

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
Національний аерокосмічний університет ім. М. Є. Жуковського  
"Харківський авіаційний інститут"

**В. Я. Самойлов, О. Г. Попова, В. В. Остапчук**

**ЕЛЕКТРОРАДІОТЕХНІЧНІ МАТЕРІАЛИ У ВИРОБАХ  
АВІАЦІЙНО-КОСМІЧНОЇ ТЕХНІКИ**

Навчальний посібник

Харків "ХАІ" 2010

УДК 629.7.0023:621.315.5/61(075.8)

Самойлов В. Я. Електрорадіотехнічні матеріали у виробках авіаційно-космічної техніки / В. Я. Самойлов, О. Г. Попова, В. В. Остапчук. – навч. посіб. – Х. : Нац. аерокосм. ун-т "Харк. авіац. ін-т", 2010. – 256 с.

Розглянуто провідникові й магнітні матеріали, що застосовуються в авіаційно-космічній техніці. Наведено відомості про структуру та властивості елементарних напівпровідників, напівпровідникових хімічних сполук і багатофазних напівпровідникових матеріалів. У розділі «Діелектрики» подано відомості про фізику процесів, що відбуваються в діелектриках, розглянуто пасивні й активні діелектрики.

Описано технологічні методи виготовлення провідникових, магнітних, напівпровідникових і діелектричних матеріалів. Наведено основні механічні, фізико-електричні, технологічні й експлуатаційні властивості цих матеріалів.

Для студентів радіотехнічних факультетів авіаційних вузів.

Ілюстр. 25. Табл. 6. Бібліогр.: 7 назв

Рецензенти: канд. техн. наук І. В. Міщенко,  
канд. техн. наук Н. О. Лалазарова

© Національний аерокосмічний  
університет ім. М. Є. Жуковського  
"Харківський авіаційний інститут", 2010

© В. Я. Самойлов, О. Г. Попова,  
В. В. Остапчук, 2010

## ВСТУП

Відповідно до тлумачного словника "матеріал – це речовина, що йде на виробництво напівфабрикатів, деталей і готових виробів".

До матеріалів належить усе те, що людина як сировину тваринного, рослинного та мінерального походження перетворює на основні й допоміжні речовини для організації та підтримування виробничого процесу. Уся сукупність сировини на 75 % складається з корисних копалин і на 25 % із продуктів сільського й морського господарства.

Матеріали мають велике значення для розвитку людського суспільства, ступінь досконалості якого в першу чергу визначається рівнем технічного оснащення виробництва. Саме вони стали ключовою ланкою, що забезпечує успіх багатьох інженерних рішень під час створення найскладніших пристроїв, апаратів і приладів.

Наприклад, у першій ЕОМ, побудованій у США, було використано 18000 електронних ламп. Машину було встановлено в приміщенні площею 140 м<sup>2</sup>, вона важила 30 т, споживала 150 кВт електроенергії й мала складну систему охолодження електронних ламп очищеним повітрям. Надійність її роботи залежала від терміну експлуатації електронної лампи, який дорівнює 500–1000 годин, тобто при середньостатистичному виході з ладу лампи в межах 2 % протягом терміну служби ЕОМ виходило з ладу  $18000 \cdot 0,02 = 360$  ламп. Тому через кожні 2,5–3 години роботи машини необхідно було серед 18000 ламп знайти таку, що вийшла з ладу, і замінити її. Зараз розвиток напівпровідникових матеріалів і мікроелектроніки дає можливість розмістити на кристалі кремнію площею менше 1 см<sup>2</sup> близько 500000 активних елементів, що в три рази більше кількості елементів у першій ЕОМ. Історія розвитку матеріалів тісно пов'язана з історією людського суспільства, епохи якого названі за найменуваннями основних матеріалів: кам'яний вік, мідний вік і т.д.

Спочатку людина використовувала природні матеріали в тому вигляді, у якому йому їх пропонувала природа, пізніше почала їх обробляти й створювати зовсім нові штучні, комбінуючи природні матеріали. Далі людина навчилася створювати синтетичні матеріали з неіснуючих у природі видів сировини.

Крім розглянутої вище класифікації матеріалів за походженням (природні, штучні й синтетичні) існують такі класифікації.

1. За хімічним складом:

– *органічні* – сполуки вуглецю з воднем, киснем, азотом, галогенами тощо;

– *неорганічні*, що містять кремній, кисень, метали й т.д.;

– *кремнійорганічні*, що мають скелет з атомів кремнію й кисню, з'єднаних послідовно між собою й органічними радикалами R;

– *елементорганічні*, які складаються з атомів хімічних елементів, характерних як для органічних, так і неорганічних матеріалів.

2. За структурою (внутрішньої будовою):

– *аморфні*;

– *кристалічні* – монокристали й полікристали;

– *змішані*, що мають у своєму складі кристалічну й аморфну (склоподібну) фази.

3. За природою:

– *металеві*;

– *неметалеві*.

Металеві матеріали, у свою чергу, поділять на чорні (залізо та його сплави) і кольорові, до яких належать:

– *легкі метали* (густина менше  $5 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$ ) – берилій Be, магній Mg, алюміній Al, титан Ti;

– *метали з низькою температурою плавлення* (менше  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ) – цинк Zn, кадмій Cd, ртуть Hg, олово Sn, свинець Pb, вісмут Bi, талій Tl, сурма Sb, індій In, галій Ga;

– *тугоплавкі* (температура плавлення більше  $1800 \text{ }^\circ\text{C}$ ) – вольфрам W, молібден Mo, тантал Ta, ніобій Nb, гафній Hf, ванадій V, цирконій Zr, реній Re;

– *благородні* – золото Au, срібло Ag, платина Pt, паладій Pd, рутеній Ru, родій Rh, осмій Os, іридій Ir.

Неметалеві матеріали:

– *органічні* (смоли й пластмаси, волокнисті й воскоподібні матеріали, каучуки й гуми, лаки, компаунди, клеї);

– *неорганічні* (скло й ситали, кераміка, слюда та матеріали на її основі);

– *напівпровідники*.

4. За поведінкою в електричному полі:

- провідники;
- напівпровідники;
- діелектрики.

Формальними ознаками такого поділу є величина питомого опору, тип електропровідності та знак температурного коефіцієнта питомого опору:

$$\alpha_{\rho} = \text{TK}_{\rho} = \frac{\rho_{t_2} - \rho_{t_1}}{\rho_{t_2} \Delta t}.$$

Характерні ознаки провідників, напівпровідників і діелектриків зведено в таку таблицю:

Матеріали	$\rho$ , Ом·м	Знак $\alpha_{\rho}$	Електропровідність
Провідники	$10^{-8} \dots 10^{-5}$	$\alpha_{\rho} > 0$	Електронна
Напівпровідники	$10^{-6} \dots 10^8$	$\alpha_{\rho} < 0$	Електронна
Діелектрики	$> 10^7$	$\alpha_{\rho} < 0$	Електронна й діркова

Усі матеріали по-різному взаємодіють із зовнішнім магнітним полем, за характером впливу якого матеріали поділяють на немагнітні (слабомагнітні) і магнітні. До перших належать діамагнетики і парамагнетики, до других – магнетики. Поділ матеріалів за поведінкою в магнітному полі на діамагнетики, парамагнетики й магнетики здійснюють залежно від величини відносної магнітної проникності.

Діамагнетики мають відносну магнітну проникність  $\mu < 1$ , яка не залежить від напруженості магнітного поля  $H$ . Діамагнетики – це водень Н, мідь Сu, цинк Zn, срібло Ag, золото Au, ртуть Hg, вісмут Ві, галій Ga, сурма Sb і т.д.

Парамагнетики характеризуються значенням  $\mu > 1$ , що також не залежить від  $H$ . До парамагнетиків належать кисень O<sub>2</sub>, лужні метали Са, Na, К, алюміній Al, платина Pt і т.д.

Феромагнетики – речовини з відсносною магнітною проникністю  $\mu \gg 1$ , що залежить від напруженості поля  $H$ . Це залізо Fe, нікель Ni, кобальт Со, ферити, магнітодіелектрики й т.д. Більшість магнітних матеріалів – гарні провідники, однак деякі з них за величиною  $\rho$  можна віднести до напівпровідників або діелектриків.

Відповідно до певних умов експлуатації різних механізмів, апаратів і приладів до матеріалів, з яких їх виготовлено, висуваються такі основні вимоги:

1. Високі функціональні властивості, що визначаються призначенням матеріалу. Наприклад, діелектрик для виготовлення проводу або кабелю повинен мати великий питомий опір, а цей же діелектрик для конденсаторів – максимальне значення відносної діелектричної проникності.

2. Стабільність властивостей, тобто властивості матеріалу не повинні змінюватися під дією різних експлуатаційних факторів: температури  $t$ ; вологості  $\psi$ ; частоти поля  $f$ ; напруженостей електричного  $E$  і магнітного  $H$  полів; хімічних реагентів; випромінювань; механічного навантаження і т.д.

3. Технологічність, тобто матеріали мають бути дешевими й недефіцитними, а технології їх одержання й виготовлення з них виробів – простими й такими, що відповідають сучасним вимогам, а саме: низька енергоємність, відтворюваність результатів, безвідходність, малий час обробки й можливість автоматизації.

Найбільш істотна вимога – дешевизна матеріалів, тому що частка їхньої вартості в собівартості продукції безупинно збільшується й на цей час становить близько 60 %.

До матеріалів авіаційної й космічної техніки висуваються додаткові, підвищені вимоги:

а) можливість надійної роботи в температурному полі від  $-200$  до  $+1200$  °С. Низькі температури впливають на об'єкт із підйомом на висоту. Що ж стосується високих температур, то при швидкості  $2500$  км/ч унаслідок тертя обшивка апарата нагрівається до  $150$  °С, двигун – до  $500\text{...}600$  °С, а в зоні вихлопу на гондолі температури досягають близько  $1100$  °С;

б) здатність витримувати перевантаження до  $10 g$  і вище, що виникають у режимі старту й гальмування;

в) високі питомі параметри, тобто мала маса.

Польотна маса апарата визначається масою конструкції, палива, устаткування, вантажів тощо. Кожний зайвий кілограм устаткування збільшує польотну масу літака приблизно на  $5$  кг (посилення конструкції, паливо). Ще гірше на ракетах – там кілограм устаткування збільшує її масу на  $40 - 50$  кг, тобто зменшення маси устаткування дає можливість збільшити завантаження апарата паливом, озброєнням або вантажем. Наприклад, американська літаюча фортеця B-29 наприкінці війни мала польотну масу близько  $54$  т, з яких на устаткування припадає близько тонни. У більш пізніх конструкціях заміна електронних ламп на транзистори дала можливість зменшити масу устаткування до  $100$  кг, а польотну масу на  $4500$  кг.

# 1. ВЛАСТИВОСТІ МАТЕРІАЛІВ І МЕТОДИ ЇХ ВИЗНАЧЕННЯ

До основних властивостей матеріалів відносять механічні, теплові, фізико-хімічні, технологічні й експлуатаційні.

## 1.1. Механічні властивості

Механічні властивості характеризують здатність матеріалу опиратися дії зовнішніх сил. Дії на матеріали, що випробовуються, можуть бути статичними, динамічними й знакозмінними (такими, що періодично змінюються за величиною й напрямком).

Механічні властивості матеріалів визначають відповідно до стандартів за результатами механічних випробувань, які за способом прикладення навантаження можна поділити на три групи:

- статичні – випробування на розтягання, стиск, згин, крутіння, твердість;
- динамічні – випробування на ударну в'язкість;
- циклічні – випробування на втому.

Навантаження, прикладені до зразка, спричиняють у ньому напруження й деформації. Напруження – це навантаження  $P$ , віднесене до площі поперечного перерізу  $F$ . Деформація – змінення форми й розмірів зразка під впливом зовнішніх сил або внаслідок фізико-механічних процесів, що виникають у зразку (фазові перетворення, усадка тощо). Відносна лінійна деформація визначається виразом

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0}, \quad (1.1)$$

де  $l_0$  – початкова довжина,  $\Delta l$  – абсолютна зміна довжини.

Розрізняють деформації стиску, розтягання, крутіння, зрізу й згину. Вони можуть бути пружними (що зникають після зняття навантаження) і пластичними (що залишаються після зняття навантаження). При збільшенні навантаження пружні деформації перетворюються на пластичні, їхнє збільшення сприяє руйнуванню зразка.

Основні механічні властивості: міцність, пружність, пластичність, ударна в'язкість, твердість і витривалість.

Такі характеристики, як міцність, пружність і пластичність, визначають під час статичних випробувань стандартних зразків на розрив. Стандартні зразки – це зразки строго визначених розмірів з геометрично подібними формами (циліндричні або плоскі). Довжина робочої частини циліндричних зразків дорівнює десяти або п'яти діаметрам, а плоских –  $l_0 = 5,65\sqrt{F_0}$  або  $l_0 = 11,3\sqrt{F_0}$  ( $F_0$  – площа поперечного перерізу). Випробування здійснюють з допомогою розрив-

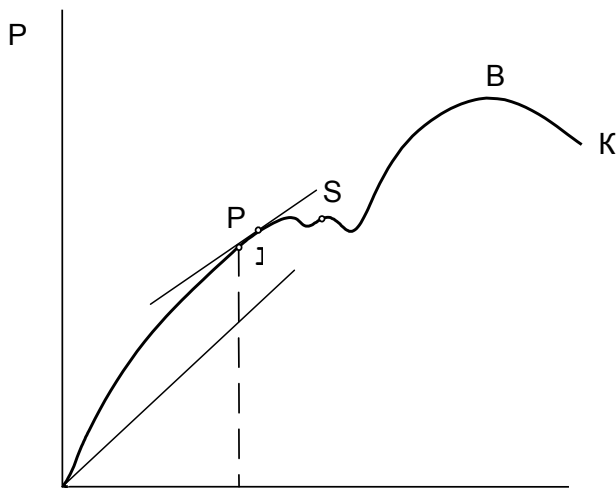


Рис. 1.1. Діаграма розтягнення

них машин, до складу яких входить самописний пристрій, що креслить діаграму "навантаження  $P$  – подовження  $\Delta l$ " (рис. 1.1).

На рис. 1.1 показано особливі точки, що характеризують механічні властивості зразка:  $P$  – границю пропорційності;  $I$  – границю пружності;  $S$  – границю плинності, тобто напруження  $\sigma_s = P_s / F_0$ , при якому спостерігається явище плинності: подовження зразка без помітного збільшення навантаження (у

крихких матеріалах не має явища плинності, і за  $P_s$  умовно беруть навантаження, при якому залишкове подовження дорівнює  $0,002 l_0$ );  $B$  – границю міцності;  $K$  – дійсний опір розриву  $S = P_K / F_K$ .

*Міцність* – здатність матеріалу опиратися дії зовнішніх сил, не руйнуючись. Міцність при розтяганні, стисканні, згині характеризується границею міцності (тимчасовим опором), тобто напруженням, що відповідає руйнуванню зразка:

$$\sigma_p = \frac{P_p}{F_0}; \quad (1.2)$$

$$\sigma_c = \frac{P_c}{F_0}; \quad (1.3)$$

$$\sigma_z = 1,5 \frac{P_z l}{bh^2}, \quad (1.4)$$

де  $P_p, P_c, P_z$  – руйнівні зусилля відповідно при розтяганні, стисканні, згині, МН;  $F_0$  – площа поперечного перерізу зразка,  $m^2$ ;  $b, h$  – ширина й товщина зразка, м;  $l$  – відстань між опорами іспитової машини, м.

Для металів величини  $\sigma_p, \sigma_c, \sigma_z$  мають той самий порядок, для більшості діелектриків спостерігаються значні розбіжності (наприклад, для кварцового скла  $\sigma_c = 200$  МПа, а  $\sigma_p = 50$  МПа).

*Пружність* – здатність матеріалу відновлювати початкову форму й розміри після припинення дії навантаження  $P_l$ . Оцінюється гра-



ниціями пропорційності  $\sigma_p$  і пружності  $\sigma_I$ .

*Границя пропорційності*  $\sigma_p = P_p / F_0$  – найбільше напруження, до якого існує пряма пропорційність між зусиллям й подовженням зразка.

*Границя пружності*  $\sigma_I = P_I / F_0$  – найбільше напруження, вище якого виявляються залишкові деформації зразка.

*Пластичність* – здатність деформуватися без руйнування під дією механічних сил і зберігати набуту форму після припинення їх дії. Характеризується відносним подовженням

$$\delta = \frac{l_k - l_0}{l_0} \cdot 100\% \quad (1.5)$$

і відносним звуженням

$$\varphi = \frac{F_0 - F_k}{F_0} \cdot 100\%, \quad (1.6)$$

де  $l_0$  – початкова довжина;  $l_k$  – довжина після розриву;  $F_0$  – початкова площа;  $F_k$  – площа після розриву.

За стійкістю до ударних навантажень розрізняють крихкі й в'язкі матеріали. Крихкі матеріали легко руйнуються динамічними зусиллями, хоча й витримують більші статичні навантаження. До крихких матеріалів належать скло, кераміка, фарфор, хром, марганець, кобальт, вольфрам і т.д.

