому её подвергают специальной термообработке. Она заключается

в следующем: медленный нагрев до 900 °С, выдержка в течение двух – четырех часов и неторопливое охлаждение со скоростью не более 30 – 40 градусов в час до 600 °С. Процесс ведут или в защитной среде, предохраняющей сталь от окисления, или в активной (смесь азота с водородом), обеспечивающей дополнительную очистку от примесей.

Однако при нагреве можно получить зерно, которое при охлаждении не измельчается и значение коэрцитивной силы будет не больше, чем в обычном железе.

Термически обработанные низкоуглеродистые стали обладают следующими наиболее важными магнитными характеристиками: коэрцитивная сила H_c равна 64 – 96 А/м, максимальная магнитная проницаемость μ_{max} составляет 3 500 – 4 500 и содержание углерода достигает всего лишь 0,1 %.

Кремнистая электротехническая сталь представляет собой ферритный сплав железа с кремнием (Si 3 %). Инородные ядра кремния вносят большое количество искажений кристаллической решетки твердого раствора, и обеспечивает высокую коэрцитивную силу и электросопротивление. Кремний уменьшает площадь петли гистерезиса, увеличивает склонность стали к росту зерна, что в свою очередь способствует росту магнитной проницаемости. Большое электросопротивление легированного кремнием феррита уменьшает у сплава потери на токи Фуко. Однако в кремнистой электротехнической стали имеет место хаотичное расположение кристаллов в структуре сплава, поэтому он обладает изотропными свойствами со статистически постоянной средней намагниченностью по любому направлению.

Для еще более существенного улучшения магнитных свойств данных сплавов их подвергают магнитному текстурированию (создание магнитной текстуры), которое заключается в холодной прокатке. В результате большинство зерён кристаллов ориентируются лёгким намагничиванием вдоль проката, т.е. сплав текстурируется, говорят, что он приобретает текстуру прокатки. Холоднокатаная сталь становится магнитно-анизотропной. Деформация в холодном состоянии приводит к появлению больших внутренних напряжений, что вызывает рост коэрцитивной силы H_c.

Применение текстурованной стали в трансформаторах различного назначения позволяет снижать их массу и размеры на 20 – 40 %. Горячекатаные стали в отличие от холоднокатаных не имеют магнитной текстуры, т.е. магнитно–изотропны. Однако незначительное упорядочение зерен и связанная с этим анизотропия свойств наблюдается и при горячей прокатке.

Электротехническую сталь (ЭТС) изготавливают в виде тонких листов, которые используют для изготовления сердечников трансформаторов, магнитопроводов электрических машин и аппаратов переменного и постоянного тока.

Маркируют электротехнические стали буквой Э, после которой следуют цифры: первая указывает содержание кремния – «1» от 0,8 – 1,8 %; «2» – 1,8 – 2,8 %; «3» – 2,8 – 3,8 %, «4» – 3.8 – 4,8 % (более 4,8 % Si сталь становится очень хрупкой, поэтому не применима). Вторая цифра характеризует уровень электрических свойств (чем она больше, тем выше свойства). После двух чисел ставят один или два нуля. Один показывает, что сталь холоднокатанная текстурованная, а два – холоднокатанная мало текстурованная. Текстурованная электротехническая сталь называется трансформаторной, а нетекстурованная – динамной. Трансформаторная и динамная стали должны содержать менее 0,1 % углерода C и 0,8 – 4,8 % кремния Si.

Удельные потери на перемагничивание тем меньше, чем тоньше лист, поэтому они производятся толщиной не более 0,35 и 0,50 мм.

Если в процессе изготовления сталь претерпевает даже незначительную пластическую деформацию, то магнитные свойства ухудшаются за счёт увеличения внутренних напряжений. Для улучшения магнитных свойств проводят отжиг при 750 – 800 °C с медленным охлаждением (менее 50 °C/c).

Легированные электротехнические сплавы используют в изделиях, работающих при частотах меньше 400 Гц (герц). Стали с очень малым содержанием кремния идут на изготовление сердечников, применяемых при частотах до 100 Гц.

В отдельных случаях употребляют сплавы не только на основе железа, но и никеля или кобальта.

Самыми высокоиндукционными являются детали из высоколегированных железокобальтовых сплавов. В качестве добавок берется ванадий. Например, сплав марки 50КФ2 – 50 % Co и 2 % V (B_s = 2,3 Тл), но из-за дефицитности кобальта применение данных сплавов ограничено. Наибольшие величины B_s также имеют редкоземельные элементы.

При повышении частоты перемагничивания до десятков мегагерц (диапазон высоких частот) потери на вихревые токи у магнитомягких сплавов возрастают настолько, что их использование становится неэффективным. Уменьшение магнитной индукции и повышение удельного электрического сопротивления сглаживают данные недостатки. Одновременно такими параметрами обладают магнитомягкие ферриты и магнитодиэлектрики.

Магнитомягкие ферриты представляют собой керамические вещества, которые получают спеканием оксидов железа(III) Fe_2O_3 и других металлов.

Наибольшее распространение получили те, которые имеют кубическую структуру подобно минералу шпинели $Mg•Al_2O_3$. В промежутках между анионами кислорода их кристаллической решетки размещаются катионы соответствующего металла. По физической природе они являются полупроводниками с удельным электрическим сопротивлением до 10^{16} Ом•м.

Основными характеристиками магнитомягких ферритов наряду с указанными выше для всех магнитных материалов являются: индукция насыщения B_s, тангенс угла магнитных потерь $tg\delta_м$, критическая частота $f_{кр}$, температурный коэффициент магнитной проницаемости α_μ и коэффициент стабильности $К_\mu$.

В нормальных условиях индукция насыщения B_s составляет 0,1 – 0,5 Тл, что сравнительно ниже таковой у металлов и сплавов данного типа. В высокочастотных полях за счет того, что у ферритов малы размагничивающие вихревые токи, B_s значительно увеличивается и становится выше, чем у магнитомягких металлов и сплавов. Для ферритов начальная магнитная проницаемость лежит в интервале 20 – 20 000 ед., а максимальная равна 35 000 ед.

Тангенс угла магнитных потерь $tg\delta_м$ характеризует магнитные потери, возникающие в ферритных сердечниках при перемагничивании. Он включает в себя составляющие потерь на гистерезис, на вихревые токи и на магнитную вязкость. В высокочастотных (слабых) полях потери на гистерезис малы, а на вихревые токи, вследствие высокого удельного электрического сопротивления, ничтожны и ими можно пренебречь. Поэтому для ферритов в слабых полях потери определяются лишь магнитной вязкостью материала.

Частота, при которой тангенс угла магнитных потерь резко возрастает и достигает значения равного 0,1, называется критической $f_{кр}$.