*В'язкість* – здатність матеріалу чинити опір динамічним навантаженням. Кількісно в'язкість оцінюють величиною ударної в'язкості, обумовленої відношенням роботи сил  $A_H$ , що затрачуються на руйнування зразка при ударі, до площі  $F$  його поперечного перерізу в місці надрізу:

$$a_H = \frac{A_H}{F}. \quad (1.7)$$

Робота  $A_H$  дорівнює різниці потенціальної енергії навантаження перед і після удару по зразку й вимірюється в кілоджоулях. Випробування на ударну в'язкість проводять на маятниковому копрі, що має маятник масою  $P$ . На дві його опори встановлюють зразок з надрізом (в'язкий матеріал) або без надрізу (крихкий матеріал). Маятник піднімають на висоту  $h_2$ , потім відпускають. Падаючи, він руйнує зразок і піднімається на висоту  $h_1$ , тобто робота удару  $A_H$  визначається формулою

$$A_H = P(h_2 - h_1). \quad (1.8)$$

Ударна в'язкість крихких матеріалів невелика, наприклад: скла – 1,0 кДж/м<sup>2</sup>, кераміки – 4 кДж/м<sup>2</sup>. В'язкі матеріали мають більш високу ударну в'язкість: поліетилен і фторопласт-4 – близько 100 кДж/м<sup>2</sup>,

алюмінієвий сплав Д16 – 2000 кДж/м<sup>2</sup>.

Для рідких і напіврідких матеріалів в'язкість – основний параметр, що характеризує їхні експлуатаційні й технологічні властивості. В'язкість визначає здатність матеріалу чинити опір переміщенню однієї частини речовини відносно іншої. Випробування, проведені під дією циклічних навантажень, дають можливість виявити втому (витривалість) зразка. Утома – процес постійного накопичення пошкоджень у матеріалі під дією змінних навантажень, що призводять до утворення тріщин і руйнування зразка. Руйнування від утомленості відбувається поступово й обумовлюється нерівномірністю розподілу напружень у місцях наявності неметалевих вкраплень, газових пузирів, різких переходів перерізів і т.д. Пластичні деформації, що виникають у зазначених місцях, у випадку періодичних навантажень спричиняють утворення мікротріщин, які, розвиваючись, призводять до злому від утомленості виробу при напруженнях, значно менших, ніж границя міцності й навіть границя плинності матеріалу.

Характерна ознака злому від утомленості – наявність двох зон на поверхні злому. Одна зона має згладжену "затерту" поверхню, що утворилася внаслідок тертя в областях накопичення мікротріщин, інша – має кристалічний або волокнистий характер.

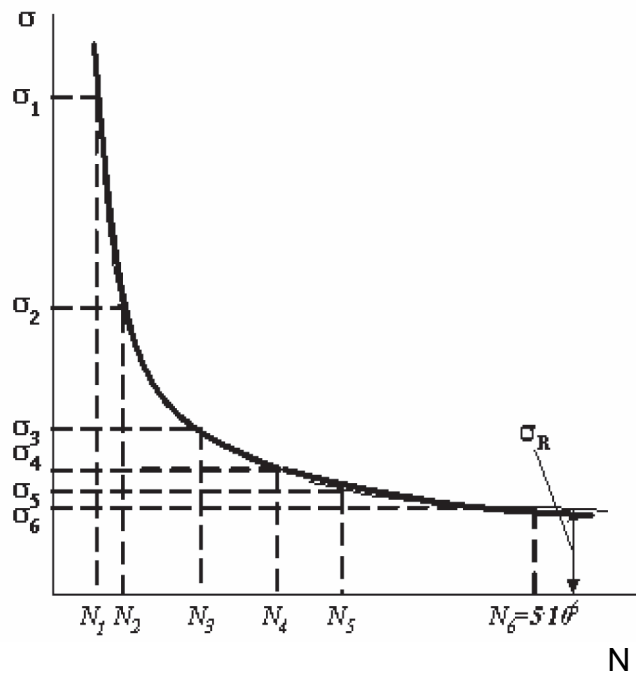


Рис. 1.2. Крива втоми

Випробування на втому (рис. 1.2) проводять із серією зразків (6–10 шт.) на спеціальних машинах, які різняться видами деформування зразків (згин, розтягання, стиск або крутіння) при їх циклічному навантаженні. Перший зразок випробовують при напруженні  $\sigma_1$  (для сталі  $\sigma_1 = 0,6 \sigma_e$ ), при цьому визначають кількість циклів  $N$ , що при-

звели до руйнування зразка. Для другого й наступних зразків напруження  $\sigma_2, \sigma_3, \dots$  знижують. За результатами випробувань будують криву втоми (див. рис. 1.2) – залежність між максимальними напруженнями й кількістю циклів випробувань.

Під циклом розуміють сукупність послідовних значень напружень за період. Найбільше й найменше напруження циклу позначають відповідно  $\sigma_{max}$  і  $\sigma_{min}$ . Відношення цих величин називають коефіцієнтом асиметрії циклу:  $R = \sigma_{max} / \sigma_{min}$ . Розрізняють симетричний, асиметричний і пульсуючий цикли (рис. 1.3).

Кількість циклів, до якої проводять випробування, називають базою випробування. Для більшості сталей база випробування становить близько  $10^7$  циклів, для кольорових металів – близько  $10^8$  циклів.

Унаслідок випробувань визначають максимальне напруження (на рис. 1.2 – горизонтальна ділянка), при якому зразок не руйнується до бази випробування. Це напруження називають витривалістю (границею витривалості) і позначають через  $\sigma_R$ .

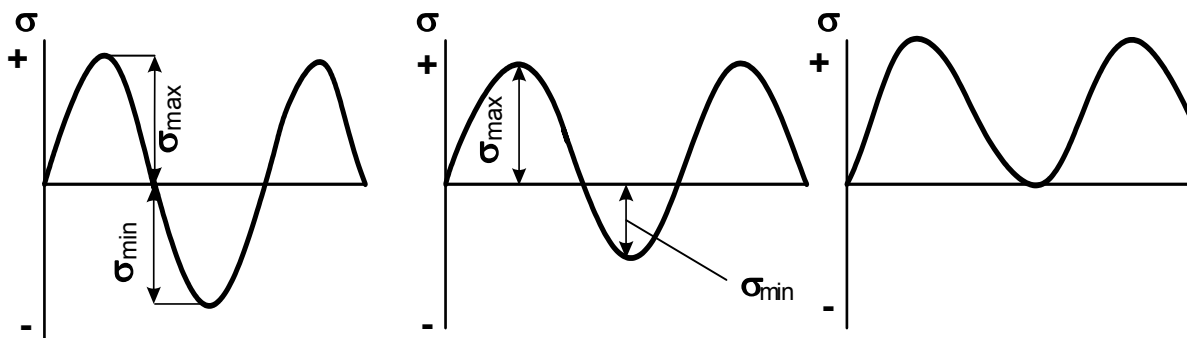


Рис.1.3. Види циклів випробувань

До неруйнівних методів випробування зразків належать методи визначення твердості. *Твердість* – здатність матеріалу опиратися проникненню в нього іншого, більш твердого тіла. Існують різні методи визначення твердості: удавлюванням, царапанням, пружною віддачею. Найпоширенішим є метод удавлювання, зокрема його різновиди (удавлювання сталевої кульки, алмазного конуса або піраміди).

Випробування на твердість удавлюванням кульки (діаметром 2,5, 5, 10 мм) називають методом Брінеля (ГОСТ 9012-59). Залежно від товщини й твердості матеріалу вибирають діаметр кульки, навантаження й час витримки під навантаженням. Чим товще матеріал, тим більше діаметр  $d$  кульки, чим твердіше матеріал, тим більше навантаження  $P$  і час витримки під навантаженням. За міру твердості, вимірюваної в паскалях, беруть відношення навантаження  $P$  до площі

відбитка  $F$  :

$$HB = \frac{P}{F}. \quad (1.9)$$

Перевага способу Брінеля полягає в простоті випробування й високій точності результатів. Однак при випробуваннях порушується цілісність поверхні (залишаються помітні сліди) та існують обмеження за товщиною (не менше 1...7 мм) і твердістю (не більше 450 HB) випробуваних виробів, тому що кулька буде їх продавлювати або сама деформуватися, змінюючи показники вимірювань.

Твердість за Брінелем часто записують, наприклад, у вигляді HB 5/250/30-200, що означає, що число твердості 200 отримано при випробуванні зразка вдавленням кульки діаметром  $d = 5$  мм під навантаженням  $P = 250$  кг протягом 30 с.

Випробування на твердість удавленням алмазного конуса з кутом  $120^\circ$  або сталевий загартованої кульки діаметром 1,59 мм називають методом Роквелла (ГОСТ 9013-59). Твердість HR вимірюється в умовних одиницях. За одиницю беруть величину, що відповідає осьовому переміщенню наконечника на 0,002 мм.

Виходячи із твердості зразка випробування проводять алмазним конусом або кулькою при навантаженнях 60, 100 і 150 кг. Твердість відраховують на циферблаті індикатора за шкалою А (HRA), В (HRB) або С (HRC).

Випробування на твердість удавленням чотиригранної піраміди з кутом при вершині  $136^\circ$  називають методом Віккерса (ГОСТ 2999-75). Твердість HV визначають за формулою

$$HV = \frac{P}{d^2}, \quad (1.10)$$

де  $d$  – середнє арифметичне довжини обох діагоналей відбитка після зняття навантаження, мм;  $P$  – навантаження, Н (5...100 кг). Малі навантаження дозволяють випробувати твердість поверхневих шарів.

Для визначення твердості мікроскопічно малих об'ємів матеріалу (зерен або структурних складових) застосовують випробування на мікротвердість, що полягає у вдавленням у випробуваний матеріал алмазної піраміди з кутом при вершині  $136^\circ$  та навантаженням  $P$ , що може змінюватися від 0,05 до 5 Н. Значення мікротвердості  $H_\mu$  знаходять за спеціальними таблицями, заміряючи з допомогою металографічного мікроскопа діагоналі відбитка.

Твердість дуже твердих матеріалів, їх сплавів і мінеральних діелектриків визначають царапанням за умовною десятковою шкалою твердості (шкала Мооса), в основі якої лежить ряд з десяти природних матеріалів, розташованих у порядку зростання їхньої твердості.

Твердість крихких матеріалів (скла, кераміки тощо), слюди, лакових плівок визначають способом маятника Кузнецова за пружною віддачею. Маятник – це легка рамка з вантажем і стрілкою, яку встановлено на сталевих загартованих кульках. Висновок про твердість роблять за часом згасання коливань маятника, приведенного в коливальний рух. Чим твердіший матеріал, тим повільніше згасають коливання маятника.

## 1.2. Теплові властивості матеріалів

Що стосується теплових властивостей, матеріали характеризуються нагрівостійкістю, холодостійкістю, теплопровідністю й температурними коефіцієнтами.

*Нагрівостійкість* – здатність матеріалу зберігати свої властивості в прийнятних для експлуатації межах в умовах підвищених температур. Зазвичай нагрівостійкість оцінюють значенням температури, при якій істотно змінюються будь-які властивості матеріалу. Наприклад, нагрівостійкість рідких матеріалів обмежується температурами кипіння, розкладання, спалахування (спалахування суміші їхніх парів з повітрям) або загоряння (загоряння самої рідини), нагрівостійкість газів – температурами дисоціації та іонізації. Нагрівостійкість твердих матеріалів визначається температурами плавлення або розм'якшення, окиснювання або самозаймання, точками Кюрі, тобто температурами, при яких матеріал втрачає магнітні, сегнетоелектричні або надпровідні властивості.

Нагрівостійкість коливається в дуже широких межах і залежить від умов роботи. Наприклад, нагрівостійкість вольфраму у вакуумі або в інертному середовищі дорівнює 2800 °С (обмежується розм'якшенням), а на повітрі – 700 °С. Найбільш нагрівостійкими є зазвичай матеріали з великими енергіями зв'язку, що мають гетерогенну (неоднорідну) структуру.

Електротехнічні неметалеві матеріали відповідно до ГОСТ 8865-70 поділять на сім класів нагрівостійкості (табл. 1.1).

*Холодостійкість* – здатність матеріалу працювати без погіршення експлуатаційної надійності при низьких температурах. Електричні властивості матеріалів зі зниженням температури поліпшуються, однак підвищується їхня крихкість і твердість. Для рідин працездатність при низьких температурах обмежується підвищенням їхньої в'язкості, часто – температурою кристалізації, а для газів – зжиженням.

*Теплопровідність* – здатність матеріалу проводити тепло. Характеризується питомою теплопровідністю  $\gamma_t$ , що показує величину те-

плогового потоку (у ватах), що проходить через одиницю поверхні при різниці температур з двох боків матеріалу в 1 °С. Чим більшою є теплопровідність матеріалу, тим швидше охолоджується пристрій, тим вище його допустима робоча температура. Висока теплопровідність матеріалу дає можливість зменшувати габарити виробу й підвищувати робочу напругу.

Таблиця 1.1

Клас нагрівостійкості	У	А	Е	В	Ф	Н	С
Допустима температура, °С	90	105	120	130	155	180	понад 180
Матеріали	Непросочені волокнисті	Просочені волокнисті, поліамідні смоли	Пластмаси з органічним наповнювачем	Пластмаси з неорганічними наповнювачами	На основі слюди, скловолокна	На основі кремній-органічних смол	Слюда, азбест, кераміка

*Температурні коефіцієнти* – це показники відносного змінення будь-якого параметра матеріалу при змінненні температури на один градус:

$$TK_x = \alpha_x = \frac{x_2 - x_1}{x_1 \Delta t^0}. \quad (1.11)$$

Частіше використовуються температурні коефіцієнти об'ємного  $\alpha_v$  і лінійного  $\alpha_l$  розширення, відносної магнітної  $\alpha_\mu$  і діелектричної  $\alpha_\epsilon$  проникності.

### 1.3. Фізико-хімічні властивості матеріалів

Найбільш важливими фізико-хімічними властивостями матеріалів є вологостійкість, тропікостійкість, висотостійкість,

радіаційна стійкість, хімічна активність і хімічна стійкість, розчинність, кислотність.

*Вологостійкість* – здатність матеріалу до надійної експлуатації в атмосфері, стан якої близький до стану насичення водяною парою. Характеризується гігроскопічністю, водовбираністю, вологопроникністю, змочуваністю.

*Гігроскопічність* – здатність матеріалу всмоктувати в себе вологу з навколишнього повітря. Визначається відношенням  $G = ((G_1 - G_0) / G_0) \cdot 100 \%$ , де  $G_1$  – вага матеріалу після перебування протягом 24 або 48 год в умовах 97%-ної відносної вологості повітря,  $G_0$  – вага сухого матеріалу.

*Водовбираність* – здатність матеріалу всмоктувати в себе вологу, знаходячись у воді. Визначається так само, як і гігроскопічність.

*Вологопроникність* – здатність матеріалу пропускати через себе пари води. Визначається коефіцієнтом вологопроникності  $A$ , кг/(Па·м·с), який чисельно дорівнює кількості води  $m$ , що проходить за одиницю часу  $\tau$  через одиничну поверхню  $s$  шару матеріалу одиничної товщини  $h$  під дією одиничної різниці тисків водяної пари  $P_1$  і  $P_2$  із двох боків шару:

$$A = \frac{mh}{(P_1 - P_2)s\tau} \quad (1.12)$$

*Змочуваність* – здатність матеріалу притягати молекули рідини й утримувати їх на поверхні. Характеризується крайовим кутом змочування  $\theta$  краплі води, нанесеної на плоску поверхню тіла. Чим менше  $\theta$ , тим сильнішим є змочування. Для поверхонь, що змочуються,  $\theta < 90^\circ$ , для незмочуваних  $\theta > 90^\circ$ . Незмочувані матеріали – нейтральні й слабкополярні, змочувані – сильнополярні й іонні.

*Тропікостійкість* – здатність матеріалу витримувати вплив тропічних умов (інтенсивного сонячного опромінення, високої або дуже низької вологості, підвищеної температури, грибкової цвілі, мікроорганізмів і т.д.) без істотного погіршення його властивостей.

Найнижчу тропікостійкість мають матеріали, що для цвілі й мікроорганізмів є живильним середовищем (смоли, пластмаси й лаки, що містять масла й масляні кислоти, целюлозні матеріали тощо). Найбільш стійкі – неорганічні й елементоорганічні матеріали, неполярні вуглеводні, поліаміди, епоксидні смоли й т.д.

Тропікостійкість підвищують шляхом застосування вологостійких матеріалів, просоченням і покриттям їх водовідштовхувальними засобами, герметизацією, використанням відбивних екранів, ядохімікатів тощо.

*Висотостійкість* – здатність матеріалів працювати на великих

висотах без істотного погіршення експлуатаційних параметрів.

З підніманням на висоту різко змінюються тиск і температура, склад атмосфери, інтенсивність радіації й т.д., що істотно впливає на властивості матеріалів. Знижуються розрядні й пробивні напруги, зменшуються тепловідведення й ефективність повітряного охолодження виробів, спостерігається інтенсивне випаровування й закипання просочувальних матеріалів та електролітів конденсаторів і т.д.

*Радіаційною стійкістю* матеріалів називають ступінь збереження ними своїх властивостей під дією корпускулярних і хвильових випромінювань високої енергії. До корпускулярних належать швидкі й повільні нейтрони, осколки ядер,  $\alpha$ -частинки й  $\beta$ -промені, до хвильових –  $\gamma$ -промені, рентгенівське випромінювання.

Вплив випромінювання спричиняє молекулярні перетворення (розрив хімічних зв'язків, утворення й ліквідація подвійних і поперечних зв'язків, вільних радикалів). Стійкими до опромінення є матеріали, які здатні поглинати енергію без значної іонізації й утворювати подвійні зв'язки. Поглинання випромінювання залежить від виду випромінювання й природи матеріалу. Більшість органічних матеріалів при опроміненні руйнуються, а в неорганічних – зменшуються  $\rho$  і  $E_{пр}$ . Найбільш стійкими до опромінення є полістирол, аніліноформальдегідні смоли, поліетилен, фторкаучуки, кремнійорганічна гума, полікарбонати, поліамідна плівка тощо.