Начальная магнитная проницаемость с ростом температуры повышается, а при подходе к температуре Кюри резко снижается в связи с потерей ферромагнитных свойств.

Температурная зависимость магнитной проницаемости оценивается относительным температурным коэффициентом магнитной проницаемости, который вычисляется по формуле (6.1), где T_1 *и* T_2 –

температуры, при которых проводились измерения; ТКμ – температурный коэффициент магнитной проницаемости, $К^{-1}$.

$$\alpha_{\mu} = \frac{TK\mu}{\mu_{T_2}} = \frac{\mu_{T_2} - \mu_{T_1}}{\mu_{T_1}^2 \cdot (T_2 - T_1)} \qquad (6.1)$$

Стабильность магнитной проницаемости во времени выражается коэффициентом стабильности и определяется из соотношения (6.2), где $К_{\mu}$ – коэффициент стабильности, показывающий изменение параметра в течение года, %; μ_1 и μ_2 – начальная магнитная проницаемости в моменты времени t_1 и t_2

$$K_{\mu} = \left(\frac{\mu_{t_2} - \mu_{t_1}}{\mu_{t_1}} \right) \cdot \lg t_2 / t_1 \cdot 100\% \qquad (6.2)$$

В первый год после изготовления коэффициент стабильности ферритов составляет около 3 %, в дальнейшем изменения начальной магнитной проницаемости незначительны.

По составу ферриты могут быть одинарными (моно-), двойными (би-) и многокомпонентными (полиферриты). Наибольшего распространения достигли бифферриты: марганцевоникелевые, никелевоцинковые и литиевоцинковые.

Марганцевоникелевые ферриты получают только в случае применения очень чистого сырья и при обжиге в вакууме или азоте. Они имеют: высокие значения начальной магнитной проницаемости (для лабораторных образцов до 40 000, а для промышленных образцов меньше 600); малые потери на перемагничивание до 10^8 Гц; низкая остаточная и относительно большая максимальная индукция.

Их применяют для изготовления сердечников импульсных трансформаторов с узким фронтом импульса и аппаратуры дальней связи.

Никелевоцинковые ферриты предназначены для использования в слабых полях при 1 100 МГц. Они обладают малыми потерями, низкой начальной магнитной проницаемостью в широком интервале температур; высокой временной стабильностью $\mu_н$ (составляет десятые доли процента в год). Их магнитная проницаемость зависит от температуры, частоты и параметров подмагничивающего поля, механические воздействия не оказывают влияния на неё. Практически все свойства данных ферритов зависят от состава и технологии изготовления.

По величине $\mu_н$ их делят на четыре группы.

Ферриты первой группы характеризуются высокой магнитной проницаемостью (более 1 000), наиболее низкой граничной частотой, невысокой температурой Кюри, узким диапазоном рабочих температур. Они применяются для изготовления сердечников, работающих при частотах до нескольких сот килогерц.

Ко второй группе относятся материалы со средним значением $\mu_н$ (интервал 200 – 600), повышенным значением температуры Кюри, меньшими потерями при перемагничивании, более высоким электрическим сопротивлением. Из них производят сердечники катушек постоянной и переменной индуктивности (вариометров) и магнитных антенн, которые можно эксплуатировать на частотах до нескольких мегагерц.

Низкой магнитной проницаемость (100 – 150) обладают ферриты третьей группы. Они также имеют высокие значения точки Кюри (400 °С и выше), более широкий диапазон рабочих частот и температур. Их используют для получения изделий, работающих на частотах в несколько десятков мегагерц.

Материалы четвертой группы имеют сверхнизкую $\mu_н$ (10 – 50), располагают граничными частотами до 200 МГц, большим электрическим сопротивлением, высокой термостабильностью, незначительными потерями на перемагничивание. Их применяют для изготовления сердечников высокочастотных катушек индуктивности.

Литиевоцинковые ферриты обладают самым низким температурным коэффициентом магнитной проницаемости, малыми потерями на вихревые токи до частот $2 \cdot 10^8$ Гц, гистерезисные потери самые высокие.

Сердечники контурных катушек из данных материалов в диапазоне частот $(1 – 2) \cdot 10^8$ Гц имеют более высокую добротность.

Магнитодиэлектрики представляют собой прессованный магнитный материал, состоящий из порошкообразных частиц ферромагнита, изолированных друг от друга диэлектриком.

Ферромагнитная основа употребляется в порошкообразном состоянии с определенным размером и формой частиц. Она должна иметь требуемые магнитные свойства, достаточную механическую прочность и химическую инертностью к диэлектрику. В этом качестве обычно употребляют сплавы типа альсифер и карбонильное железо.

Диэлектрик должен иметь достаточную эластичность, хорошую цементирующую способность и химическую инертностью по отношению к ферромагниту. Из большого числа изоляционных материалов в данном случае применяют бокелит, полистирол, каучуки и др.

Изделия из магнитодиэлектриков относятся к более высоким классам точности, чем детали из ферритов, но по ряду параметров уступают им.

Их характерной особенностью является высокая стабильность магнитной проницаемости при модифицировании внешнего поля. Например, при увеличении напряженности поля в несколько раз магнитная проницаемость магнитодиэлектрика изменяется на 15 – 20 %, в ферромагните при этих условиях она возрастает в сотни раз.

Наибольшее применение находят материалы на основе альсифера, пермаллоев и карбонильного железа.

Альсиферы представляют собой сплав алюминия (аль-), кремния (-си-) и железа (-фер). Их оптимальный состав: 5,4 % A1; 9,6 % Si и 85 % Fe. При этом материал имеет: μ_0 = 35 000 Гс/Э, μ_{max} = 120 000 Гс/Э, H_c = 1,76 А/м, B_s = 1,1 Тл, ρ_0 = 0,81 мкОм•м. Наибольшего применения нашли сплавы с концентрацией кремния от 9 до 11 % и алюминия 7,4 %. Их параметры отличаются незначительно μ_0 = 3 000 – 34 900 Гс/Э, H_c = 1,8 А/м и ρ_0 = 0,81 мкОм•м. Изменением содержания кремния и алюминия также можно регулировать температурный коэффициент магнитной проницаемости и добиться нулевого его значения. Данные сплавы нековки, хрупки и высокотверды, не содержат дефицитных металлов и имеют низкую стоимость.

Альсиферы применяют для изготовления деталей, работающих в постоянных магнитных полях (экраны, детали магнитопроводов). Изделия производят только методом фасонного литья.

Пермаллои это в основном железоникелевые или железоникелево-кобальтовые сплавы. Они имеют исключительно высокую начальную магнитную проницаемость, почти в 10 раз превышающую таковую обычного технического железа $\mu_н \leq 4$ мГн/м, B_s = 1,5 Тл и $\mu_н \leq 35$ мГн/м и B_s = 0,75 Тл. Пермаллои также обладают повышенным удельным электросопротивлением, что очень важно для приборов, работающих в слабых полях (радио, телефон, телеграф).

Для улучшения электромагнитных и технологических свойств их дополнительно легируют. Молибден и хром уменьшают чувствительность к остаточным напряжениям, повышают удельное электросопротивление и магнитную проницаемость. Медь стабилизирует свойства, улучшает механическую обрабатываемость и удельное сопротивление, которое также повышают кремний и марганец.

Все железоникелевые сплавы поставляют в виде горячекатаных листов, прутков и холоднокатаных лент толщиной от 2,5 мм до нескольких мкм только в неотожженном виде. Поэтому свойства пермаллоев должны

быть значительно улучшены магнитной термической обработкой в интервале температур 1 000 – 1 200 °С, максимально доведя магнитную проницаемость до 20 000 Гс/Э. При этом гарантированные магнитные свойства получают при строгом контроле температурного режима отжига.

Отожженные изделия должны быть светлыми, свободными от оксидов, темных пятен, цветов побежалости. Термообработанные детали необходимо оберегать от ударов, изгибов, рихтовки, сильного сдавливания обмоткой.

В зависимости от концентрации Ni их делят на низко- и высоконикелевые, содержащие соответственно 45 – 50 % (гайперники) и 79 – 83 % Ni.

Низконикелевые сплавы в магнитных цепях используют чаще, чем высоконикелевые. Они применяются в качестве материалов для производства изделий, работающих в переменных магнитных полях, особенно при повышенных частотах.

По сравнению с первыми высоконикелевые сплавы обладают следующими свойствами: малая кристаллографическая анизотропия и магнитострикция; более высокая магнитная проницаемость; индукция насыщения B_s и удельное электрическое сопротивление приблизительно в 1,5 – 2,0 раза меньше; термическая обработка сложнее; более дорогие; магнитные свойства значительно сильнее зависят от механических напряжений, чистоты и состава.

Данные пермаллои применяют в качестве материала для сердечников мощных силовых трансформаторов и других устройств, для которых важно создание большого магнитного потока.

Маркировка железоникелевых сплавов своеобразна: первые две цифры указывают содержание Ni в %, символ после буквы Н обозначает дополнительное легирование (Х – хромом, С – кремнием, М – молибденом), в конце марки литера А означает высшее качество). Например: 45Н, 50НХС, 79НМ. У таких сплавов μ_0 лежит в интервале 14 000 – 22 000 Гс/Э. Для сплава 79НМА μ_0 составляет до 50 000 Гс/Э.

Магнитодиэлектрики на основе пермаллоев по сравнению с альсиферовыми обладают более высокой магнитной проницаемостью составляющей 200 – 250 и пониженным температурным коэффициентом магнитной проницаемости.

Из-за высокой пластичности использование нелегированных пермаллоев в данном качестве невозможно. Поэтому для производства магнитодиэлектриков в основном употребляют порошки из молибденового пермаллоя. Для придания этим сплавам хрупкости их дополнительно

легируют небольшим количеством серы, которую вводят в процессе плавки. Такой сплав относительно легко измельчается в мелкодисперсный порошок с размерами частиц порядка десятка микрометров.

Магнитодиэлектрики на основе карбонильного железа имеют широкий рабочий диапазон частот, минимальные магнитные потери, высокие временную стабильность и влагопоглощаемость, поэтому изделия из них должны герметизироваться. Их начальная магнитная проницаемость насыщения составляет 3 000 единиц.

Промышленность выпускает карбонильные магнитодиэлектрические порошки двух классов с размером частиц до 1 – 5 мкм: Р – для радиоаппаратуры и П – для проводной связи. Их применяют для изготовления сердечников катушек индуктивности фильтров и контуров.

6.3. Магнитотвердые материалы

Магнитотвердые материалы характеризуются большими значениями коэрцитивной силы H_c и магнитной индукции B_s, но малой величиной магнитной проницаемости μ. Чем «тверже» магнитный материал, т. е. чем выше его коэрцитивная сила, тем меньше его магнитная проницаемость. Для ММТ свойственна широкая петля гистерезиса.

Это преимущественно сплавы, а не чистые металлы. В основном сплавы однофазные с однодоменной неравновесной структурой кристаллов или в редких случаях многофазные, но с различной магнитностью основы и включений. Свойства данных материалов оценивают стабильностью в условиях длительной эксплуатации при возможных колебаниях температуры.

Влияние температуры на величину остаточной магнитной индукции $B_г$, которая соответствует максимальному значению магнитной индукции для данного материала B_{max}, описывают температурным коэффициентом остаточной магнитной индукции (α, $К^{-1}$). Его вычисляют по формуле (6.3), где $(B_r)_1$, и $(B_r)_2$ – остаточная индукция при температурах T_1 и T_2, соответственно.

$$\alpha_B = \frac{(B_r)_2 - (B_r)_1}{(B_r)_1 \cdot (T_2 - T_1)} \qquad (6.3)$$

Важнейшей характеристикой этих сплавов при оценке качества наряду с другими параметрами является максимальная удельная магнитная энергия ω_{max}. Она определяется как $\omega_{max} = (BH)_{max}/2$ и единицей её измерения является $Дж/м^2$.

Нестабильность параметров вызывается структурными изменениями (старением), а также ударами и вибрацией (магнитное старение). В последнем случае параметры легко восстанавливаются повторным намагничиванием.

Они применяются для постоянных магнитов, для записи и хранения информации (звуковой, цифровой, видеоинформации и др.).

По способу их изготовления их классифицируют на литые, порошковые и деформируемые.

Первые два вида это системы типа железо-никель-алюминий. Литые сплавы содержат 6,5 – 16,0 % Al; 12 – 35 % Ni и остальное железо (ферромагнитная основа). Иногда их дополнительно легируют такими элементами, как кобальт, медь, титан и ниобий. Все они улучшают магнитные свойства, а медь снижает их разброс при неизбежных колебаниях состава. Наиболее распространенными являются сплавы железо-никель-алюминий, легированные медью и кобальтом. Они относятся к прецизионным, так как их качество в решающей степени определяется строгим соблюдением технологических факторов.

Магнитотвердые литые материалы получают дисперсионным твердением при охлаждении с определенной скоростью от температуры плавления до точки начала распада.

Марки этих материалов содержат литеры Ю и Н, указывающие на наличие в них алюминия и никеля. При использовании легирующих металлов в обозначение вводят соответствующие им дополнительные буквы, например, сплав системы железо–никель–алюминий, легированный кобальтом, марки ЮНДК.