*Хімічні властивості* матеріалів необхідні для оцінювання їхньої надійності в експлуатації й розроблення техпроцесів виготовлення з них деталей. Матеріали не повинні реагувати з різними речовинами, спричиняти корозію дотичних з ними матеріалів, виділяти побічні продукти. Крім того, необхідно знати, чи можна обробляти матеріали різними способами, тобто чи можуть вони склеюватися, розчинятися в розчинниках і самі розчиняти інші матеріали й т.д. На всі ці запитання можна отримати відповідь на підставі хімічних властивостей матеріалу: хімічної активності й хімічної стійкості, розчинності, кислотності.

*Хімічна активність* – здатність речовини вступати у взаємодію з іншими речовинами з утворенням хімічних сполук. Наприклад, метали мають високу хімічну активність по відношенню до кисню. Крім того, вони здатні витіснити водень із молекул кислот і заміщати іони металів у молекулах солей.

*Хімічна стійкість* – стійкість матеріалів до дії хімічно активних середовищ (вологого повітря, води, розчинників, солей і т.д.), що залежить від складу й будови діелектрика. Так, неорганічні матеріали й частина органічних матеріалів мають високу хімічну стійкість, однак більшість органічних матеріалів мають низьку хімічну стійкість.



*Розчинність* – здатність матеріалу розчинятися в розчинниках або здатність рідин розчиняти в собі різні матеріали. Оцінюється кількістю матеріалу, що переходить у розчинник за одиницю часу з одиниці поверхні матеріалу, що стикається з розчинником.

Розчинність залежить від хімічної спорідненості матеріалів. Так, дипольні речовини легше розчиняються в дипольних рідинах, а нейтральні – у нейтральних. Крім того, з підвищенням ступеня поляризації й при переході від лінійної структури до просторової розчинність зменшується.

*Кислотність матеріалів* характеризується кислотним числом, що показує, скільки міліграмів лугу потребується для нейтралізації хімічно вільних кислот в одному грамі певного матеріалу, тобто показує кількість кислоти в матеріалі. Матеріали з високим кислотним числом мають низькі електричні властивості й можуть спричиняти корозію металів, що з ними контактують.

#### **1.4. Технологічні й експлуатаційні властивості**

Технологічні властивості характеризують здатність матеріалу оброблятися різними технологічними способами, тобто дають якісну оцінку придатності матеріалу до тих або інших способів обробки. Технологічні властивості матеріалів визначають шляхом спеціальних випробувань (технологічних проб). Основні з них: зварюваність, ковкість, оброблюваність різанням, ливарні властивості.

*Зварюваність* – здатність матеріалів утворювати зварне з'єднання, властивості якого близькі до властивостей основного металу.

*Ковкість* – здатність матеріалу оброблятися тиском у холодному або гарячому стані без ознак руйнування (тріщин).

*Оброблюваність різанням* – здатність матеріалу утворювати гладку оброблену поверхню при невеликому нагріванні й спрацюванні інструменту. Унаслідок оброблення в'язких матеріалів їхня поверхня виходить шорсткою, із задирами. Оброблення твердих матеріалів відбувається при підвищеному нагріванні й супроводжується значним спрацюванням інструменту.

*Ливарні властивості* – сукупність властивостей, що характеризують здатність матеріалів утворювати виливки без дефектів (тріщин, раковин і т.д.). Основні ливарні властивості – рідкоплинність, усадковість і ліквіація.

*Рідкоплинність* – здатність матеріалу заповнювати порожнини ливарної форми, зокрема, її вузькі канали й канали складної форми.

*Усадка* – зменшення об'єму при переході з рідкого стану в твер-

дий, що є причиною утворення усадочних раковин і усадочної пористості.

*Ліквіація* – неоднорідність хімічного складу сплаву, що виникає при його кристалізації й обумовлюється збагаченням рідкої частини розплаву елементами, розчинність яких у рідкій фазі більша, ніж у твердій. Наприклад, у сталі особливо сильно ліквіують сірка, кисень, фосфор, вуглець.

*Експлуатаційні властивості* – це властивості матеріалів, що визначають нормальну роботу виробів у певних умовах. До таких властивостей належать зносостійкість, жаростійкість, корозійна стійкість і т.д.

*Зносостійкість* – здатність матеріалу чинити опір зношуванню, тобто зміненню розмірів і форми тіла внаслідок руйнування поверхневого шару виробів під час тертя.

*Жаростійкість* – здатність матеріалу опиратися окиснюванню в газовому середовищі при високих температурах.

*Корозійна стійкість* – здатність матеріалу опиратися дії агресивних кислотних і лужних середовищ.

## **2. ПРОВІДНИКОВІ МАТЕРІАЛИ**

### **2.1. Класифікація провідників**

Провідникові матеріали поділяють за такими ознаками: величиною питомого опору  $\rho$  (низькоомні й високоомні); природою провідникового матеріалу (металеві й неметалеві); видом провідникових виробів (дротові, плівкові, об'ємні) і т.д.

Як провідники використовують тверді, рідкі й газоподібні речовини. Тверді провідники – метали й сплави, деякі неметалеві матеріали. До рідких провідників належать розплави металів і сплавів, електроліти (розчини кислот, лугів, солей і розплави іонних сполук). Газоподібні провідники – пари речовин і гази в іонізованому стані.

Метали й сплави в твердому й рідкому станах, а також неметалеві матеріали є провідниками першого роду (з електронною провідністю). Для провідників другого роду (електролітів) характерною є іонна провідність.

Тверді провідники поділяють на такі групи:

- матеріали високої провідності (низькоомні);
- матеріали високого опору (високоомні);
- матеріали й сплави різного призначення;
- неметалеві провідники;
- надпровідники.

## 2.2. Електропровідність провідників

У класичній електронній теорії металів, розвиненій Друде й Лоренцем, твердий провідник подається у вигляді системи, що складається з вузлів кристалічних іонних решіток, усередині якої знаходиться середовище вільних електронів ("електронний газ").

До "електронного газу" з деякими обмеженнями можна застосовувати поняття й закони ідеального газу, тобто рух електронів підпорядковується законам класичної статистики, відповідно до якої вони перебувають у стані неперервного хаотичного руху із середньою швидкістю  $\bar{v} \sim 10^5$  м/с при температурі  $T = 300$  К.

Під дією електричного поля електрони переміщуються в напрямку діючих сил поля, створюючи електричний струм, густина якого визначається виразом

$$I = en\bar{v}, \quad (2.1)$$

де  $I$  – сила струму, А;  $n$  – концентрація електронів,  $\text{м}^{-3}$ ;  $\bar{v}$  – середня швидкість напрямленого руху електронів, м/с;  $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл – заряд електрона.

Середню швидкість  $\bar{v}$  обчислюють за формулою

$$\bar{v} = \frac{eE \ell_{\text{серед}}}{2 m_0 \bar{u}}, \quad (2.2)$$

де  $E$  – напруженість електричного поля, В/м;  $\ell_{\text{серед}}$  – середня довжина вільного пробігу електронів, м;  $m_0 = 9,1083 \cdot 10^{-31}$  кг – маса електронів;  $\bar{u}$  – середня швидкість теплового руху електронів.

Підстановка виразу (2.2) у (2.1) дає такий результат:

$$I = \frac{e^2 \ell_{\text{серед}}}{2 m_0 \bar{u}} E = \gamma E. \quad (2.3)$$

Вираз (2.3) визначає зв'язок між силою струму  $I$  й напруженістю електричного поля  $E$  та є законом Ома

$$\gamma = \frac{e^2 \ell_{\text{серед}}}{2 m_0 \bar{u}}. \quad (2.4)$$

Коефіцієнт пропорційності називають питомою електричною провідністю. Величина, обернена до коефіцієнта пропорційності, має назву питомого електричного опору.

Не всі фізичні процеси в провідниках можна пояснити класичною теорією "електронного газу", наприклад низьку теплоємність електронного газу, явище надпровідності деяких провідників і т.д.

На сучасному етапі розвитку науки найбільш точну картину фізичних процесів, що відбуваються в провідниках, дає зонна теорія твердих тіл, що ґрунтується на квантовій хвильовій механіці, згідно з якою електрони, що рухаються в металі, мають властивості як частинки, так і хвилі. При цьому параметрами є не тільки маса, швидкість, енергія електрона, але й довжина хвилі, що відповідає цій енергії.

На основі положень квантової механіки вираз (2.4) перетворюється на вираз

$$\gamma = k e^2 n^{2/3} \ell_{\text{серед}} h^{-1}, \quad (2.5)$$

де  $k$  – числовий коефіцієнт;  $h = 6,62517 \cdot 10^{34}$  Дж·с – стала Планка.

### 2.3. Властивості провідників

Основними параметрами провідників є питома провідність  $\gamma$  або обернена до неї величина – питомий опір  $\rho$ , температурний коефіцієнт питомого опору  $TK_\rho$  або  $\alpha_\rho$ , теплопровідність  $\lambda_T$ , термоелектрорушійна сила (термоЕРС), границя міцності при розтяганні  $\sigma_\delta$  і відносне подовження  $\delta$ .

#### 2.3.1. Питомий опір провідників

Для провідника з довжиною  $\ell$  і площею поперечного перерізу  $S$ , що має опір  $R$ , питомий опір обчислюють за формулою

$$\rho = RS / \ell. \quad (2.6)$$

Діапазон значень питомого опору  $\rho$  металевих провідників досить вузький: від 0,016 мкОм·м для срібла до 10 мкОм·м для залізохромоалюмінієвих сплавів.

Експериментальні дані показують, що для різних металів швидкість хаотичного теплового руху  $\bar{u}$  приблизно однакова, а концентрації електронів  $n$  різняться незначно. Тому величина  $\rho$  здебільшого залежить від середньої довжини вільного пробігу електронів  $\ell_{\text{серед}}$ , яка визначається структурою й складом матеріалу провідника.

На величину  $\rho$  впливають домішки й структурні дефекти, температура, навантаження, частота й т.д.

*Вплив домішок і дефектів.* Ідеальні, без спотворень, кристалічні решітки не мають розсіюючого впливу на потік електронів, тому в них  $\ell_{\text{серед}}$  дорівнює нескінченності, а  $\rho$  прямує до нуля. Будь-які спотворення правильності решітки металу (домішки, вакансії, деформування

решітки й т.д.) призводять до зменшення  $\ell_{\text{серед}}$  і збільшення  $\rho$ . От чому низькоомні провідники повинні мати довершену кристалічну структуру, перебувати в ненапруженому стані й практично не містити домішок. Навпаки, високоомні провідники – це зазвичай різні сплави дрібнозернистої структури, які перебувають у напруженому стані (після механічної й термічної обробки). Усе це призводить до мінімального значення  $\ell_{\text{серед}}$  і, отже, до максимального питомого опору  $\rho$ .

Відповідно до правила Маттіссена про адитивність питомого опору (1864 р.) повний опір металу є сумою опору  $\rho_{\text{т}}$ , обумовленого розсіюванням електронів на теплових коливаннях вузлів решітки, і залишкового опору  $\rho_{\text{зал}}$  унаслідок розсіювання електронів на статичних дефектах структури, тобто

$$\rho = \rho_{\text{т}} + \rho_{\text{зал}}. \quad (2.7)$$

На залишковий опір  $\rho_{\text{зал}}$  істотно впливає розсіювання на домішках. Ефективність розсіювання на домішках визначається збурювальним потенціалом у решітці, значення якого тим вище, чим сильніше різняться валентності атомів домішок і металу-розчинника (основи).

*Вплив температури.* Єдиною причиною, що обмежує довжину вільного пробігу електрона в ідеальних решітках, є теплові коливання атомів у вузлах кристалічних решіток. З підвищенням температури збільшується амплітуда теплових коливань атомів, що приводить до посилення розсіювання електронів і збільшення питомого опору  $\rho_{\text{т}}$ .

Відносну зміну питомого опору при змінні температури на один градус називають *температурним коефіцієнтом питомого опору*,  $^{\circ}\text{C}^{-1}$ :

$$\alpha_{\rho} = \frac{1}{\rho_0} \frac{\rho_t - \rho_0}{t - t_0}, \quad (2.8)$$

де  $\rho_0$ ,  $\rho_t$  – значення опору, що відповідають початковій  $t_0$  і поточній  $t$  температурам виміру, Ом·м.

Співвідношення (2.8), записане в диференціальній формі, характеризує швидкість змінення питомого опору в температурному полі. Крім того, за допомогою виразу (2.8), знаючи  $\alpha_{\rho}$  і  $\rho_0$  (зазвичай при кімнатній температурі), можна визначити  $\rho_t$  при будь-якій поточній температурі.

Значення  $\alpha_{\rho}$  металів є додатними й для більшості чистих металів у нормальних умовах становлять у середньому  $4 \cdot 10^{-3} \text{ } ^{\circ}\text{C}^{-1}$ , за винятком феромагнітних металів (Fe, Ni, Co), для яких  $\alpha_{\rho} = (6 \dots 6,5) \cdot 10^{-3} \text{ } ^{\circ}\text{C}^{-1}$ .

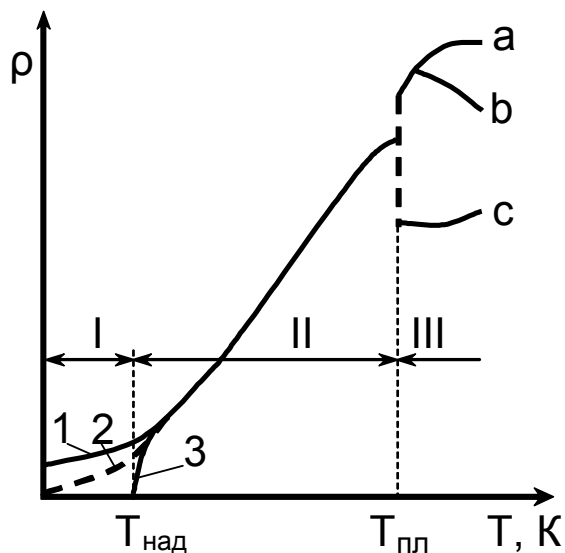


Рис. 2.1. Залежність питомого опору  $\rho$  від температури  $T$ : а, b, с – характер змінення опору після плавлення

Типову криву змінення питомого опору металевого провідника залежно від температури зображено на рис. 2.1. Необхідно виділити три області на цій кривій. В області I у деяких металах може виникнути явище надпровідності при температурі  $T_{над}$  (крива 3). Коли температура прямує до нуля,  $\rho$  чистих металів також прямує до нуля (пунктирна лінія 2), опір звичайних металів змінюється за кривою 1. Залежність  $\rho(T)$  для більшості металів зберігає лінійний характер до температур пла-

влення  $T_{пл}$  (область II). При переході із твердого стану в рідкий (область III) спостерігається збільшення  $\rho$  приблизно в 1,5–2 рази (криві а і с), хоча плавлення речовин зі складною кристалічною структурою, наприклад вісмуту й галію, супроводжується зменшенням  $\rho$  (крива в), тобто якщо плавлення металу супроводжується збільшенням об'єму, то  $\rho$  різко збільшується, а якщо зменшенням об'єму, то  $\rho$  зменшується.

**Вплив напруження.** Спотворення решітки, спричинені напруженим станом, впливають на величину  $\rho$ . При всебічному стисненні  $\rho$  зменшується, що пояснюється зближенням атомів і зменшенням амплітуди теплових коливань вузлів решітки.

При пружному розтяганні й крутінні межатомні відстані збільшуються, підсилюється розсіювання електронів і  $\rho$  збільшується. Вплив пружної деформації визначають за формулою

$$\rho = \rho_0(1 \pm \varphi\sigma), \quad (2.9)$$

де  $\varphi = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial \sigma}$  – коефіцієнт питомого опору за напруженням  $\sigma$ .

Знак «плюс» у виразі (2.9) відповідає деформації розтягання, а «мінус» – стисненню. Зазвичай коефіцієнт  $\varphi$  становить  $(1...5) \cdot 10^{-11} \text{ Па}^{-1}$ .

**Вплив частоти.** Визначено, що опір провідника змінному струму вище, ніж постійному. Це пояснюється так званим *поверхневим ефектом* (*скін-ефектом*): густина струму в провіднику є максималь-

ною на його поверхні й зменшується в напрямку до центра, тому що внутрішні шари перетинаються значною кількістю магнітних ліній і мають більші індуктивність і реактивний опір. При цьому глибина проникнення поля  $\Delta$  зменшується і чисельно дорівнює відстані, на якій амплітуда напруженості поля й густина струму зменшуються в  $e$  разів.

Відношення активних опорів провідника змінному  $R_{\sim}$  і постійному  $R_{=}$  струмам називають коефіцієнтом збільшення опору:

$$K_R = \frac{R_{\sim}}{R_{=}} = \frac{d}{4\Delta}, \quad (2.10)$$

де  $d$  – діаметр провідника, м.

У зв'язку зі скін-ефектом досить важливим стає питання якості поверхні провідника (наявність шорсткостей, тріщин, продуктів корозії й т.д.), тому поверхню провідників при роботі зі струмами високої частоти покривають золотом або сріблом з подальшим поліруванням. Крім того, підвищують провідний перетин провідника, виконуючи його з великої кількості тонких (0,02...0,2 мм) ізольованих мідних провідників (провід літцендрат).