Бескобальтовые сплавы обладают относительно низкими магнитными свойствами, но они являются самыми дешевыми. В наиболее используемых материалах, называемых «Альнико»-ЮНДК (11 – 14 % Al; 22 – 34 % Ni, остальное железо), структура кристаллов столбчатая, в них можно получить коэрцитивную силу H_c от 400 до 500 Э; остаточную магнитную индукцию B_r от 6 000 до 7 000 Гс (0,6 – 0,7 Тл). Такие высокие магнитные свойства позволяют изготавливать из них мощные магниты весьма малых габаритов. Это очень важно в приборостроении.

Кобальтовые сплавы обладают относительно высокими магнитными свойствами и магнитной изотропностью. Они делятся на низко-, средне- и высококобальтовые. Первые в данном качестве практически не используются.

Средне- и высококобальтовые сплавы представляют собой системы с магнитной или с магнитной и кристаллической текстурой с концентрацией кобальта от 12 и более %.

Магнитную текстуру получают охлаждением сплава в магнитном поле с напряженностью 160 – 280 кА/м от 1 250 – 1 300 °С до 500 °С. Она представляет собой макроструктуру в виде столбчатых кристаллов, ориентированных в направлении лёгкого намагничивания. При этом магнитные характеристики улучшаются лишь в направлении действия поля, т.е. материал становится магнитоанизотропным.

Для сплавов, содержащих 12 % кобальта, термомагнитная обработка увеличивает магнитную энергию приблизительно на 20 %, а с концентрацией кобальта 20 – 25 % – на 80 % и более. Данный процесс понижает температуру начала дисперсного распада с 950 °С для бескобальтового до 800 °С в сплаве с 24 % кобальта. При этом у высококобальтовых систем повышается температура Кюри с 730 до 850 °С. Высококобальтовые сплавы типа «Магнико» подвергаются закалке в магнитном поле, благодаря чему достигаются высокие значения остаточной магнитной индукции $B_г$, лежащие в диапазоне 7 500 – 12 300 Гс.

Из высококобальтовых текстурированных сплавов производят малогабаритные магнитные изделия, требующие высоких магнитных свойств и магнитной анизотропии.

Находят применение литые сплавы группы «Ални» (ЮН1 – Ални1; ЮН2 – Ални2; ЮН3 – Ални3), у которых коэрцитивная сила H_c лежит в интервале 250 – 500 Э; остаточная индукция $B_г$ составляет от 5 000 до 7 000 Гс; Алниси-ЮНС (1,0 % Si); Альнико (ЮНДК12; ЮНДК15; ЮНДК18) с коэрцитивной силой H_c от 500 до 650 Э и остаточной магнитной индукцией $B_г$ в диапазоне 6800 – 9000 Гс и Магнико (ЮНДК24) с H_c и $B_г$ равными соответственно 5 003 Э и 12 300 Гс.

Общий недостаток данных типов сплавов составляют повышенная хрупкость и высокая твердость.

Этих несовершенств лишены порошковые сплавы. Они мелкодисперсные, неравновесные и не пористые, но магнитные свойства у них несколько ниже, чем у предыдущих.

Порошковые магнитотвердые материалы подразделяют на металлокерамические, металлопластические, оксидные и микропорошковые.

Металлокерамические магниты по свойствам лишь немного уступают литым, но дороже их. Получают их прессованием порошкообразных металлических сплавов без дополнительной обработки. В данных целях используют сплавы ЮНДК (системы Fe-Ni-Al, легированные кобальтом); на основе платины (Pt-Co и Pt-Fe)и на основе редкоземельных металлов.

Магниты из порошкообразных сплавов ЮНДК имеют свойства по параметрам $B_г$ и ω_{max} на 10 – 20 % ниже, чем из литых этого же состава, благодаря повышенной пористости спеченного материала. Однако по механической прочности в 3 – 6 раз превосходят первые.

Платиновые магнитные материалы обладают высокой коэрцитивной силой и стабильностью параметров; по максимальной удельной магнитной энергии они со сравнимы со сплавом ЮНДК24.

Сплавы на основе редкоземельных металлов и урана при заданных определенных соотношениях компонентов имеют очень большую коэрцитивную силу (предельное теоретическое значение составляет 1 032 кА/м) и рекордные величины максимальной удельной магнитной энергии (предельное теоретическое значение достигает 112 кДж/м^3).

Среди данных типов материалов наибольшее практическое применение имеют интерметаллические соединения типа RCo_5, где R – редкоземельный металл.

Их получают холодным прессованием порошка до высокой степени плотности или спеканием брикетов из порошков в присутствии жидкой фазы, а также литьем многокомпонентных сплавов, в которых кобальт замещен медью или железом.

В марке соединения буква К означает кобальт, С – самарий, П – празеодим и др.

Все металлокерамические материалы применяют для изготовления миниатюрных постоянных магнитов сложной формы.

Металлопластические магниты имеют пониженные свойства по сравнению с литыми, однако они обладают большим электрическим сопротивлением, малой плотностью и меньшей стоимостью.

Получают их, как и металлокерамические, из порошков сплавов, которые прессуют вместе с изолирующей связкой и нагревают до невысоких температур, необходимых для полимеризации связующего вещества.

Оксидными называют магнитные материалы на основе ферритов бария и кобальта, которые представляют собой смеси соответствующих оксидов $BaO•6Fe_2O_3$ и $CoO•Fe_2O_3$.

Бариевые магниты по сравнению с литыми обладают следующими свойствами: значения остаточной магнитной индукции в 2 – 4 раза меньше; удельное электрическое сопротивление ($10^4 – 10^7$ Ом•м) в миллионы раз выше; большая коэрцитивная сила, что придаёт им повышенную стабильность при воздействии внешних магнитных полей,

ударов и толчков; плотность примерно в 1,5 раз меньше таковой сплавов типа ЮНДК, что существенно снижает массу магнитных систем; поэтому их используют в цепях, подвергающихся действию высокочастотных полей; не содержат дефицитных и дорогих металлов, поэтому по стоимости они примерно в 10 раз дешевле магнитов из сплавов ЮНДК.

К недостаткам бариевых магнитов относят: плохие механические свойства (высокая хрупкость и твёрдость); большую зависимость магнитных свойств от температуры (температурный коэффициент остаточной магнитной индукции в 10 раз больше, чем литых); после охлаждения до –60 °С и ниже и последующего нагревания до первоначальной температуры магнитные свойства не восстанавливаются. Промышленность выпускает бариевые изотропные БИ и анизотропные БА магниты.

Магнитные материалы из ферритов кобальта по сравнению с бариевыми имеют более высокую стабильность параметров; температурный гистерезис проявляется не в области отрицательных температур, а при нагревании выше 80 °С; дорогие.

Прессованием специально подготовленного микропорошка марганцевовисмутового сплава (23 % Mn и 77 % Bi) получают магниты, которые состоят из отдельных частиц с одинаковой ориентацией осей легкого намагничивания. Они сохраняют магнитные свойства только до температуры не ниже 20 °С (при понижении температуры свойства быстро ухудшаются и для их восстановления необходимо повторное намагничивание), что существенно ограничивает их применение.

Железные и железокобальтовые микропорошковые магниты изготавливают с применением химических способов получения частиц необходимого размера (0,01 – 0,1). Порошки прессуют и пропитывают раствором смол для повышения коррозионной стойкости изделий.

Существуют магнитотвердые материалы, которые имеют узкоспециальное применение: пластически деформируемые сплавы, эластичные магниты, материалы для магнитных носителей информации, жидкие магниты и многие другие.

Пластически деформируемые сплавы имеют хорошие пластические свойства; поддаются всем видам механической обработки (хорошо штампуются, режутся ножницами, обрабатываются на всех металлорежущих станках); имеют высокую стоимость.

Наиболее известными и применяемыми являются материалы на основе сплавов кунифе и викаллой.

Кунифе – система медь-никель-железо (Cu-Ni-Fe) обладает анизотропностью (намагничивается в направлении прокатки). Применяются в виде проволоки с малым диаметром и штамповок.

Викаллой – сплав кобальта с ванадием получают в виде высокопрочной магнитной ленты и проволоки. Из него изготавливают также очень мелкие магниты сложной конфигурации.

Эластичные магниты представляют собой изделия на резиновой основе с наполнителем из мелкого порошка магнитотвёрдого материала. В данном качестве чаще всего используют феррит бария. Детали могут быть любой формы; имеют высокую технологичность (легко режутся ножницами, штампуются, сгибаются, скручиваются) и невысокую стоимость.

«Магнитную резину» применяют в качестве листов магнитной памяти для ЭВМ, для отклоняющих и корректирующих систем.

Магнитные носители информации при перемещении создают в устройстве считывания информации переменное магнитное поле, которое изменяется во времени так же, как записываемый сигнал.

Они должны отвечать следующим требованиям: высокая остаточная магнитная индукция для повышения уровня считываемого сигнала; для уменьшения эффекта саморазмагничивания приводящего к потере записанной информации, коэрцитивная сила должна быть как можно более высокой; для облегчения процесса стирания записи желательна малая величина коэрцитивной силы, что противоречит предыдущему пункту; большие значения коэффициента выпуклости, что удовлетворяет сочетанию требований высокой остаточной магнитной индукции и минимальной чувствительности к саморазмагничиванию; высокая температурная и временная стабильность магнитных свойств.

Материалы для магнитных носителей информации представляют собой металлические ленты и проволоку из магнитотвердых веществ, сплошные металлические, биметаллические или пластмассовые ленты и магнитные порошки, которые наносятся на ленты, металлические диски и барабаны, магнитную резину и др.

Сплошные металлические ленты и проволоку из викаллоя используют в основном в специальных целях и при работе в широком диапазоне температур.

Основными недостатками данного типа материалов являются трудность монтажа записи, быстрый износ записывающих и воспроизводящих устройств и высокая стоимость.

Свойства лент, дисков и барабанов с покрытием магнитными порошками зависят: от параметров исходных материалов (остаточная намагниченность порошка должна быть возможно более высокой); степени измельчения частиц (размеры частиц колеблются от долей микрометра

до единиц микрометров); объемной плотности магнитного материала в рабочем слое; ориентации частиц с анизотропией формы; толщины рабочего слоя порошка (он должен быть максимально тонким); качеств металлической ленты (она должна быть гладкой и гибкой для обеспечения максимального магнитного контакта с устройствами считывания).

Несмотря на то, что ленты на пластмассовой основе по сравнению с подобными изделиями на металлической подложке обеспечивают меньший сигнал, они находят наиболее широкое распространение. Из пластических масс в данном качестве используют ацетилцеллюлозу или лавсан. Из них производят полотно толщиной 20 – 50 мкм, которое изготавливается гладким, так как шероховатость может быть причиной шумов при записи и воспроизведении сигнала.

Жидкие магниты представляют собой жидкость, наполненную мельчайшими частицами магнитотвердого материала. Данные магниты на кремнийорганической основе не расслаиваются под действием даже сильных магнитных полей, сохраняют работоспособность от –70 до + 150 °С.

Высокоуглеродистая сталь используется для изготовления небольших по размеру магнитов. Употребляются марки У10 – У12, имеющие после закалки H_c = 60 – 65 Э и B_r = 8 000 – 8 500 Гс. Она относится к наиболее простой по составу и является дешевой.

Хромистая сталь (1,0 % С и 1,5 – 3,2 % Cr) имеет приблизительно такие же магнитные свойства, как и углеродистая. Наибольшее применение нашли марки ЕХ; ЕХ3 (1,3 – 3,6 % Cr); ЕВ6 (6,2 % W); ЕХ5К5 (до 6,5 % Co), ЕХ9К15М2. Последние две – это кобальтовые стали, имеющие значительно повышенные магнитные свойства (H_c = 100 – 170 Э и B_r = 8 000 – 8 500 Гс), но из-за дефицитности и высокой стоимости кобальта практически не применяющиеся.

6.4. Магнитные материалы специального назначения

Магнитомягкие субстанции, которые разработаны для частного применения в устройствах, когда требуется использование одного или двух параметров с максимальными значениями, называются магнитными материалами специального назначения. Сюда относятся материалы с прямоугольной петлей гистерезиса (ППГ), термомагнитные и магнито-стрикционные, а также сверхвысокочастотные ферриты.

Степень прямоугольности петли оценивается соответствующим коэффициентом a, который рассчитывается как $a = B_r/B_{max}$, где B_r – остаточная магнитная индукция, отвечающая максимальному значению магнитной индукции B_{max}.

Для петли гистерезиса с идеальной прямоугольностью a = 1,0; для реальных применяемых материалов он лежит в интервале 0,85 – 0,98.

Магнитный сердечник с идеальной петлей имеет два устойчивых магнитных состояния, соответствующих положительному $+B_r$ и отрицательному $-B_r$ значениям остаточной магнитной индукции (см. рис. 2.2), и представляют собой магнитный элемент для хранения и переработки двоичной информации. Условно принимают состояние намагниченности материала $+B_r$ за 1, а $-B_c$ за 0.

Важной характеристикой материалов с ППГ является зависимость их свойств от температуры, при повышении которой площадь петли и ее прямоугольность уменьшается, т.е. происходит снижение коэрцитивной силы H_c, остаточной индукции B_r и коэффициента a. При охлаждении регистрируется обратный процесс. Степень понижения этих параметров оценивается температурными коэффициентами остаточной индукции $ТКВ_c$ и коэрцитивной силы $ТКН_c$.