*Вплив розмірів провідника.* У різних виробках широко використовуються плівкові провідники (обкладки конденсаторів, електроди, елементи мікросхем тощо). Електричні властивості плівок відрізняються від властивостей об'ємних провідників. Це пояснюється появою в плівкових провідниках поверхневого й розмірного ефектів.

Поверхневий ефект пояснюється "острівковою" структурою плівки: частинки металу, що осаджуються, розташовуються на підкладці у вигляді окремих зерен (острівців), що мають різні дефекти. Якщо товщина плівки провідника є порівнянною із середньою довжиною вільного пробігу електронів, то виникає розмірний ефект, що полягає в зменшенні довжини пробігу електронів унаслідок їх відбиття від поверхонь плівки.

### 2.3.2. Термоелектрорушійна сила провідників

Під час контакту двох різних металевих провідників або напівпровідників між ними виникає контактна різниця потенціалів, спричинена різною роботою виходу електронів (енергія Фермі). Це явище 1797 р. відкрив італійський фізик А. Вольт.

Під час контактування матеріалів виникає інтенсивний перехід електронів з області з більшим значенням енергії Фермі в область, де ця енергія менша. Унаслідок переходу один метал заряджається позитивно, а інший – негативно, і між ними виникає різниця потенціалів

$$U_{AB} = U_B - U_A + \frac{kT}{e} \ln \frac{n_A}{n_B}, \quad (2.11)$$

де  $U_A$ ,  $U_B$  – потенціали металів А і В, що контактують;  $n_A$ ,  $n_B$  – концентрації електронів у металах А і В;  $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К – стала Больцмана;  $e$  – заряд електрона;  $T$  – термодинамічна температура, К.

Термоелемент, що складається із двох різних провідників, які утворюють замкнене коло, називають термопарою й використовують для вимірювання температури. Якщо замкнене коло розірвати, то між спаями виникає термоЕРС

$$E_T = U_{AB} + U_{BA} = \frac{k}{e} \ln \frac{n_A}{n_B} (T_1 - T_2) = \alpha_T (T_1 - T_2), \quad (2.12)$$

де  $\alpha_T$  – коефіцієнт термоЕРС, мкВ/К.

Для термопар застосовують провідники, що мають великі й стабільні коефіцієнти термоЕРС, а для вимірювальних приладів та еталонних резисторів – матеріали з якнайменшим коефіцієнтом  $\alpha_T$ , щоб запобігти виникненню паразитних термоЕРС, що знижують точність вимірювання.

## 2.4. Провідники високої провідності

До цієї групи матеріалів належать провідники з питомим опором  $\rho$  не більше 0,1 мкОм·м: мідь та її сплави, алюміній та його сплави, благородні метали та їхні сплави.

### 2.4.1. Мідь та її сплави

Про мідь поряд із золотом Au, сріблом Ag, залізом Fe, оловом Sn, свинцем Pb і ртуттю Hg було відомо із давніх часів. Кам'яний вік змінився мідним, потім бронзовим.

Латинську назву міді "купрум" дали римляне від назви острова Кіпр, де знаходилися мідні рудники. Назва "мідь" походить від слова "сміда", яким стародавні племена називали будь-який метал.

У земній корі міді тільки 0,007 %. У природі мідь існує в формі різних сполук (більше 250 видів). Найбільш поширеними є сульфідні ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), окиснені ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) і миш'яковисті ( $\text{Cu}_2\text{As}$ ) руди.

Мідну руду спочатку збагачують (наприклад, флотацією), переробляють гідро- або пірометалургічним способом, плавлять у шахтних або відбивних печах за наявності палива й флюсу, конвертують (вигоряють домішки) і рафінують.



*Флотація* полягає в обмаслюванні руди мінеральними маслами з подальшим спінюванням у воді, через яку пропускається стиснене повітря. Шматочки замащеної руди обволікаються пузирями повітря й спливають, а порожня порода тоне.

При *гідрометалургічному способі* мідь вилуговується з руди й переходить у водяний розчин, а потім її витягають з нього, наприклад, шляхом електролізу. При *пірометалургічному способі* руду випалюють для зниження вмісту в ній сірки.

Розрізняють вогневе й електролітичне *рафінування*: при *вогневому* – домішки окиснюються й переходять у шлаки, а при *електролітичному* – на катоді з міді виділяється чиста мідь, а домішки переходять у розчин.

Залежно від ступеня чистоти випускають технічну мідь п'яти марок із вмістом міді від 99,95 (M0) до 99 % (M4).

Мідь має решітку K12, її температура плавлення становить 1083 °С, густина – 8940 кг/м<sup>3</sup>,  $\sigma_e = 160$  МПа,  $\delta = 25$  %. Мідь легко обробляється тиском, погано – різанням, має невисокі ливарні властивості. За тепло- й електропровідністю ( $\rho = 0,168$  мкОм·м) мідь посідає друге місце після срібла ( $\gamma_{Cu}$  становить 94% від  $\gamma_{Ag}$ ).

*Мідь* – основний електротехнічний матеріал, що залежно від стану має питомий опір  $\rho = 0,0168 \dots 0,0172$  мкОм·м. Половина міді, що випускається, застосовується в електрорадіотехніці.

З усіх марок стандартної міді як провідниковий матеріал використовують здебільшого мідь марок M00, M0, M1, M0<sub>б</sub>, MВ (як м'яку відпалену (ММ), так і тверду невідпалену (МТ)), бронзи, латуні, мідно-нікелеві сплави у вигляді дроту (круглого, квадратного, прямокутного й складного перерізів), стрічок, шин, листів, смуг, фольги, профілів, труб, порошку.

З м'якої міді виготовляють обмотувальний і монтажний провід, кабель, антенний провід (скрутка з 7–49 дротів), екрани, плівки мікросхем і т.д.

Тверду мідь застосовують для виготовлення проводів повітряних електричних мереж, фольгованих матеріалів, колекторів електричних машин, струмопровідних шин, контактних проводів тощо.

Безкисневу мідь M00<sub>б</sub> і M0<sub>б</sub> (вміст кисню не більше 0,001 %) і вакуумну MВ, яку виплавляють у вакуумних індукційних печах у графітових тиглях, використовують для виготовлення деталей клістронів, магнетронів, анодів потужних генераторних ламп, виводів, хвилеводів і резонаторів.

Мідний порошок, що одержують електролітичною осадкою із сірчаноокислого розчину сульфату міді, застосовують у виробництві щіток електричних машин та інших металокерамічних виробів.

При всіх перевагах мідь має й певні недоліки: відносно низький рівень характеристик міцності, пружності й твердості, висока в'язкість. Тому застосування міді у виробництві повітряних електричних мереж і пружних елементів різних пристроїв обмежене. Висока в'язкість міді утруднює її оброблення різанням (різець "грузне" у металі). Крім того, мідь зміцнюється тільки наклепом.

У випадках, коли не існує жорстких вимог до електропровідності, а необхідними є підвищені механічні й технологічні характеристики, замість чистої міді використовують її сплави. Уведення домішок у мідь із метою одержання її сплавів приводить до збільшення  $\rho$ . Тому як електропровідні застосовуються лише окремі марки латуней і бронз, що мають оптимальне поєднання показників міцності, пружності й твердості та електропровідності.

Латуні поступаються міді за провідністю ( $\gamma$  електротехнічних латуней становить 10...42 % від  $\gamma_{Cu}$ ).

З напівфабрикатів латуней виготовляють сполучні елементи, деталі комутуючих вузлів, дріт (діаметром 0,1...12,0 мм), антимагнітні стрічки для виробництва виводів, заземлювачів, шин тощо.

Бронзи загалом перевершують мідь за комплексом механічних, теплових, антикорозійних властивостей, але поступаються їй за електропровідністю ( $\gamma$  бронзи становить 6...80 % від  $\gamma_{Cu}$ ). Бронзи використовуються для виготовлення контактів, тролейних проводів, колекторних пластин, пружин приладів, щіткотримачів, ковзних контактів, електродів, затискачів, трубок вимірювальних приладів, проводів і кабелів підвищеної надійності й т.д.

#### **2.4.2. Алюміній і його сплави**

Алюміній у чистому вигляді було отримано 1825 р., і протягом 60 років він залишався рідким металом. Так, 1855 р. було виготовлено всього 32 кілограми алюмінію вартістю 45 рублів золотом за кілограм. 1886 р. француз П. Еру та американець Ч. Холл розробили промисловий спосіб одержання алюмінію електролізом.

Нині алюміній посідає друге місце після сталі за обсягами виробництва, хоча потенційні резерви сировини для нього більші, ніж для заліза. Обмежене використання алюмінію зумовлене високою вартістю його виробництва, оскільки витрати на енергію становлять 75 %. Для одержання однієї тонни алюмінію електролізом потребується 16000 кВт електроенергії й близько двох тонн глинозему.

Алюміній – найпоширеніший метал у природі, який посідає третє місце серед усіх елементів (8,8 % маси землі). У чистому вигляді алюмінію у природі не існує. Він входить до складу більше 250

мінералів, але основною його сировиною є боксити, у яких алюміній міститься у вигляді гідрату глинозему  $Al_2O_3 \cdot H_2O$ . Процес одержання алюмінію із глинозему складається із двох етапів: виробництва чистого глинозему  $Al_2O_3$  та виділення алюмінію із глинозему шляхом електролізу.

Існує 13 марок алюмінію різної чистоти – від А999 (0,001 % домішок) до А (1 % домішок) – у вигляді дроту, листів, стрічок, фольги, шин, труб і т.д.

Температура плавлення алюмінію 660 °С, решітка К12,  $\sigma_e = 80$  МПа,  $\delta = 35...40$  %. Антикорозійні властивості алюмінію вищі, ніж міді, оскільки під час окиснення алюміній покривається плівкою оксиду  $Al_2O_3$  завтовшки 1 нм із питомим опором  $\rho \approx 10^{14}$  Ом·м і пробивною напругою 200...300 В, тому він використовується в оксидних конденсаторах, випрямлячах і розрядниках.

Алюміній – другий після міді провідниковий матеріал. Порівняно з міддю алюміній має нижчі показники щодо міцності, твердості, електропровідності ( $\gamma_{Al}$  становить 63,5 % від  $\gamma_{Cu}$ ) і теплопровідності (57,3 % від теплопровідності міді). При однакових перерізах й довжині алюмінієвого й мідного проводів  $R_{Al}$  більше  $R_{Cu}$  в 1,63 раза. Якщо провідники мають однаковий опір, то алюмінієвий провід має більші об'єм (у 1,6 раза) і масу (в 2,07 раза), ніж мідний.

Для виготовлення фольги, корпусів електролітичних конденсаторів застосовують алюміній високої чистоти А97. Марки алюмінію АЕ, А5 і А97 використовують для виготовлення монтажних і обмотувальних проводів, проводів повітряних ліній зв'язку, силових кабелів, у фідерних лініях літаків і т.д.

З алюмінію технічної чистоти виготовляють антени, екрани, корпуси напівпровідникових приладів і мікросхем, хвилеводи, стрілки приладів тощо. Для електротехнічних цілей застосовують також деформівні й ливарні сплави алюмінію, а саме:

- дуралюміни – для силових деталей приладів і радіоапаратури, елементів антен і т.д.;

- АД31 (0,4...0,9 % Mg; 0,3...0,7 % Si) – для пресованих шин, різних профілів і труб електротехнічного призначення;

- АМц (1,0...1,5 % Mn) і АМг (0,2...0,5 % Mg; 1,0...1,4 % Mn) – для виготовлення різних стрічок електротехнічного призначення;

- силуміни – для корпусів і шасі приладів, лицьових панелей, екранів і т.д.;

- альдрей (0,3...0,5 % Mg; 0,4...0,7 % Si; 0,2...0,3 % Fe) – для повітряних ліній електропередачі й зв'язку;

- магналій (9,5...11,5 % Mg) – для стрілок і шкал приладів.

### 2.4.3. Благородні метали

До благородних металів відносять золото, срібло, метали групи платини та їхні сплави. Свою назву вони одержали завдяки цінним властивостям: неокиснення, кислотостійкість, висока температура плавлення, ковкість, красивий зовнішній вигляд й т.д. Благородні метали існують як у самородному вигляді (самородки й розсипи), так і в різних рудах (включаючи поліметалеві). Їхній вміст у земній корі невеликий, а отримання дороге й трудомістке.

#### *Золото та його сплави*

Видобуток золота й виготовлення з нього предметів почався за шість-сім тисяч років до нашої ери. Вміст золота в земній корі –  $5 \cdot 10^{-8}$  %, існує здебільшого у вільному стані, рідко утворюючи мінерали.

Золото – блискучий метал жовтого кольору, має решітку K12, температуру плавлення  $1063$  °С, модуль пружності  $211$  ГПа, границя міцності при розтяганні  $\sigma_b = 150$  МПа,  $\delta = 40$  %, густина  $19300$  кг/м<sup>3</sup>.

За електро- й теплопровідністю золото поступається сріблу й міді ( $\rho_{Au} = 0,0225$  мкОм·м), але за механічними й технологічними властивостями близьке до них. Це надзвичайно ковкий і пластичний метал із високими антикорозійними властивостями. Поставляють його у вигляді фольги, прутків, дроту й порошоків різного ступеня чистоти.

У промисловості золото одержують із руд, розсипів і самородків. Вміст золота в рудах становить  $1 \dots 10$  грамів на тонну, а в росах-висипках – до декількох грамів на кубометр. Наприклад, у Південній Африці із трьох тонн сировини одержують усього одну унцію ( $28,35$  г) золота. Самородне золото (масою до кількох сотень кілограмів) містить  $75 \dots 100$  % Au, а також домішки срібла, міді, заліза, телуру й т.д.

За всю історію людства видобуто приблизно  $120$  тис. т золота, з яких близько  $10$  % загублено (аварії корабля, скарби й т.д.). Щорічний світовий видобуток золота становить близько  $2000$  т. З них  $3$  % використовуються в стоматології,  $7$  % – в електрорадіотехніці,  $4$  % – для виготовлення нагород,  $20$  % – для виготовлення монет, інше – у ювелірних виробках.

Золото в чистому вигляді й у вигляді сплавів широко застосовується в економіці, техніці, медицині. Воно виконує функції еквівалента грошей і валюти. Якщо після війни унція золота коштувала  $35$  дол., то зараз – близько  $290$  дол.

У медицині золото використовується в апаратурі рентгено- й радіотерапії, у зуболікарській практиці. Золото застосовується в авіаційній, космічній та ядерній техніці, у нафтопереробній й хімічній промисловості, фотографії. Золочення (покриття золотом) використовують для виготовлення різних відбивачів, хвилеводів, резонаторів і т.д.

Із золота виготовляють контакти, деталі напівпровідників, мікросхем, фоторезисторів, фотоелементів тощо. Золото застосовують для герметичної пайки сіток і деталей електровакуумної техніки.

Крім чистого золота в техніці застосовують і його сплави зі сріблом і міддю, цинком, кадмієм, нікелем і т.д. Сплави золота зі сріблом – м'які, легко піддаються механічній обробці, сплави з міддю мають високі пружність і твердість. Додавання в золото цинку поліпшує ливарні властивості. Сплави золота зі сріблом і міддю використовуються в електротехнічній промисловості (виготовлення резисторів, потенціометрів), для виготовлення монет і медалей, а також у виробництві ювелірних виробів (у цьому випадку сплави пробірують). Існують такі системи пробірування:

1) проба «тисяча», що показує кількість масових частин благородного металу в 1000 частинах сплаву;

2) стара російська – 100 % золота беруть за 96 золотників;

3) каратна – 100 % золота беруть за 24 карата.

Золотник і карат – дOMETричні міри, що дорівнюють відповідно 4,266 і 0,2 г.

### *Срібло та його сплави*

Срібло – найбільш електро- й теплопровідний метал з питомим опором  $\rho = 0,016$  мкОм·м, температурою плавлення  $T_{пл} = 961$  °С, кристалізується в решітку К12; границя міцності при розтяганні становить близько 200 МПа, відносне подовження при розриві – близько 50 %, модуль пружності – 80 ГПа, густина – 10490 кг/м<sup>3</sup>. Вміст срібла в земній корі –  $1 \cdot 10^{-5}$  %. Існує у вигляді самородків з домішками золота, вісмуту, сурми або мінералів. Основну частину срібла (до 80 %) видобувають як побічний продукт зі свинцево-цинкових, золотих і мідних родовищ.

Срібло – досить пластичний метал, що легко піддається механічній обробці, тому з нього можна одержати фольгу завтовшки  $2,5 \cdot 10^{-4}$  мм.

Срібло використовується як у чистому вигляді, так і у вигляді сплавів. Зараз на його основі виготовляють близько 400 сплавів і композитів. Широко використовується сріблення металевих і немета-

левих матеріалів хімічними й гальванічними способами, катодним розпиленням або конденсацією пари металу у вакуумі. Сріблення застосовують у виробництві прожекторів і фар, для виготовлення проводів, хвилеводів, електродів конденсаторів, мікросхем, а також як антикорозійне покриття.

Срібло використовується в фотографії, електротехніці й електроніці, у виробництві ювелірних виробів і металевих грошей (на карбування монет в усьому світі витрачається близько 15 % з 10 тис. т щорічного світового видобутку срібла).

Світлочутливість бромистого срібла сприяє широкому його застосуванню у виробництві фотопаперу й кіноплівки, захисних окулярів. Для пайки міді та її сплавів застосовують срібні припої ПСр-10, ПСр-12, ПСр-25 (цифра – відсоток вмісту Ag, інше – мідь і 1 % цинку). Крім того, як припої використовують сплави срібла з алюмінієм, срібла з берилієм, срібла з кобальтом, срібла з літієм, срібла зі свинцем і т.д.

Стійкість срібла до дії лугів визначила його застосування в срібно-цинкових акумуляторах, які в 3–5 разів легші від свинцевих типів акумуляторів і можуть розвивати короткочасну потужність до 1 кВт при об'ємі не більше 1 л.

Срібло має велике значення в розвитку атомної енергетики. Використовуючи срібло, Фермі відкрив таке явище, як уповільнення нейтронів. Пізніше були створені срібні індикатори нейтронного випромінювання. Срібло в сполуці з вісмутом в атомних реакторах виконує функцію гасіння ядерної реакції.

На основі срібла, його сплавів і композитів виготовляють великий асортимент контактів різної потужності. Для цього застосовують системи Ag-Mg-Ni, Ag-Cd, Ag-Pd і композити типу Ag-MeO. Як окиси металів (MeO) використовують CdO, CuO, MgO, SnO<sub>2</sub>, PbO і т.д. Композиційні контакти, що містять срібло, одержують методами порошкової металургії з порошоків Ag та оксиду металу.

### *Метали групи платини*

Метали платинової групи – платина Pt, іридій Ir, осмій Os, паладій Pd, рутеній Ru, родій Rh – характеризуються високою температурою плавлення, мало поширені в природі, а їхня вартість у кілька разів перевищує вартість золота (табл. 2.1). Існують у самородному вигляді (платина, паладій) і у вигляді сполук. Джерела їх промислового отримання – поліметалеві руди, технологія виплавки з яких являє собою складний і трудомісткий процес розділення близьких за хімічними властивостями металів.

Таблиця 2.1

Метал	Вміст у земній корі, %	Температура плавлення, °С	Питомий опір, мкОм·м	Вартість відносно золота
Рутеній	$5 \cdot 10^{-7}$	2250	0,075	4,3
Родій	$1 \cdot 10^{-7}$	1960	0,043	6,2
Паладій	$1 \cdot 10^{-6}$	1552	0,108	1,0
Осмій	$5 \cdot 10^{-6}$	3050	0,095	7,5
Іридій	$1 \cdot 10^{-7}$	2410	0,054	5,3
Платина	$5 \cdot 10^{-7}$	1759	0,0921	4,3

*Рутеній* відкрив 1844 р. російський хімік К. К. Клаус, досліджуючи уральську самородну платину. Назва походить від латинського слова "Rhuthenia" (Росія). Рутеній – твердий і крихкий метал сріблясто-білого кольору з високою корозійною стійкістю. Кристалізується в решітку Г12, границя міцності становить 490 МПа, модуль пружності – 472 ГПа, густина – 12480 кг/м<sup>3</sup>. Джерелом одержання рутенію є рутенієві концентрати – напівпродукти переробки концентратів платинових металів. Міститься також у сульфідних мідно-нікелевих рудах. Накопичується в ядерних реакторах.

Рутеній поставляють у вигляді порошку або спресованих і спечених з нього прутків. Домішки рутенію в сплави значно підвищують їхню твердість, міцність, електричний опір і корозійну стійкість. Зі сплаву рутенію із платиною й іридієм виготовляють зносостійкі деталі вимірювальних приладів, електроконтактів, ювелірних виробів і т.д. Сплав рутенію з іридієм використовують для виготовлення термопар з робочими температурами близько 2000 °С, а із платиною – для виготовлення паливних елементів.

Рутеній та його сплави використовують як каталізатори при синтезі органічних і неорганічних продуктів (вуглеводнів, поліетилену тощо), надпровідників, зовнішніх покриттів деталей.

Деякі сполуки рутенію (солі, хлориди й т.д.) застосовуються як барвники у виробництві скла, емалей, фарфору.

*Родій* відкрив 1803 р. англієць У. Г. Волластон, досліджуючи південноамериканську платину. Назва походить від грецького слова "rhodon" (троянда). Родій – дуже рідкий і розсіяний елемент, що не має власних мінералів. Міститься у вигляді домішок у мінералах самородної платини (частки відсотка) і осмистого іридію (до 3,3 %), а також у мідно-нікелевих рудах. Найцінніший родієвий мінерал – нев'янскіт (до 11,3% Rh).

Родій кристалізується в решітку K12, густина – 12480 кг/м<sup>3</sup>, модуль пружності – 275 ГПа, границя міцності  $\sigma_e = 420$  МПа,  $\delta = 9...15$  %. Родій погано піддається механічній обробці, тому його катають і протягують при 800...900 °С.

Найважливіший споживач родію – хімічна промисловість. Сплав родію й платини має високу каталітичну активність. З нього виробляють фільтри для одержання скляних ниток, посудини для плавлення скломаси, хімічний посуд. Для вимірювання температур до 1800 °С використовують термопару платина – платинородій (1...40 % Rh).

Завдяки тому, що поверхня родію має високу відбивну здатність й не тьмяніє в різних атмосферах, чистий родій застосовують для виготовлення рефлекторів, прожекторів і технічних дзеркал прецизійних вимірювальних інструментів. Крім того, сплави родію із платиною, паладієм та іншими металами використовують у ювелірній промисловості.

*Паладій*, як і родій, відкрив 1803 р. У. Х. Волластон при дослідженні платини, його названо на честь давньогрецької богині мудрості Паллади.

Існує в самородному вигляді й у вигляді мінералів (близько 30), до складу яких входить 0,3...70 % Pd. Сировиною для одержання паладію є концентрати платинових металів і сульфідні руди нікелю й міді.

Паладій – найлегший (густина 12020 кг/м<sup>3</sup>) і найлегкоплавкіший із платинових елементів. Кристалізується в решітку K12, модуль пружності – 121 ГПа, границя міцності  $\sigma_e = 190$  МПа,  $\delta = 25...40$  %. Паладій легко піддається куванню, штампуванню, волочінню, прокатуванню, його можна полірувати й зварювати. Зміцнюється холодним деформуванням. Паладій поставляють у вигляді порошоків, прутків, фольги й дроту.

Чистий паладій застосовують у виробництві електричних контактів, як фільтр для очищення водню, як захисне покриття (паладіювання) та ін. У вигляді сплавів із платиновими металами, а також міддю, сріблом, золотом, нікелем паладій використовують як каталізатор у хімічній промисловості, електрорадіотехніці (резистори, контакти й т.д.), у виробництві твердих припоїв, посудин і фільтрів для одержання віскози, у медицині (голки, шприци, наконечники, протези), ювелірній промисловості.

*Осмій*. Метал синювато-сірого кольору, дуже твердий і крихкий. Утворює дуже рідкі мінерали групи осмистого іридію (природні сплави осмію й іридію). Міститься також у сульфідних мідно-нікелевих рудах.

Кристалізується в решітку Г12 з відношенням  $c/a = 1,58$ , густина становить 22500 кг/м<sup>3</sup>, модуль пружності – 580 ГПа. Осмій – практично



недеформівний метал (кування й прокатування його сплавів виконують при температурі вище 1500 °С).

Поставляють осмії у вигляді порошоків, які пресують у прутки. У чистому вигляді осмії практично не застосовується. У сплаві із платиновими металами, кобальтом і вольфрамом осмії використовують для виготовлення опор голок компасів, осей та обертових частин годинникових механізмів і вимірювальних приладів, контактів і т.д. Чотириокис осмію використовують для отримання фарби, як каталізатори в органічному синтезі й ін.

*Іридій* – сріблясто-білий твердий метал, відкритий 1804 р. англійцем С. Теннантом. Назва походить від грецького слова "iris" (веселка) через різноманітність барвлення його солей. Міститься в мінералах групи осмистого іридію, а також у родовищах платини й золота, сульфідних мідно-нікелевих рудах.

Іридій кристалізується в решітку K12, густина – 22400 кг/м<sup>3</sup>, модуль пружності – 528 ГПа, границя міцності  $\sigma_e = 230$  МПа,  $\delta = 2$  %. При звичайній температурі іридій слабо піддається механічній обробці, але при  $t = 1200...1500$  °С його можна кувати й волочити в дріт. Характеризується високою корозійною стійкістю, сплавляється з більшістю металів. Поставляють іридій у вигляді порошоків, прутків і дроту.

У чистому вигляді іридій застосовують досить обмежено: у вигляді фольги для катодів, виготовлення тиглів, покриттів (іридування). Сплави іридію (здебільшого із платиною) використовують для виготовлення тиглів для вирощування кристалів у лазерній техніці, анодів, контактів, потенціометрів, деталей інструментів і приладів, що труться, стимуляторів серцевої діяльності, хірургічних інструментів та ювелірних виробів. Зі сплаву іридію з платиною (10,1 % Ir, інше – Pt) виконано еталони мір довжини. Сплав іридію з осмієм – незамінний матеріал для виготовлення осей і п'яток вимірювальних і регулювальних приладів, хірургічних інструментів. На основі сплаву іридію з вольфрамом виготовляють термопари іридій – вольфрам для вимірювання температур до 2000... 2300 °С.

*Платина* – сріблясто-білий метал, завезений до Європи в середині XVIII століття іспанцями. Назва походить від іспанського слова "plata" (срібло). У природі існує головним чином у вигляді сплавів із залізом, паладієм, іридієм, родієм, міддю й нікелем, у яких вміст платини становить 65...94 %. Існує самородна платина. Кристалізується в решітку K12, густина – 21450 кг/м<sup>3</sup>, модуль пружності – 170 ГПа, межа міцності – 140 МПа,  $\delta = 30...50$  %. Платина – один з найбільш пластичних металів, з неї можна отримати фольгу завтовшки до 0,0025 мм і дріт діаметром 0,001 мм. Платина добре

полірується й зварюється, має високу корозійну стійкість, добре сплавляється з більшістю металів.

Основною сировиною для одержання платини є самородки й концентрати платинових металів. Платину випускають у вигляді порошоків, злитків, фольги, дроту тощо.

Із платини та її сплавів виготовляють корозійностійку апаратуру (казани, реторти, тиглі й т.д.), вимірювальні прилади, посуд та ін. В органічному синтезі використовуються каталізатори із платини.

Традиційно платину застосовують для виготовлення термометрів опору й термопар. Сплави платини є матеріалом для виробництва електричних контактів, електричних нагрівачів, потенціометрів, постійних магнітів (сплав з кобальтом), тугоплавких припоїв, медичних інструментів, ювелірних виробів, покриттів (платинування) і т.д.

## **2.5. Провідникові матеріали різного призначення**

Цю групу металів умовно можна поділити так: тугоплавкі метали; метали й сплави із середнім значенням температури плавлення; метали з низькою температурою плавлення; припої.

### **2.5.1. Особливості застосування тугоплавких металів в електрорадіотехніці**

До тугоплавких металів відносять метали з  $t_{пл} > 1800$  °С, а саме: вольфрам W, реній Re, тантал Ta, молібден Mo, ніобій Nb, гафній Hf, ванадій V, цирконій Zr.

Реній, гафній і цирконій мають решітки Г12, а інші – К8. Поліморфні перетворення властиві тільки цирконію й гафнію.

Більшість із цих металів відомі більше 200 років. Реній і гафній було відкрито в 20-ті роки ХХ ст. У чистому вигляді в техніці до 40-х років ХХ ст. застосовувалися тільки молібден, тантал і вольфрам. Розвиток надзвукової авіації й ракетної техніки зумовив необхідність широкого застосування інших тугоплавких металів.

Тугоплавкі метали, що застосовуються в електроніці, мають назву електровакуумних, тому що вони є матеріалами внутрішньої арматури електровакуумних і газорозрядних приладів. Застосування тугоплавких металів як таких обумовлене їхніми особливостями:

- високою механічною міцністю, що забезпечує високу формостійкість при значних теплових навантаженнях;
- великим значенням питомого опору, завдяки чому вони використовуються для виготовлення катодів прямого накалу;

- такими температурними коефіцієнтами розширення, що дають можливість спаювати їх з електровакуумним склом і керамікою;
- високою корозійною стійкістю при низьких температурах (при  $t > 600$  °С інтенсивно окиснюються, тому експлуатуються в середовищі інертних газів або вакуумі);
- високою ерозійною стійкістю, що дозволяє використовувати їх в умовах газового розряду;
- низькою власною емісійною активністю матеріалів внутрішніх арматур (екранів, відбивачів, підвісок, сіток і т.д.).

Вольфрам, молібден та їхні сплави застосовують для виготовлення елементів електронних ламп, високовольтних випрямлячів, рентгенівських трубок, нагрівальних елементів печей, розрахованих на робочі температури до 3000 °С, електродів при деяких видах зварювання, термопар, контактів реле.

З танталу й ніобію крім внутрішньої арматури різних ламп виготовляють поглиначі газів, плівкові резистори мікросхем, електролітичні конденсатори.

Реній та його сплави знаходять застосування у виготовленні термопар W-Re для вимірювання температур до 2500...2800 °С, для захисних покриттів деталей з міді, срібла, вольфраму й молібдену, прецизійних резисторів мікросхем тощо.

З ванадію та його сплавів виготовляють електричні контакти, що не окиснюються, надпровідники, припої для пайки тугоплавких металів, деталі рентгенівських трубок і т.д.

Гафній у чистому вигляді або у вигляді сплавів застосовують для виготовлення деталей внутрішньої арматури ламп, дроту для потенціометрів, пластин зварювальних електродів, оптичних стекол, керметів і т.д.

Цирконій використовується для виготовлення елементів арматури ламп, лазерів.

### **2.5.2. Метали із середньою температурою плавлення в електрорадіотехніці**

До цієї групи матеріалів належать метали з  $t_{пл} < 1800$  °С (залізо, нікель, кобальт та їхні сплави). Невисока тугоплавкість поряд з недостатньою міцністю й формостійкістю в області високих температур обмежує їх застосування в електровакуумній техніці, однак вони широко використовуються у виготовленні деталей з відносно низькими термічними навантаженнями.

Усі ці метали є ферромагнетиками й мають коефіцієнт  $\alpha_{\rho}$  у 1,5 раза більший від температурного коефіцієнта більшості провідникових матеріалів.

Для цих металів правило Маттіссена має вигляд

$$\rho = \rho_T + \rho_{\text{зал}} + \rho_M, \quad (2.13)$$

де  $\rho_M$  – величина електричного опору, зумовлена порушеннями спінової впорядкованості.

*Залізо* – дешевий і доступний метал, що має  $\rho = 0,097$  мкОм·м. Його сплави – найпоширеніші конструкційні матеріали сучасної техніки.

Залізо – основний і найдешевший компонент магнітних матеріалів, теплостійких сплавів і сплавів з високим опором.

Низьковуглецеві сталі застосовують для оболонок (цоколів) металевих електронних ламп, корпусів резисторів і конденсаторів.

З нержавіючих сталей виготовляють деталі електронно-променевих трубок (модулятори, аноди, що відхиляють пластини й циліндри тощо), з інших видів сталей – проводи ліній електропередачі й зв'язку, баретери (стабілізатори струму), ртутні випрямлячі, деталі внутрішніх арматур (аноди, екрани, сітки й т.д.).

*Нікель* утворює сплави майже з усіма металами Періодичної системи елементів. У промисловості використовується кілька тисяч сплавів, що містять нікель. Він є головним компонентом більшості магнітних (альні, альніко, альнісі, пермалой і т.д.), резистивних (константан, нейзильбер, нікелін і т.д.), теплостійких (ніхром) і спеціальних (платиніт, інвар і т.д.) сплавів.

Близько три чверті металів, що застосовуються в електровакуумній техніці, припадає на нікель (внутрішня арматура ламп). Його застосовують у кадмієво- й залізонікелевих акумуляторах, нагрівачах і термометрах опору, магнітострикційних вібраторах ультразвукової техніки. Крім того, нікель використовують як матеріал для антикорозійних покриттів, а на основі його окисів виготовляють скло різної кольорової гами (від пурпурного до жовтого).

*Кобальт* – метал сріблястого кольору із синюватим відливом. Назву "кобальт" (від нім. "cobold" – домовик, гном) 1835 р. запропонував швед Ю. Бранд.

Вміст кобальту в земній корі –  $3 \cdot 10^{-3}$  %. Джерелом промислового одержання кобальту є сульфідні, миш'якові й окиснені кобальтовмісні руди.

Кобальт існує у двох модифікаціях: до температури  $450$  °С – у  $\alpha$ -модифікації із решіткою Г12 і відношенням  $c/a = 1,63$ , а вище цієї температури – у  $\beta$ -модифікації із решіткою К12. Густина кобальту –  $8850$  кг/м<sup>3</sup>, температура плавлення –  $1500$  °С, питомий опір  $\rho = 0,064$  мкОм·м, модуль пружності –  $209$  ГПа, границя міцності –  $260$  МПа,  $\delta = 5$  %.

Залежно від чистоти випускається кобальт п'яти марок із вмістом домішок 0,02...3 % у вигляді листів, пластин, злитків і порошків.

Витрата кобальту в промислово розвинених країнах становить (усереднені статистичні дані у відсотках):

- магнітні сплави – 27,0;
- жароміцні сплави – 21,5;
- фарби й лаки – 13,0;
- кераміка й емалі – 7,0;
- тверді сплави – 4,0;
- каталізатори в хімічній промисловості й мікроелементи в сільському господарстві – 3,0;
- спеціальні сплави – інше.

Кобальт, що має високу забарвлювальну здатність, використовують для фарбування або виробництва скла, яке поглинає й пропускає промені певного кольору, у фотографії й для сигналізації.