Для описания скорости перемагничивания используют коэффициент переключения K_g, который характеризует минимальную амплитуду импульса магнитного поля, необходимую для полного переключения сердечника, т.е. для его перемагничивания.

По способам получения ферриты с ППГ разделяют на материалы со спонтанной и с индуцированной (наведённой) прямоугольностью петли.

Технология производства одна и та же, только для получения ферритов с индуцированной петлей последней стадией процесса является термомагнитная обработка.

Литиевые ферриты приобретают необходимые свойства в ходе получения добавлением натрия, магния, марганца и некоторых других металлов. В процессе производства выполняется строгое соблюдение состава и определенной концентрации кислорода при спекании. Некоторые магнитные характеристики у них следующие: коэффициент прямоугольности равен 0,9 при малых значениях коэффициента переключения K_g 48 – 52 А мкс/с; коэрцитивная сила составляет от 140 до 1200 А/м. Они имеют хорошую термостабильность электромагнитных параметров.

Наибольшего распространения и применения достигли марганец–магниевые ферриты. Они обладают простотой в изготовлении, но по термостабильности уступают литиевым. Добавки оксидов цинка и кальция повышают магнитную индукцию и снижают коэрцитивную силу.

Некоторые магнитомягкие железоникелевые и железоникель-кобальтовые сплавы (с заданным определенным составом), легированные молибденом или медью имеют прямоугольную петлю гистерезиса.

Их производят в виде лент проката и микронного проката толщиной соответственно 20 – 500 мкм и 3 мкм. Данные материалы применяют для изготовления сердечников с частотой перемагничивания примерно десятки килогерц и микронного проката с минимальным коэффициентом переключения.

Термомагнитные материалы характеризуются сильной зависимостью намагниченности М от температуры в полях, близких к области насыщения материала. Они функционируют обычно в режиме насыщения в интервале рабочих температур от –60 до +60 °С.

К ним предъявляются следующие требования: низкие температуры Кюри, близкие к рабочему интервалу; высокие значения температурного коэффициента индукции насыщения $ТКВ_S$ и магнитной проницаемости $ТК_м$; определенная форма термомагнитной характеристики (кривой зависимости магнитной индукции от температуры при постоянной напряженности магнитного поля), чем более крутой ее ход, т. е. чем чувствительнее материал к изменению температуры, тем меньше потери магнитного потока; устойчивая работа в диапазоне температур от –60 до +80 – 100 °С; малые поля, необходимые для насыщения; высокая воспроизводимость характеристик.

К термомагнитным сплавам относят компенсаторы (системы железо-никель-хром), кальмаллои (никель-медь) и термаллои (никель-железо).

Наиболее широко применяют компенсаторы, которые обладают следующими характеристиками: полная обратимость магнитных свойств в диапазоне от –65 до +180 °С; большие значения намагниченности насыщения M_S; высокие значения температурных коэффициентов намагниченности насыщения $ТКМ_S$ и индукции насыщения $ТКВ_S$; высокие линейность магнитных характеристик и воспроизводимость параметров; хорошая механическая обрабатываемость.

Кальмаллои обладают сравнительно малой магнитной индукцией, поэтому магнитные стержни из них имеют большие сечения.

Термаллои имеют следующими характеристиками: необратимое изменение свойств под действием отрицательных температур; сильная зависимость точки Кюри от состава (изменение концентрации никеля на 0,25 % смещает её на 10 К); плохая воспроизводимость параметров.

Многослойные материалы получают совместной прокаткой листов или полос из термомагнитных сплавов с различными свойствами. Требуемых параметров добиваются подбором исходных полос с необходимыми свойствами и размеров (толщины). Они имеют слабую зависимость намагниченности насыщения M_S от напряженности

магнитного поля, малые параметры полей насыщения, возможность заранее рассчитать требуемые свойства материалов, разнообразие характеристик, однотипность технологии изготовления.

Магнитомягкие материалы с низкой точкой Кюри применяют в устройствах, эксплуатируемых в интервале температур с расширенной положительной областью.

Термомагнитные материалы используют в качестве магнитных шунтов и добавочных резисторов для компенсации температурной погрешности или обеспечения изменения магнитной индукции в воздушном зазоре по заданному закону; в индукционных печах для поддержки заданной температуры или в реле, момент срабатывания которых зависит от температуры.

Магнитострикционные материалы характеризуются деформацией насыщения (коэффициентом магнитострикции) $\lambda_l = \Delta l/l$, где l – начальная длина пластины; Δl – изменение размеров под действием поля).

В качестве магнитострикционных материалов применяют чистый никель, пермендюры (сплавы кобальт–железо), альферы (системы железо–алюминий) и никель-кобальтовые ферриты.

Магнитострикционный никель производят в виде пластин, вырубленных из жесткой неотожженной ленты толщиной 0,1 мм и оксидированных при нагревании на воздухе до 800 °С в течение 15 – 25 мин. Из пластин набирают пакеты. Он обладает высокими антикоррозионными свойствами, малым температурным коэффициентом модуля упругости, большим абсолютным значением коэффициента магнитострикции насыщения $-35 \cdot 10^{-6}$ (знак «минус» означает уменьшение длины).

Пермендюры относятся к сплавам с высокой индукцией насыщения (B_S = 2,12 – 2,40 Тл), что позволяет получить экономию в массе и объеме по сравнению с железом на 15 – 20 %. Из них наиболее известен железоникелевый сплав, легированный ванадием, введение которого улучшает обрабатываемость материала и изделий в холодном состоянии.

Они обладают следующими свойствами: наивысшее значение индукции насыщения из всех выпускаемых материалов; высокие магнитострикционные характеристики в широком диапазоне температур [$\mu_S = (60 - 70) \cdot 10^{-6}$]; большое значение магнитной проницаемости (μ = 500).

Недостатками пермендюров являются: малое удельное электрическое сопротивление; дефицитность кобальта и ванадия; неустойчивость к коррозии; плохая механическая обрабатываемость и высокая стоимость.

Их применяют для изготовления телефонных мембран и изделий, работающих в постоянных или слабых переменных магнитных полях с сильным подмагничиванием постоянным.

Никель-кобальтовые ферриты обладают лучшими высокочастотными свойствами по сравнению с другими магнитострикционными материалами, конструктивно–технологическими преимуществами, но низкими прочностью и теплопроводностью. С учетом последних их применяют в прецизионных преобразователях электромеханических и магнитострикционных фильтров, акустических приемниках и излучателях малой и средней мощности.

Диапазон сверхвысоких частот соответствует величинам от сотен до десятков тысяч мегагерц, т.е. длинам волн от одного метра до нескольких миллиметров.