Кобальт є найважливішою складовою частиною швидко-різальних сталей, твердих сплавів і т.д. Уведення кобальту в магнітні сплави сприяє збільшенню їхньої коерцитивної сили  $H_C$  (опір розмагнічуванню) і підвищенню вібростійкості (здатність зберігати магнітні властивості під дією вібрації).

Широко застосовується й покриття кобальтом (кобальтування). У вигляді спеціальних сплавів з нікелем і залізом (наприклад, ковар) кобальт використовується в електронних лампах, мікросхемах, напівпровідникових приладах і т.д.

### **2.5.3. Провідники з невисокою й низькою температурою плавлення**

До цієї підгрупи належать метали з температурою плавлення нижче 700 °С: свинець, олово, цинк, кадмій, індій, галій, ртуть, сурма, вісмут, талій і припої.

*Свинець* – відомий дуже давно синювато-сірий метал, м'який, пластичний і маломіцний. Кристалізується в решітку K12, густина – 11340 кг/м<sup>3</sup>, температура плавлення – 327 °С, модуль пружності – 15,7 ГПа, границя міцності  $\sigma_e = 12$  МПа, питомий опір  $\rho = 0,207$  мкОм·м.

Вміст свинцю в земній корі –  $1,6 \cdot 10^{-3}$  %. У вигляді самородка існує дуже рідко. Одержують його здебільшого із сульфідних концентратів. Випускають сім сортів свинцю різної чистоти – від С0000 (99,9999 % Pb) до С3 (99,9 % Pb) – у вигляді листів, труб і дроту.

Головні споживачі свинцю – кабельна (виготовлення оболонок кабеля) і акумуляторна (пластини акумуляторів) промисловість. Із за-

гальної кількості акумуляторів кислотні свинцеві становлять 92 %, а лужні (нікель-кадмієві, нікель-залізні й срібно-цинкові) – усього 8 %.

Крім того, з кобальту виготовляють друкарські й антифрикційні сплави, плавкі запобіжники, різні припої й сплави, елементи радіаційного захисту, вогнепальної зброї і напівпровідникової техніки та термогенераторів (телурид і селенід свинцю), надпровідники (сплав міді й свинцю), фарби, скло, емалі (Pb) і т.д.

*Олово та його сплави.* Латинська назва олова "stannum" походить від санскритського "ста" – стійкий. Олово відоме із глибокої давнини.

Вміст олова в земній корі –  $4 \cdot 10^{-3}$  %, рідко існує у вигляді самородка. Відомо 16 мінералів кобальту, але промислове значення мають тільки два з них (містять до 1 % Sn).

Олово має три алотропні модифікації: "біле" олово ( $\beta$ -Sn) з тетрагональною решіткою, яке при температурах нижче 13,2 °С перетворюється на "сіре" олово ( $\alpha$ -Sn) з кубічною решіткою типу алмазу, при температурі 160 °С "сіре" олово перетворюється на  $\gamma$ -Sn з ромбічною структурою.

Густина олова – 729 кг/м<sup>3</sup>;  $t_{пл} = 232$  °С, модуль пружності – 54 ГПа, границя міцності при розтяганні – 10,0...40,0 МПа,  $\delta = 40$  %, питомий опір – 0,113 мкОм·м. Олово – м'який і пластичний метал, що прокатується в тонкі листи й фольгу (станіоль), яку використовують у паперових і слюдяних конденсаторах.

Сполуки олова застосовують для виготовлення глазурей та емалей (SnO<sub>2</sub>), скла (матового, рубінового, із провідною поверхнею), барвників (SnCl), сегнетоелектриків (BaSnO<sub>3</sub>), оловоорганічних сполук типу SnR<sub>4</sub> (R – вуглеводневий радикал) для сільського господарства (інсектициди) і хімічної промисловості (каталізatori).

Крім того, на основі "сірого" олова  $\alpha$ -Sn виготовляють напівпровідники, "запам'ятовувальні" сплави (сплав Sn і Cu), дзеркала телескопів (сплав 25 % Sn і 75 % Cu) і т.д.

*Цинк.* Перші письмові відомості про цинк належать до V ст. до н.е. Латинська назва "zincum" переводиться як "білий наліт".

Вміст цинку в земній корі –  $2,0 \cdot 10^{-2}$  %. Чисто цинкових руд у природі не існує. Сполуки цинку (1...1,5 % Zn) входять до складу поліметалевих руд. Є кілька мінералів, у яких цинк міститься у вигляді різних сполук. Найпоширеніший мінерал цинку – сфалерит, або цинкова обманка (ZnS).

Цинк – світлий, ковкий метал, що легко прокочується в листи. Його густина – 7140 кг/м<sup>3</sup>, температура плавлення – 419 °С, модуль пружності – 99,2 ГПа, питомий опір – 0,0592 мкОм·м. Кристалізується в решітку Г12,  $\sigma_{\epsilon} = 150$  МПа, характеризується високою корозійною

стійкістю, тому близько 40 % світового виробництва цинку використовується для покриттів (цинкування). Покриття цинком дешевші й надійніші, ніж покриття хромом і нікелем. На світовому ринку лише залізо й свинець дешевші від цинку. Крім того, цинк активніший від заліза, тому він захищає його механічно й хімічно.

Цинк та його сплави застосовують для виготовлення друкарських, антифрикційних і мідних сплавів, фарб, гальванічних елементів, акумуляторів, конденсаторів, фотоелементів тощо.

Сполуки цинку мають застосування у виробництві такого:

– ZnO – цинкових білил, молочного скла, гуми (як наповнювач), медикаментів і т.д;

– ZnS – відбивних фарб космічних апаратів і для люмінесцентних покриттів, екранів телевізорів, осцилографів і трубок;

– ZnSO<sub>4</sub> – пластмас;

– ZnCl<sub>2</sub> – пергаменту й фібри, флюсу для паяння;

– ZnSe, ZnTe, ZnSn, ZnAs – напівпровідникових приладів.

*Кадмій* відкрив 1817 р. німецький хімік Ф. Штрмейєр, досліджуючи карбонат цинку (ZnCO<sub>3</sub>). Оскільки цинкові руди здавна називали "кадмея", то метал, отриманий із цих руд, назвали кадмієм.

Вміст кадмію в земній корі –  $1,3 \cdot 10^{-5}$  %. Існує здебільшого у вигляді домішок у поліметалевих рудах цинку, свинцю й міді, іноді – у вигляді самостійних мінералів.

Кадмій має решітку Г12, його густина – 8650 кг/м<sup>3</sup>, температура плавлення – 321 °С, модуль пружності – 62,3 ГПа, границя міцності при розтяганні – 94,57 МПа,  $\delta = 44$  %, питомий опір  $\rho = 0,74$  мкОм·м.

Кадмій використовують для покриттів виробів зі сталі та інших сплавів (кадміювання), виготовлення друкарських, антифрикційних, легкоплавких, коштовних і мідних сплавів. В антифрикційних сплавах (до 18 % кадмію) кадмій сприяє зниженню коефіцієнта тертя (підшипники ковзання). Легкоплавкі сплави з вісмутом, оловом і свинцем використовуються як легкоплавкі припої (наприклад, сплав Вуда).

Сплав свинцю й олова з кадмієм (20 % Cd) застосовують для виготовлення друкарських кліше. Сплави кадмію із золотом і сріблом є коштовними й використовуються для виготовлення ювелірних виробів і контактів.

Крім того, кадмій та його сплави мають застосування у виробництві запобіжників (сплав кадмію, олова й свинцю), тепловізорів інфрачервоного випромінювання (на основі кадмію, ртуті й талію), елементів сонячних батарей (CdS), напівпровідникових приладів (CdS, CdSe), нікель-кадмієвих акумуляторів, фарб (CdS).

*Індій* відкрили 1863 р. німецькі вчені Ф. Рейх і Т. Ріхтер під час спектрального дослідження цинкової обманки (ZnS). Завдяки яскраво-

синьому кольору його спектральної лінії, схожому з кольором фарби "індіго", що поставляється з Індії, цей метал названо індієм.

Середній вміст індію в земній корі –  $1 \cdot 10^{-5}$  %. Найчастіше міститься в сульфідних поліметалевих рудах. Індій у вигляді самородка існує рідко, але мінералів, у яких він міститься, багато. Однак вміст у них індію не перевищує десятих часток відсотка. Промисловий індій одержують із відходів і проміжних продуктів виробництва цинку, свинцю, міді й олова.

Індій – важкий метал сріблясто-білого кольору. Має густину  $7300 \text{ кг/м}^3$ , температуру плавлення  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ , модуль пружності  $10,5 \text{ ГПа}$ , міцність на розрив  $2,25 \text{ МПа}$ , питомий опір  $\rho = 0,09 \text{ мкОм}\cdot\text{м}$ . Кристалізується в тетрагональну гранецентровану решітку з відношенням періодів  $c/a = 1,09$ .

Індій, його сплави й сполуки використовуються в підшипникових (підвищують їхні механічні властивості, змочуваність і корозійну стійкість) і легкоплавких сплавах (наприклад, сплав  $\text{In, Bi, Pb, Sn}$  і  $\text{Cd}$  застосовують у пристроях пожежної сигналізації), як припої у виробництві напівпровідникових приладів, для виготовлення напівпровідників ( $\text{InSb}$ ), тепловізорів і коерцинометрів ( $\text{InAs}$ ), сонячних батарей, транзисторів ( $\text{InS}$ ).

Крім того, індій застосовують як антикорозійне покриття (індіювання) у ядерній (регульовальні стрижні), ювелірній і зуболікарській техніці, скляній промисловості (оптичне скло, скло із провідниковою поверхнею, дзеркала з високою відбивною здатністю).

*Галій.* Існування й властивості галію 1870 р. пророчив Д. І. Менделєєв, назвавши його екаалюмінієм, а 1875 р. французький хімік Лекок Де Буабодран, досліджуючи цинкову обманку спектральним методом, відкрив галій. Назва походить від латинської назви Франції (Галлія).

Вміст галію в земній корі –  $1,5 \cdot 10^{-3}$  %. Як домішка міститься в мінералах алюмінію, заліза й цинку, а також у кам'яному вугіллі. Відомий тільки один власний мінерал галію – галіт  $\text{CuGa}_2$ .

Галій має орторомбічну структуру з утворенням атомних пар  $\text{Ga}_2$ , що пояснює збільшення густини (з  $5900$  до  $6090 \text{ кг/м}^3$ ) і зменшення питомого опору (з  $0,449$  до  $0,257 \text{ мкОм}\cdot\text{м}$ ) при його плавленні. Температура плавлення галію –  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ , границя міцності при розтяганні –  $19,6 \dots 37,24 \text{ МПа}$ .

Галій – сріблясто-білий м'який метал, зовні схожий на олово, має електричну й теплову анізотропію, при затвердінні розширюється, має великий температурний інтервал рідкого стану ( $30 \dots 2230 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Галій, його сплави й сполуки використовують для виготовлення термометрів з робочими температурами до  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ , легкоплавких



сплавів (наприклад, сплав індію й галію з  $t_{пл} = 16 \text{ }^\circ\text{C}$ ), германієвих і кремнієвих напівпровідників (акцепторна домішка), напівпровідникових приладів (діоди, транзистори, фотоелементи, дозиметри, лазери, сонячні батареї тощо) на основі групи  $A^{III}B^V$  (GaAs, GaSb), скла, що має високий коефіцієнт заломлення або є добре проникним для інфрачервоного випромінення, дзеркал з високою відбивною здатністю.

*Ртуть* відома з найдавніших часів. Вміст ртуті в земній корі –  $8,3 \cdot 10^{-6} \%$ . Відомо близько 30 мінералів, включаючи самородну ртуть і амальгами різних металів. Деякі з них є джерелом промислового видобутку ртуті. Кристалічна решітка ртуті – ромбоєдрична, температура кристалізації –  $-39 \text{ }^\circ\text{C}$ , густина –  $13500 \text{ кг/м}^3$ , питомий опір  $\rho = 0,958 \text{ мкОм}\cdot\text{м}$ .

Ртуть використовують у хімічній промисловості як каталізатори, у виробництві хімічних речовин та органічних сполук, у металургії для одержання металевих порошків, сплавів і чистих металів, в енергетиці (ртутно-парові турбіни й теплоносії ядерних реакторів), у лампах (люмінесцентних, денного освітлення, кварцових, газонаповнених), для виготовлення барометрів, манометрів, термометрів, затворів, переривників і т.д., у насосах вакуумної техніки, у ртутних випрямлячах і реле, у виробництві фарб (Hg) і люмінофорів (Hg).

*Сурма* відома з глибокої давнини (за три тисячі років до н. е.). Вміст в земній корі –  $5 \cdot 10^{-5} \%$ , у метеоритах –  $1 \cdot 10^{-5} \%$ . Відомо понад 100 мінералів, до складу яких входить сурма. У сурм'яному блиску  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  міститься близько 70 % сурми.

Російська назва "сурма" походить від турецького "сюрме", що перекладається як "натирання" або "чорніння брів". Відомо такі модифікації сурми: кристалічна (сіра) і три аморфні (жовті, чорні й вибухова).

*Сурма* – сріблясто-сірий крихкий метал з великою відбивною здатністю. Густина сурми –  $6690 \text{ кг/м}^3$ , температура плавлення –  $630,5 \text{ }^\circ\text{C}$ , питомий електричний опір –  $0,4 \text{ мкОм}\cdot\text{м}$ , границя міцності при розтяганні –  $9,8 \text{ МПа}$ , модуль пружності –  $5,8 \text{ ГПа}$ . На цей час існує близько 200 сплавів сурми. Сурму та її сплави застосовують у виробництві припоїв, друкарських та антифрикційних сплавів, кабельних покриттів, решіток акумуляторів й т.д.

Сполуки сурми використовують у виробництві оптичних стекел і кераміки, в органічному синтезі й виробництві пластмас, у фармацевтичній, текстильній, лакофарбовій, сірниковій і гумовій (як вулканізатор) промисловості, для створення датчиків, в обчислювальних машинах, мікросхемах, сонячних батареях і т.д. ( $A \ell \text{ Sb}$ , GaSb, InSb).

*Вісмут.* Відомий з XV ст., але вважався різновидом олова, свинцю або сурми. Самостійним елементом став 1739 р. Вміст у земній корі –  $2 \cdot 10^{-5}$  %. Відомо близько 70 мінералів, до складу яких входить вісмут.

Вісмут – сріблясто-білий блискучий метал з рожевим відтінком. Кристалізується в ромбоєдричну решітку. Густина вісмуту становить  $9800 \text{ кг/м}^3$ , температура плавлення –  $271,3 \text{ }^\circ\text{C}$ , питомий електричний опір  $\rho = 1,16 \text{ мкОм}\cdot\text{м}$ , модуль пружності –  $34,1 \text{ ГПа}$ , границя міцності при розтяганні –  $18,6 \text{ ГПа}$ .

Основні споживачі вісмуту – металургійна, фармацевтична, хімічна й скляна промисловість, ядерна й ракетна техніка, електроніка. Вісмут входить до складу легкоплавких сплавів: сплав Вуда (25 % Pb, 12,5 % Sn, 12,5 % Cd, 50 % Bi) має температуру плавлення  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ; сплав Ньютона (31 % Pb, 19 % Sn, 50 % Bi) –  $95 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ці сплави використовуються як припої й у сигнальних пристроях.

Зі сплаву марганцю і вісмуту виготовляють потужні постійні магніти, вісмуту й сурми – підсилювачі й вимикачі. Вісмут є донорною домішкою для германію; плівка з вісмутового скла має високі магнітні й надпровідникові властивості. З вісмуту також виготовляють магнетоомічні датчики (опір змінюється під дією поля). Сполуки вісмуту використовують у виробництві емалей, фарфору, скла, сонячних батарей і термоелектричних холодильників (BiSe, BiTe, BiSb), напівпровідників (AgBiS<sub>2</sub>, BiAgCs), надпровідників (CaBi<sub>3</sub>, SrBi<sub>3</sub>, PdBi тощо).

*Талій* відкрив 1861 р. англієць У. Крукс за допомогою спектрального методу. У перекладі з грецької слово "таллос" означає "молода зелена гілка". Вміст талію в земній корі –  $3 \cdot 10^{-4}$  %. Власні мінерали талію рідко зустрічаються й не мають практичного значення. Сировиною для одержання талію є відходи й напівпродукти свинцево-цинкового, мідноплавильного й сірчаноокислого виробництва, що містять від сотих до десятих часток відсотка талію.

Талій – сріблясто-білий м'який метал із блакитним відтінком. Відомо три кристалічні модифікації талію:  $\alpha\text{-Tl}$  з гексагональною щільно упакованою решіткою,  $\beta\text{-Tl}$  і  $\gamma\text{-Tl}$  із гранецентрованою кубічною решіткою. Густина талію –  $11850 \text{ кг/м}^3$ , температура плавлення –  $303 \text{ }^\circ\text{C}$ , питомий опір –  $0,18 \text{ мкОм}\cdot\text{м}$ , модуль пружності –  $8 \text{ ГПа}$ , границя міцності при розриві –  $8,82 \text{ МПа}$ . За фізико-механічними властивостями талій близький до свинцю, а за хімічними – до лужних металів.

Талій застосовується у напівпровідникових приладах як легуюча домішка, у сцинтиляційних лічильниках частинок (активатор світіння), газорозрядних (пари талію), люмінесцентних і флюоресцентних лампах.

Сполуки талію використовують для виготовлення тепловізорів (оксисульфід талію), лінз і призм оптичних приладів (монокристали  $TlBr$ ,  $TlI$ ), спеціальних стекл (карбонат талію).

Для виготовлення низькотемпературних термометрів застосовують сплав ртуті та 8,3 %  $Tl$ , для нерозчинних анодів – сплав 3,5 %  $Tl$ , 96,49 %  $Pb$ , інше –  $Ca$  і  $Fe$ , для підшипників – сплав 8 %  $Tl$ , 72 %  $Pb$ , 15 %  $Sb$  і 5 %  $Sn$ .

*Припої* – матеріали, що утворюють сполучний прошарок між виробами, що з'єднуються в процесі паяння. Як припої застосовують метали, сплави й окиси. Розроблено понад тисячу металевих припоїв з температурою плавлення від кімнатної до 3000 °С. Їх випускають у вигляді прутків, дротів, листів, смуг, спіралей і т.д.

Усі припої поділяються на м'які ( $t_{пл}$  до 400 °С) і тверді ( $t_{пл} = 500...1500$  °С). З м'яких припоїв найширшого застосування набули сплави олова й свинцю (припої ПОС), що містять від 10 до 90 % олова (чим більше олова, тим нижче  $t_{пл}$ ). Для додання припоєм спеціальних властивостей їх легують. Так, сурма сприяє підвищенню міцності припою (припої ПОССу), кадмій – провідності (припої ПОСК). До м'яких припоїв також належать олов'яно-цинкові (припої ПОЦ).

Як тверді припої використовуються срібні (ПСр – сплав міді, срібла й цинку) і мідно-цинкові (припої ПМЦ) припої.

## 2.6. Провідникові матеріали високого опору

Провідникові матеріали високого опору необхідні для поглинання електричної енергії й перетворення її на тепло й використовуються для виготовлення різних резисторів, нагрівальних елементів і термопар.

Основні вимоги до цієї групи матеріалів: високі значення питомого опору ( $\rho$  не менше 0,3 мкОм·м) і стабільність властивостей у часі; малі значення термоЕРС  $E_T$  у парі з міддю й температурного коефіцієнта  $\alpha_p$ ; достатня пластичність і механічна міцність; здатність працювати при температурах порядку 1000 °С.

За призначенням ці матеріали можна поділити на резистивні, теплостійкі й матеріали для термопар.

*Резистивні матеріали* випускаються у вигляді дроту, профілів, прутків, стрічок, фольги й використовуються для виготовлення реостатів, дровових і плівкових резисторів.

Як високоомні провідники застосовуються здебільшого сплави, що мають значно zdeформовані кристалічні решітки (тверді розчини), і матеріали на основі сполук металів (оксидів, силіцидів, карбідів), що характеризуються малими температурними коефіцієнтами  $\alpha_p$ .

Найпоширенішими сплавами на основі міді й нікелю є манганін і константан.

*Манганін* (86 % Cu, 12 % Mn і 2% Ni) має  $\rho = 0,42 \dots 0,48$  мкОм·м і термоЕРС відносно міді, яка дорівнює  $1,0 \dots 2,0$  мкВ/°С. Манганін випускають у вигляді м'якого (ПММ) і твердого (ПМТ) дроту, стрічок, мікропроводів у скляній ізоляції і використовують у зразкових опорах магазинів опорів, мостів і шунтів електровимірювальних приладів.

Манганін, що містить до 60...70 % марганцю, називають *радіоманганіном*. Він відрізняється від звичайного більшим (у 3–5 разів) опором і коефіцієнтом  $\alpha_p$ , близьким до нуля, і використовується для виготовлення елементів компенсуючих і стабілізуючих кіл.

Манганіни при підвищених температурах експлуатації поступово окиснюються та їхній контактний опір змінюється. Тому для точних потенціометрів автопілотів, обчислювальних машин і навігаційного устаткування застосовують манганіни з домішками срібла до 10 %.

*Константан* (60 % Cu, 40 % Ni) має  $\rho = 0,42 \dots 0,52$  мкОм·м, термоЕРС у парі з міддю  $E_T = 40$  мкВ/°С. Найменування цього сплаву від слова "constans" підкреслює незмінність його опору при температурах близько  $\pm 100$  °С. Випускають константан у вигляді дроту, функцію межвиткової ізоляції якого виконує тонка плівка окису (оксидна ізоляція).

Константан має високий коефіцієнт тензочутливості

$$d = \frac{\Delta R / R}{\Delta \ell / \ell}, \quad (2.15)$$

де  $R$  і  $\ell$  – початкові значення опору й довжини зразка, а  $\Delta R$  і  $\Delta \ell$  – їх абсолютна зміна. Тому константан – один з основних матеріалів для виготовлення тензорезисторів, реостатів, потенціометрів, літакових нагрівальних пристроїв: антиобліднювачів, обігрівачів приладів, акумуляторів, костюмів для екіпажу; термопар мідь – константан і залізо – константан для вимірювання температур до  $800 \dots 1000$  °С.

Більш дешевими мідно-нікелевими резистивними сплавами є нікелін (68,5 % Cu, 30 % Ni, 1,5 % Mn) і нейзильбер (65 % Cu, 15 % Ni, 20 % Zn), які використовуються у виробництві пускових і регулювальних реостатів, дровових резисторів.

Для виготовлення прецизійних малогабаритних резисторів і потенціометрів застосовують сплави на основі благородних металів, наприклад сплави ПлН-8 (Pt + 8 % Ni), ПлВ-5 (Pt + 5 % W), ПдСр-40 (Pd + 40 % Ag) і т.д.

*Плівкові резистивні матеріали* використовують для виготовлення постійних і змінних резисторів у плівковому виконанні. Плівку матеріалу наносять на підложку термічним вакуумним випарюванням

або розпиленням резистивного матеріалу, бомбардуванням іонами інертного газу.

Як початкові матеріали використовуються хром, тантал і його нітрид, реній, ніхром, сплави, що містять кремній, оксиди металів, кермети, композити й вуглецеві матеріали.

До резистивних сплавів, що містять кремній, належать сплави марок РС на основі хрому, кремнію, нікелю або заліза й МЛТ, до складу яких входять кремній, залізо, хром, нікель, алюміній і вольфрам, а також металосиліцидні сполуки  $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{CrSi}_2$ , Si-Cr. Питомий опір матеріалів цієї групи становить 5...35 мкОм·м.

*Теплостійкі матеріали* застосовуються для виготовлення нагрівальних елементів (джерел тепла, що розігріваються струмом).

Основні вимоги до цих матеріалів стосуються величини опору й характеру їх взаємодії з навколишнім середовищем. Так, матеріали, призначені для роботи на повітрі, не повинні окиснюватися або, навпаки, мають утворювати міцні окиси, непроникні для повітря. Матеріали, призначені для роботи у вакуумі, повинні мати мінімальну випаровуваність.

Для роботи в повітряному середовищі як матеріали для нагрівачів використовують константан (до температури не більше 500 °С), ніхроми, фехралі, хромалі, тугоплавкі, благородні метали та їхні сплави, неметалеві матеріали (на основі  $\text{MoSi}_2$ , SiC,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та ін.).

*Ніхроми* (65...80 % Ni, 10...30 % Cr, до 1,5 % Si, до 3,5 % Al) характеризуються високою стійкістю до окиснювання на повітрі при високих температурах, що пояснюється утворенням захисного шару стійких окисів  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  і NiO. Ніхроми мають  $\rho = 0,83...1,45$  мкОм·м, їх випускають у вигляді стрічок і дроту різних діаметрів, у тому числі й мікронних.

Ніхроми застосовують для виготовлення резисторів і реостатів, нагрівальних елементів побутових приладів, промислових і лабораторних печей, що працюють на повітрі, у вакуумі та інших середовищах при робочих температурах до 1200 °С.

Більш дешевими сплавами є *фероніхроми* (містять до 8...23 % Fe), що мають підвищену технологічну пластичність. Область їх застосування аналогічна області застосування звичайних ніхромів.

Хромоалюмінієві сплави (фехралі й хромалі) набагато дешевші від ніхромів, однак менш технологічні, більш тверді й крихкі. Тому їх поставляють у вигляді дроту й стрічок з більшим, ніж у ніхромів, поперечним перерізом і використовують переважно для нагрівачів великої потужності й реостатів.

*Фехралі* (12...15 % Cr, 3,5...5 % Al, 1,0 % Si, до 0,7 % Mn, інше – Fe) мають питомий опір  $\rho = 1,18...1,34$  мкОм·м і допустиму робочу

температуру 700...900 °С.

*Хромалі* (21,5...28 % Cr, 4,5...5,8 % Al, 0,6 % Ni, 0,3...0,5 % Mn, 0,6...0,7 % Si, інше – Fe) мають  $\rho = 1,4...1,5$  мкОм·м і робочу температуру до 1000...1200 °С.

Для роботи при температурах більше 1200 °С зазначені матеріали не придатні, тому для нагрівачів використовують тугоплавкі й благородні метали або неметалеві матеріали. Нагрівачі із благородних металів (платини, сплавів платина – іридій, платина – родій) працюють до температур 1500...1600 °С. У зв'язку з дефіцитністю їх застосовують в особливих випадках – у високоточних печах, при роботі нагрівачів в агресивних середовищах і т.д. Тугоплавкі метали та їхні сплави використовуються для нагрівачів вакуумних систем, катодів електровакуумних приладів тощо.

*Матеріали для термопар.* Термопари виготовляють із чистих металів і сплавів. Наведемо характеристики й області застосування деяких з них:

1. Мідь – константан (ТМК) має  $E_T = 40$  мкВ/°С і температурний діапазон  $\Delta t = -271...275$  °С.

2. Залізо – константан (ТЗК) має  $E_T = 56$  мкВ/°С і діапазон робочих температур  $\Delta t = -271...1000$  °С.

3. Платина – платинородій (ТППР) має  $E_T = 6,4$  мкВ/°С і температурний діапазон  $\Delta t = -25...1600$  °С.

4. Вольфрам – реній (ТВР) має  $E_T = 14$  мкВ/°С з робочою температурою більше 2000 °С.

Для виготовлення термопар найчастіше застосовуються такі сплави: копель (56 % Cu, 44 % Ni), алюмель (95 % Ni, інше – Al, Si і Mg), хромель (90 % Ni і 10 % Cr).

Копель за хімічним складом і властивостями близький до константану, але поступається алюмелю й хромелю за жаростійкістю. Характеризується високою технологічною пластичністю (виготовляють у вигляді дроту).

Алюмель застосовують із 30-х років ХХ століття. Характеризується жаростійкістю ( $t_{пл} = 1450$  °С) і високою пластичністю, легко піддається куванню й волочінню, має магнітні властивості.

Хромель використовують із 20-х років ХХ століття. Він має високі механічні властивості й жаростійкість, але не має магнітних властивостей.

На основі цих сплавів виготовляють термопари:

1. Хромель – алюмель (ТХА) з  $E_T = 40$  мкВ/°С,  $\Delta t = -60...1200$  °С.

2. Хромель – копель (ТХК) з  $E_T = 70$  мкВ/°С і  $\Delta t = -60...800$  °С.

Крім того, їх застосовують для виготовлення компенсаційних проводів.

## 2.7. Неметалеві й композиційні провідники

Поряд з металами й сплавами як резистивні, контактні і струмопровідні елементи широко застосовуються різні композиційні матеріали, деякі окиси й провідні модифікації вуглецю, які мають вузькоспеціалізоване призначення.

### 2.7.1. Матеріали на основі провідних модифікацій вуглецю

Для виробництва електровугільних виробів використовують графіт, сажу, піролітичний вуглець (одержують піролізом пар вуглеводнів), різні види вугілля (кокс, антрацит). Як звязуюче використовуються резольні й кремнійорганічні смоли.

З матеріалів цієї групи виготовляють:

- ковзні контакти (щітки) електричних машин (графітові, вугільно-графітові й мідно-графітові);
- вугілля освітлювальних пристроїв (прожекторів, кінопроекторів, світлокопіювальних, спектральних пристроїв) і електропечей;
- вугільні регулювальні резистори, опір стичних вугільних поверхонь яких залежить від ступеня натискання (застосовуються для регулювання струму);
- вугільні контакти з мідно-графітових і срібно-графітових мас, просочених свинцево-олов'яними сплавами;
- мікрофонні порошки (антрацит) і мембрани (пресують суміш, що складається з 75 % коксу й 25 % кам'яновугільної смоли з подальшим відпалюванням) для мікрофонів і ларингофонів;
- вуглецеві й боровуглецеві постійні й змінні резистори шунтів, реле-регуляторів і ланцюгів запалювання;
- вугільні електроди гальванічних елементів;
- контакти рухомих струмознімальних пристроїв електровозів і тролейбусів.

### 2.7.2. Провідникові матеріали на основі окисів

Більшість чистих окисів металів у нормальних умовах є хорошими діелектриками. Однак у випадку неповного окиснення (порушення стехіометричного складу) або введення домішок провідність окисів різко підвищується, і їх можна застосовувати як контактні й резистивні шари. Найбільший практичний інтерес становлять тонкі плівки окисів  $\text{SnO}_2$  і  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Їх одержують одним із методів: термічним випаровуванням у вакуумі з подальшою конденсацією; окиснюванням плівок осадженого на підложку олова; катодним або іонно-плазмовим розпилен-

ням і т.д. Такі плівки мають високу міцність зчеплення й прозорість у видимій та інфрачервоній частинах спектра.

Особливості провідникових окисів обумовлюють їх застосування як провідних покриттів внутрішніх стінок скляних балонів електровакуумних приладів, електродів електролюмінесцентних конденсаторів і рідкокристалічних індикаторів, передавальних телевізійних трубок, перетворювачів і підсилювачів зображення тощо.

### 2.7.3. Композиційні провідникові матеріали

Композиційні провідникові матеріали являють собою механічну суміш провідного наповнювача з діелектричним зв'язуючим. Як компоненти провідної фази використовуються метали, графіт, сажа, оксиди й карбіди. Функції зв'язуючого виконують органічні й неорганічні діелектрики (бакелітова, глифталева, епоксидна, кремнійорганічна та інші смоли).

Композиційні провідникові матеріали застосовують для виготовлення резисторів – постійних і змінних, плівкових та об'ємних (наприклад, типу СП, СПО та КЛМ).

Друга група композиційних провідникових матеріалів – *контактоли*. Це струмопровідні клеї, фарби, покриття, емалі й т.д., як наповнювачі в яких використовуються порошки срібла, золота, паладію й нікелю.

Контактоли-клеї використовують для контактування металів, металізованих поверхонь, створення електричного й теплового контактів з напівпровідниковими матеріалами.

Електропровідні фарби, покриття й емалі застосовують для відведення поверхневих струмів витоку у вимірювальних приладах, екранування приміщень і приладів від перешкод, виконання струмопровідних комунікацій на діелектриках (наприклад, на паперових перфокартах запам'ятовувальних пристроїв), монтажу елементів схем різного застосування, нагрівальних елементів антиобліднювачів літаків і т.д.

До третьої групи композиційних провідників відносять *кермети* – металодіелектричні композиції з неорганічним зв'язуючим (керамікою). Істотна перевага керметів полягає в можливості керування їхнім питомим опором шляхом змінення кількості провідної фази.

Найбільшого поширення набули композиція, що складається з 70 % Cr і 30 % Si, для виготовлення тонкоплівкових резисторів і композиція скла з паладієм і сріблом для виробництва резисторів товстоплівкових мікросхем.



## 2.8. Надпровідники

При температурі, близькій до абсолютного нуля, спостерігається різке зменшення питомого опору багатьох матеріалів. Це явище називають *надпровідністю*, а температуру  $T_n$ , при якій це відбувається, – *критичною температурою переходу*.

Вперше надпровідність була виявлена 1911 р. у ртуті при температурі  $T_n = 4,2$  К голландським фізиком Х. Каммерлінг-Оннесом.

Визначено, що явище надпровідності виникає в тому випадку, коли електрони притягаються один до одного, що можливо в середовищі з позитивно зарядженими іонами, поле яких послабляють сили кулонівського відштовхування між електронами. Притягаються електрони тільки із протилежними спінами, утворюючи пари, що мають назву «куперівські». Ці спарені електрони не розсіюються на дефектах структури й домішках, теплові коливання вузлів решітки мізерно малі, що й визначає відсутність опору надпровідника.

Явище надпровідності оборотне й зникає, якщо надпровідник помістити в магнітне поле із критичним значенням напруженості поля  $H_{кр}$ . Залежно від поведження в магнітному полі розрізняють надпровідники першого (м'які) і другого (тверді) роду. Ці терміни пов'язані не з твердістю провідників, а з різним значенням  $H_{кр}$  (малим у "м'яких" і великим у "твердих").

Надпровідники першого роду характеризуються різким переходом у надпровідний стан при одному значенні  $H_{кр}$ . Надпровідники другого роду переходять із одного стану в інший поступово й характеризуються нижньою  $H_{кр1}$  і верхньою  $H_{кр2}$  критичною напруженістю поля.

Надпровідність мають 26 металів, з яких тільки ніобій, ванадій, технецій – надпровідники другого роду. Ще 13 елементів мають надпровідні властивості при високих температурах (серед них елементарні напівпровідники). Не мають надпровідності мідь, золото, срібло.

Крім чистих металів надпровідність мають багато інтерметалідних сполук і сплави. Загальна кількість найменувань відомих нині надпровідників становить близько 2000.

Однак вони мають дуже низькі температури переходу  $T_n$ , що обумовлює необхідність охолодження рідким гелієм (температура зжиження гелію – 4,2 К), що досить складно й дорого, тому надпровідники із температурою надпровідності  $T_n$ , вищою від температури скраплення водню 20,4 К або від температури скраплення азоту 77,4 К, – досить перспективні.