Ферриты, применяемые в диапазоне сверхвысоких частот СВЧ, представляют собой среду, прозрачную для электромагнитных волн. Их предельная рабочая температура зависит от значения точки Кюри, а также свойства материалов влияют на частоту ферромагнитного резонанса. Они имеют низкие значения тангенса угла диэлектрических потерь tgδ; высокие намагниченность насыщения, позволяющие уменьшить объем элементов; плотность и однородность структуры за счет применения монокристаллического материала; удельное электрическое сопротивление (10^6 – 10^7 Ом•м) и температурную стабильность в рабочем интервале температур.

Все СВЧ-ферриты относятся к магнитомягким материалам с коэрцитивной силой равной от 80 до 700 А/м.

Никелевые материалы предназначены для изготовления изделий, которые работают в миллиметровом диапазоне длин волн и в коротковолновой части сантиметрового диапазона. Они обладают высокой намагниченностью насыщения M_s, относительно небольшой шириной резонансной кривой и высокой термостабильностью.

Магниевые СВЧ-ферриты применяют в производстве деталей, эксплуатирующихся в средней части сантиметрового диапазона. По сравнению с никелевыми они имеют меньшие намагниченность насыщения и температуру Кюри.

Из магниевых ферроалюминатов, магниевых и никелевых феррохромитов делают изделия, работающие в длинноволновой зоне СВЧ интервала. Они обладают небольшими намагниченностью насыщения и магнитными потерями, что позволяет применять их в ферритных приборах, действующих в малых подмагничивающих полях; низкими температурами Кюри, что ограничивает область их употребления.

Иттриевые ферриты-гранаты применяют для изготовления устройств, функционирующих в низкочастотной области СВЧ диапазона. Некоторые из магнитных характеристик у них следующие: наименьшая ширина резонансной кривой, низкие магнитные потери, относительно высокая намагниченность М, большая термостабильность.

Для изготовления СВЧ-ферритов используют метод оксидов, с помощью которого получают пластины, стержни, диски. Процесс сопровождается тщательным контролем параметров исходного сырья и технологических операций.

Вопросы для самопроверки

1. Перечислите основные параметры магнитных свойств металлов и сплавов. Дайте их краткую характеристику.
2. Покажите, по какому признаку вещества делят на пара- и диамагнетики. Перечислите, какие металлы относятся к этим группам.
3. Объясните, в чём заключается сущность явления ферромагнетизма. Укажите, какие металлы являются ферромагнетиками.
4. Обоснуйте интерпретацию формы кривой намагничивания металла.
5. Дайте определение явления магнитострикции?
6. Покажите, чем отличаются друг от друга магнитомягкие и магнитотвердые материалы.
7. Приведите магнитомягкие материалы. Покажите, на какие группы делят низкочастотные магнитомягкие материалы. Приведите их области применения.
8. Объясните, как классифицируют магнитотвердые материалы (МТМ). Укажите, какие стали применяют в качестве МТМ. Перечислите сплавы, относящиеся к каждому из классов.
9. Перечислите, какие стали применяют для изготовления деталей, не требующих магнитности.
10. Обоснуйте, что представляют собой материалы для магнитных носителей информации.
11. Опишите методы получения магнитодиэлектриков.
12. Укажите магнитные свойства железа.
13. Объясните, в чём состоят особенности пермаллоев.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Сироткин О.С. Основы теоретического материаловедения (Инновационный аспект единства природы и различий структуры и свойств металлов и неметаллов): учебное пособие / О.С. Сироткин, Р.О. Сироткин. – Казань: КГЭУ, 2010. – 299 с.

2. Сироткин Р.О. Электронно-ядерная, молекулярная и надмолекулярная структура полимерных материалов и их физико-механические свойства («состав – тип связи – структура – свойства» в полимерах и металлах) / Р.О. Сироткин. – Казань.: КГЭУ, 2007. – 220 с.

3. Сироткин Р.О. Структура металлических и неметаллических материалов: учебное пособие / Р.О. Сироткин, О.С. Сироткин. – Казань.: КГЭУ, 2006. – 92 с.

4. Сироткин О.С. Основы материаловедения: учебное пособие / О.С. Сироткин. – М.: КНОРУС, 2014. – 264 с.

5. Сироткин О.С. Основы полимерообразования: учебное пособие / О.С. Сироткин. – Казань.: КГТУ, 1995. – 90 с.

6. Сироткин О.С. Неорганические полимерные вещества и материалы (безуглеродные макромолекулы и полимеры) / О.С. Сироткин. – Казань: КГЭУ, 2002.

7. Ван Флек Л. Теоретическое и прикладное материаловедение: учебное пособие. / Л. Ван Флек. – М.: Атомиздат, 1975 – 472 с.

8. Полинг Л. Природа химической связи. / Л. Полинг. – М.: Госхимиздат, 1947. – 462 с.

9. Сироткин О.С. Начала единой химии. / О. С. Сироткин. – Казань.: Фэн, 2003. – 252 с.

10. Колесов С.Н. Материаловедение и технология конструкционных материалов: учебное пособие./ С.Н. Колесов, И.С. Колесов. – М.: Высшая школа, 2004. – 519 с.

11. Пасынков В.В. Материалы электронной техники: учебник. / В.В. Пасынков, В.С. Сорокин. – 6-е изд., стер. – СПб.: Лань, 2004. – 368 с.

12. Бородулин В.Н. Электротехнические и конструкционные материалы: учебное пособие. / В.Н. Бородулин, А.С. Воробьев, В.М. Матюнин. Под ред. В.А. Филикова. – М.: Высшая школа, 2006. – 280 с.

13. Таиров Ю.М. Технология полупроводниковых и диэлектрических приборов: учебник / Ю.М. Таиров, В.Ф. Цветков. – 3-е изд., стер. – СПб.: Лань, 2002. – 424 с.

14. Пасынков В. В. Полупроводниковые приборы: учебное пособие. / В.В. Пасынков, Л.К. Чиркин. – 8-изд., испр. – СПб.: Лань, 2006. – 480 с.

15. Игумнов Д. В. Основы полупроводниковой электроники: учебное пособие / Д.В. Игумнов, Г.П. Костюнина. – М.: Горячая линия–телеком, 2005. – 392с.

16. Сорокин В.С. Материалы и элементы электронной техники: учебник. в 2–х т. Том 1, 2 / В.С. Сорокин, Б.Л. Антипов, Н.П. Лазарева. – М.: Академия, 2006.

17 Белавин А.А. Лекции по теоретической физике: учебное пособие. / А.А. Белавин. – 2-е изд., исправл. и доп. – М.: МЦНМО, 2001. – 224 с.

18. Журавлева Л.В. Электроматериаловедение: учебник / Л.В. Журавлева. – 2–е изд. стер. – М.: Профобриздат, 2003. – 312 с.

19. Голенищев-Кутузов В.А. Материалы микроэлектроники: учебное пособие / В.А. Голенищев-Кутузов. – Казань.: КГЭУ, 2000. – 83 с.

20 Трофимова Т.И. Курс физики: учебное пособие / Т.И. Трофимова. – 16–е изд., стереотипное. – М.: Высшая школа, 2008. – 544 с.

21 Сивухин Д.В. Общий курс физики. В 5-ти т. Т. 3. Электричество: учебное пособие / Д.В. Сивухин. – М.: МФТИ, 2002. – 655 с.

22. Сивухин Д.В. Общий курс физики. В 5-ти т. Т. 5. Атомная и ядерная физика: учебное пособие / Д.В. Сивухин. – М.: Физматлит, 2002. – 784 с.

23 Коровин Н.В. Общая химия: учебник / Н.В. Коровин – 3-е изд. перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 2005. – 558 с.

24. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия: учебник / Н.С. Ахметов. – 4-е изд. испр. и доп. – М.: Высшая школа, 2001. – 743 с.

25. Электротехнический справочник. В 4-х т. Т. 1. Общие вопросы. Электротехнические материалы: учебное пособие. Под ред. проф. В.Г. Герасимова и др. (гл. ред. А.И. Попов) – 9-е изд. стер. – М.: МЭИ, 2007. – 440 с.

26. Ушаков Н.Н. Технология производства ЭВМ: учебник / Н.Н. Ушаков. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1991. – 416 с.

27. Ривлин Ю.И. Металлы и их заменители / Ю.И. Ривлин, М.А. Коротков, В.Н. Чернобыльский. – М.: Металлургия. 1973. – 440 с.

28. Петрунин И.Е. Краткий справочник паяльщика / И.Е. Петрунин, И.Ю. Маркова, А.Л. Гржимальский. – М.: Машиностроение, 1991. – 224 с.

29. Хряпин В.Е. Справочник паяльщика / В.Е. Хряпин. – М.: Машиностроение, 1981. – 348 с.

30. Бельский Е.И. Новые материалы в технике / Е.И. Бельский, А.М. Дмитрович, Е.Б. Ложечников. – Минск.: Беларусь, 1971. – 272 с.

31. Некрасов Б.В. Основы общей химии: учебник. В трех томах. Т. 1 – 3. / Б.В. Некрасов. – 2-е изд. перераб. и доп. – М.: Химия, 1969, 1970.

32. Энциклопедия полимеров. В трех томах. Т. 1 – 3. Под ред. В.А. Кабанова и др. – М.: Сов. энц., 1972 – 1977.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие ……... 3

Раздел 1. Природа связи элементов тонкой электронно-ядерной структуры в проводниках и полупроводниках ……... 6
1.1. Система и иерархия основных понятий материаловедения и уровней структурной организации материала …… 6
1.2. Тип химической связи элементов в тонком электронно-ядерном уровне структурной организации веществ и их способность к образованию различных по структуре и свойствам материалов ……. 9
Вопросы для самопроверки …… 17

Раздел 2. Классификация материалов по электрическим свойствам ...… 18
Вопросы для самопроверки ……...…… 24

Раздел 3. Диэлектрики …….....…...……. 25
3.1. Общие положения …… 25
Вопросы для самопроверки ……...…… 38

3.2. Изоляционные материалы …… 38
3.2.1. Газообразные диэлектрические материалы ……...……... 38
3.2.2. Электроизоляционные жидкости …..…….....…...…….....…… 61
3.2.3. Твёрдые электроизоляционные материалы …… 72
3.2.3.1. Общая характеристика полимерных материалов: состав, структура, свойства и применение …….....….....……...…… 72
3.2.3.2. Органические и элементоорганические диэлектрические полимерные материалы …… 83
3.2.3.2.1. Электроизоляционные бумаги и картоны …..…….…… 83
3.2.3.2.2. Пластические массы …… 87
3.2.3.2.3. Каучуки и резины ……....…….....…. 100
3.2.3.2.4. Смолы и материалы на их основе ……..….....…… 108
3.2.3.2.5. Лаки, эмали и клеи ……..……....….....… 130
3.2.3.2.6. Компаунды ……...…….....…..… 137
3.2.3.2.7. Флюсы…….....…..... 140
3.2.3.3. Диэлектрики на основе неорганических полимерных материлов 141
3.2.3.3.1. Стекло и ситаллы …… 141
3.2.3.3.2. Слюда, асбест и материалы на их основе …….....…… 150
3.2.3.3.3. Керамические электроизоляционные материалы …..….....…… 161
3.2.4. Активные диэлектрики ……...…….....…..... 170
Вопросы для самопроверки …….……..…… 186

Раздел 4. Проводники ……. 189
4.1. Проводниковые материалы …… 190
4.1.1. Общая характеристика материалов …….. 190
4.2. Основные материалы высокой проводимости и высокого удельного сопротивления …… 195
4.3. Проводниковые металлические материалы различного применения 228
4.4. Сверх- и криопроводниковые материалы …….. 248
4.5. Проводящие композиционные материалы …….. 253
4.6. Неметаллические проводниковые материалы …….. 257
Вопросы для самопроверки …… 264

Раздел 5. Полупроводники ……... 267
5.1. Полупроводниковые материалы……... 270
5.1.1. Гомоядерные полупроводники ……... 270
5.1.2. Гетероядерные полупроводниковые материалы ……... 291
5.1.3. Полупроводники на основе оксидных соединений …….. 309
5.1.4. Аморфные полупроводники …….. 313
5.1.5. Полупроводниковые материалы на основе органических соединений ……. 316
Вопросы для самопроверки ……... 319

Раздел 6. Магнитные материалы ..…… 322
6.1. Основные магнитные характеристики …….. 322
6.2. Магнитомягкие материалы……. 326
6.3. Магнитотвердые материалы……... 336
6.4. Магнитные материалы специального назначения…….. 342
Вопросы для самопроверки…….. 347
Библиографический список …….. 348

Учебное издание

Олег Семенович Сироткин,
Татьяна Борисовна Татаринцева,
Ирина Александровна Женжурист

ПРОВОДНИКОВЫЕ, ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Учебное пособие

2-е издание, исправленное и дополненное

Кафедра материаловедения и технологии материалов КГЭУ

Авторская редакция
Компьютерная верстка *Т.И. Лунченкова*

Подписано в печать 27.10.2017.
Формат 60x84x16. Бумага «Business». Гарнитура «Times». Вид печати РОМ.
Усл. печ. 20,46. Уч.изд л. 22,70. Тираж 500 Заказ № 147/эл.

Редакционно-издательский отдел КГЭУ,
420066, Казань, ул. Красносельская, 51