Найвищі критичні параметри мають сплави й сполуки ніобію ( $Nb_3Sn$ ,  $Nb_3Ga$ ,  $Nb_3Ge$ ) з температурами переходу 18,3...24,3 К.

Одне з основних призначень надпровідників – одержання надсильних магнітних полів. Надпровідні соленоїди дозволяють отримувати поля з напруженістю понад  $10^7$  А/м у синхрофазотронах та інших прискорювачах, реакторах термоядерного синтезу, магнітодинамічних перетворювачах теплової енергії на електричну.

Широкого розвитку набули розробки електричних машин з надпровідниковими обмотками збудження, що сприяє зменшенню в 5–7 разів їхньої маси й габаритів. Економічно обґрунтованим є створення надпровідних трансформаторів, ліній електропередач, котушок, резонаторів високої добротності.

Порушення надпровідності магнітним полем використовується в конструкції кріотронних осередків обчислювальних машин та інших схем пам'яті й перемикачів.

Перспективним є застосування надпровідників у вимірювальній техніці для створення високочутливих болометрів, магнітометрів, індикаторів надмалих струмів і напруг.

### 3. МАГНІТНІ МАТЕРІАЛИ

#### 3.1. Намагнічування матеріалів

Магнітними називають матеріали, що взаємодіють із зовнішнім магнітним полем і мають певні магнітні властивості, які загалом залежать від таких фізичних явищ: руху електронів навколо ядра (створюється орбітальний магнітний момент); обертання електронів навколо власної осі (створюється спіновий магнітний момент); будови електронних оболонок атома; електростатичної взаємодії електронних оболонок сусідніх атомів і некомпенсованих спінів; енергетичних співвідношень у речовині, пов'язаних зі створенням замкнених макроскопічних областей (доменів).

Електронна оболонка атома та його ядро мають власні магнітні моменти. Магнітний момент усієї електронної оболонки атома одержують векторним підсумовуванням спінових та орбітальних моментів електронів оболонки. Він приблизно в тисячу разів більший за момент атомного ядра й, отже, визначає магнітні властивості атома й речовини в цілому.

Вид речовини та її властивості насамперед визначаються частковою або повною компенсацією спінових та орбітальних магнітних моментів електронів. Залежно від виду компенсації розрізняють такі класи матеріалів: діамагнетики, парамагнетики, феромагнетики, антиферомагнетики й феримагнетики (некомпенсовані антиферомагнетики).

*Діамагнетики* – матеріали з повною компенсацією магнітних моментів. У *парамагнетиків* магнітні моменти частинок є невпорядкова-

ними за відсутності зовнішнього магнітного поля. *Антиферромагнетики* – речовини, у яких спонтанно виникає антипаралельна орієнтація магнітних моментів. *Ферромагнетики* характеризуються магнітною впорядкованістю, що виявляється в існуванні макроскопічних областей (доменів) з паралельно орієнтованими магнітними моментами. Магнітні моменти *ферромагнетиків* розташовані антипаралельно, але через відмінність їхніх величин домени є намагніченими.

*Домен* – область мимовільного (спонтанного) намагнічування з паралельною орієнтацією магнітних моментів електронів. Лінійні розміри доменів – від тисячних до десятих часток міліметра, а сумарний магнітний момент у  $10^{15}$  разів більший від магнітного моменту атома. Домени розділені між собою межами, що мають розміри в кілька сотень міжатомних відстаней. На кожній такій межі відбувається поступове змінення орієнтації магнітних моментів від одного домена до іншого.

Магнітні властивості матеріалів визначаються такими характеристиками: магнітною анізотропією, магнітострикцією, намагнічуваністю, магнітною проникністю, втратами й т.д.

Монокристали ферромагнетиків характеризуються магнітною анізотропією й мають осі легкого й важкого намагнічування, кількість яких визначається симетрією кристалічних решіток. Наприклад, залізо із решіткою K8 має шість напрямків легкого намагнічування – напрямки ребер куба, нікель із решіткою K12 – вісім напрямків, що збігаються із просторовими діагоналями куба, а кобальт з гексагональною структурою – усього два напрямки легкого намагнічування вздовж осей призми, які є антипаралельними.

Визначено, що змінення магнітного стану зразка супроводжується зміненням його лінійних розмірів. Такі зміни називають *магнітострикцією*. Розрізняють лінійну й об'ємну магнітострикцію: лінійна оцінюється коефіцієнтом відносної деформації (коефіцієнтом магнітострикції) зразка в напрямку магнітного поля  $\lambda_\ell = \frac{\Delta \ell}{\ell}$ ; об'ємна – відносною зміною об'єму зразка при намагнічуванні  $\lambda_v = \pm \Delta V/V$ . Магнітострикція може бути як додатною, так і від'ємною. Наприклад, для заліза величина  $\lambda_\ell$  є додатною в слабких полях і від'ємною в сильних.

*Намагніченістю*  $M$ , А/м, називають величину магнітного моменту одиниці об'єму матеріалу, зв'язану з напруженістю магнітного поля  $H$  співвідношенням

$$M = \chi H, \quad (3.1)$$

де  $\chi$  – магнітна сприйнятливість.

Магнітна сприйнятливість (безрозмірна величина) характеризує здатність речовини змінювати свій магнітний момент під дією зовнішнього магнітного поля й чисельно дорівнює намагніченості при одиничній напруженості поля.

З урахуванням намагніченості  $M$  магнітну індукцію  $B$  можна визначити за формулою

$$B = \mu_0(H + M) = \mu_0 H(1 + \chi) = \mu_0 \mu H, \quad (3.2)$$

де  $\mu_0 = 1,257 \cdot 10^{-6}$  Гн/м – магнітна стала;  $\mu_a = \mu_0 \mu$  – абсолютна магнітна проникність, Гн/м;  $\mu$  – відносна магнітна проникність.

З виразу (3.2) випливає, що  $\mu = 1 + \chi$ .

### 3.1.1. Крива намагнічування матеріалів

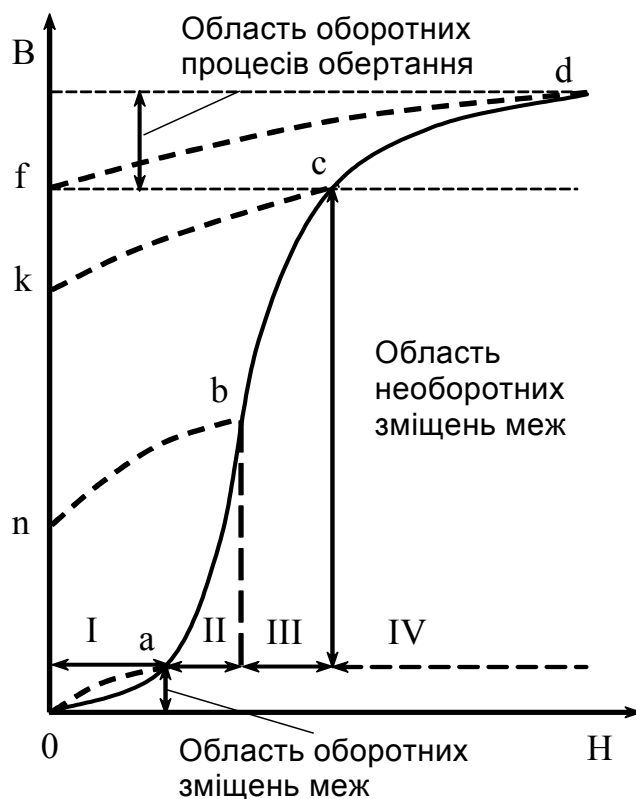


Рис. 3.1. Залежність магнітної індукції  $B$  від напруженості зовнішнього магнітного поля  $H$

Залежність магнітної індукції  $B$  від напруженості зовнішнього магнітного поля  $H$  називають кривою намагнічування (рис. 3.1).

Збільшення індукції  $B$  під дією зовнішнього поля обумовлене двома основними процесами: зміщенням меж і поворотом магнітних моментів доменів. Початковому відрізку кривої (область 1) відповідає оборотне зміщення меж доменів. При цьому збільшується об'єм тих доменів, магнітні моменти яких утворюють найменший кут з напрямком зовнішнього поля, і, навпаки, зменшується при несприятливій орієнтації вектора спонтанної намагніченості. Після зняття зовнішнього поля доменні

межі повертаються в початкове положення, і залишкового намагнічування не виникає (штрихова лінія  $a0$ ).

В області сильніших полів (область II) зміщення меж доменів має необоротний стрибкоподібний характер (ефект Баркгаузена) і супроводжується залишковим намагнічуванням після зняття поля (відрізок  $0n$ ).

При подальшому збільшенні напруженості магнітного поля зростає роль другого механізму намагнічування – механізму обертання, при якому магнітні моменти доменів поступово повертаються в напрямку поля (область III). Цей процес також необоротний, тобто при розмагнічуванні він супроводжується залишковим намагнічуванням (відрізок  $Ok$ ) і явищем гістерезису.

Коли всі магнітні моменти доменів зорієнтовані (повернуться з напрямку вздовж осі легкого намагнічування в напрямку, паралельний до поля), відбувається насичення намагнічування (область IV). Незначне збільшення індукції  $B$  на цьому відрізку обумовлене збільшенням намагніченості самого монодомена внаслідок силових ліній поля, що намагнічує (парапроцес). Процес є оборотним (штрихова лінія  $df$ ), тому що після зняття поля вектор намагніченості повертається в напрямку легкого намагнічування.

Основні стадії процесу намагнічування показано на рис. 3.2.

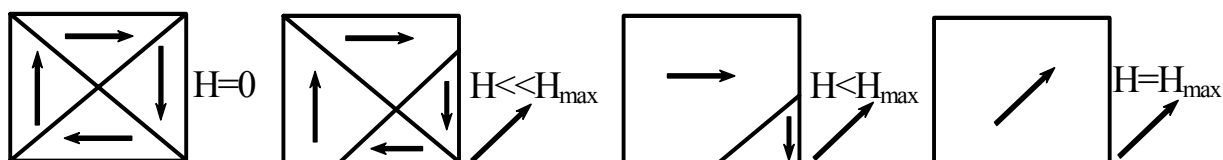


Рис. 3.2. Схема орієнтації магнітних моментів доменів при намагнічуванні

Магнітний стан речовини можна описати як залежністю  $M = f_1(H)$ , так і  $B = f_2(H)$ , тому при їх визначенні можливі різні позначення залишкової індукції ( $B_{re}$  і  $\mu_0 M_r$ ) і коерцитивної сили ( $H_{Cv}$  і  $H_{Cm}$ ) для першої й другої залежностей.

### 3.1.2. Магнітний гістерезис

Необоротні процеси намагнічування матеріалу (див. рис. 3.1, області II, III) пояснюють існуюче відставання змінення індукції  $B$  від напруженості магнітного поля  $H$  при циклічному перемагнічуванні матеріалу. Це відставання називають *гістерезисом*.

При намагнічуванні матеріалу до індукції насичення  $B_S$  і подальшому знятті зовнішнього магнітного поля магнітна індукція не набуває колишніх значень, тому що вона зменшується не за кривою намагнічування, а повільніше, і при напруженості  $H = 0$  набуває значення, що називається *залишковою індукцією*, яка знімається полем протилежного знака, – *коерцитивною (затримуючою) силою*  $H_C$ . Задаючи різні амплітуди напруженості магнітного поля, одержують серію петель гістерезису (рис. 3.3). Петлю гістерезису, що відповідає індукції насичення  $B_S$ , називають *граничною*.

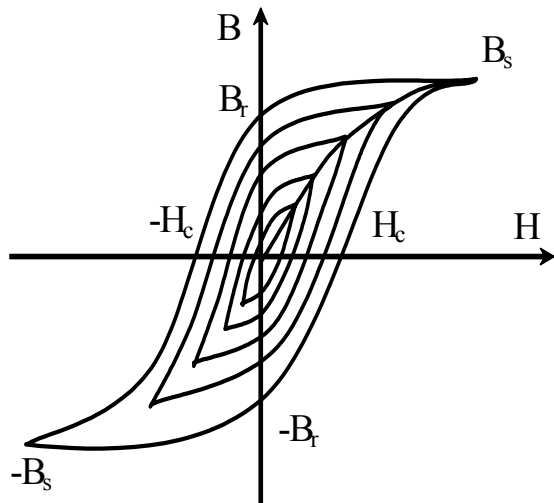


Рис. 3.3. Петлі циклічного перемагнічування феромагнетика

Сукупність вершин петель гістерезису утворює *основу криву намагнічування*, яка з'єднує початок координат із точкою, що відповідає  $B_s$ . Гранична петля гістерезису визначає основні магнітні параметри матеріалу: індукцію насичення  $B_s$ , залишкову індукцію  $B_r$  і коерцитивну силу  $H_c$ . Крім того, значення  $H_c$  є умовним критерієм для поділу феромагнетиків і феримагнетиків на магнітом'які ( $H_c < 1000 \text{ A/m}$ ) й магнітотверді ( $H_c \geq 1000 \text{ A/m}$ ) (див. підрозд. 3.3 і 3.4).

### 3.1.3. Магнітні втрати

Процес перемагнічування магнітних матеріалів змінним магнітним полем супроводжується перетворенням частини енергії магнітного поля на теплоту, що зовні проявляється в нагріванні магнітного матеріалу. Цю енергію за одиницю часу називають *магнітними втратами*, що характеризуються питомими втратами енергії одиниці об'єму матеріалу або тангенсом кута магнітних втрат  $\text{tg } \delta_m$ .

За механізмом виникнення розрізняють три основні види втрат: на перемагнічування (гістерезис), вихрові струми й магнітну в'язкість (магнітну післядію).

*Втрати на перемагнічування* пов'язані з явищем магнітного гістерезису й необоротними зміщеннями меж доменів. Площа петлі гістерезису пропорційна втратам одиниці об'єму магнітного матеріалу за один цикл перемагнічування. Потужність, Дж, обумовлена втратами на гістерезис, визначають за емпіричною формулою

$$P_r = \eta B_s^n f V, \quad (3.3)$$

де  $\eta$  – коефіцієнт, що залежить від властивостей матеріалу;  $n$  – показник степеня, що набуває значень від 1,6 до 2,0 залежно від  $B_s$ ;  $f$  – частота, Гц;  $V$  – об'єм зразка,  $\text{м}^3$ .

*Втрати на вихрові струми* спостерігаються при перемагнічуванні матеріалу змінним полем. Зазначені струми наводяться (індукуються) у магнітному матеріалі змінним полем (ЕРС самоіндукції). Емпірична формула для визначення втрат на вихрові струми, Дж, має вигляд

$$P_{B.CTP} = \xi f^2 B_s^2 V, \quad (3.4)$$

де  $\xi$  – коефіцієнт, що залежить від питомої провідності й геометрії зразка магнітного матеріалу.

З метою зменшення  $P_{B.CTP}$  необхідно використовувати матеріали з підвищеним питомим опором або збирати осердя магнітопроводів з тонких листів, ізольованих один від одного шаром лаку або паперу.

*Втрати на післядію* спричиняються явищем відставання змінення  $B$  від змінення напруженості  $H$ . Визначено, що після зняття зовнішнього магнітного поля зниження намагніченості відбувається не миттєво, а протягом деякого проміжку часу (від часток мілісекунди до декількох хвилин). Це пояснюється тим, що матеріал при розмагнічуванні трохи відновлює свою намагніченість, що потребує затрат енергії для її усунення.

Величину цих втрат, Дж, знаходять як різницю між повними втратами й сумою втрат на гістерезис і вихрові струми:

$$P_{ПИСЛ} = P - (P_{Г} + P_{B.CTP}). \quad (3.5)$$

Фізичну суть цього механізму втрат ще недостатньо вивчено, на його вплив на нагрівання матеріалу в деяких випадках можна не зважати. Однак ці втрати враховуються при роботі в слабких полях, полях підвищених частот і при імпульсному режимі роботи.

У багатьох випадках при роботі у високочастотних полях з невисокою напруженістю розсіювання потужності в магнітному матеріалі оцінюють тангенсом кута втрат. Кут втрат доповнює до  $90^\circ$  кут зсуву фаз між струмом й напругою котушки індуктивності з осердям із магнітного матеріалу. У цьому випадку активну потужність втрат, Дж, можна визначити за формулою

$$P_A = I^2 \omega L \operatorname{tg} \delta_M, \quad (3.6)$$

де  $I$  – сила струму в котушці, А;  $\omega = 2\pi f$ , Гц;  $L$  – індуктивність, Гн.

### 3.2. Класифікація магнітних матеріалів

Відповідно до стандарту магнітні матеріали поділяють на три групи: магнітом'які, магнітотверді й матеріали спеціального призначення, що мають специфічні властивості.

Терміни "магнітом'який" і "магнітотвердий" відповідають не механічним, а магнітним властивостям матеріалу. Так, існують механічно м'які магнітотверді матеріали й тверді магнітом'які.

Магнітом'які матеріали мають здатність швидко перемагнічуватися навіть у слабких полях (висока магнітна проникність), характеризуються вузькою петлею гістерезису з малою коерцитивною силою  $H_C$  і малими втратами на перемагнічування. Призначені для роботи в змінних полях як магнітопроводи (у динамічному режимі).

Магнітотверді матеріали мають більшу коерцитивну силу й більшу питому енергію в робочому зазорі, широкую петлю гістерезису, значні втрати. Вони важко намагнічуються, але здатні протягом тривалого часу зберігати надану їм енергію. Тому використовуються здебільшого для виготовлення постійних магнітів (у статичному режимі).

Намагнічування матеріалів обох груп відбувається аналогічно, але процеси зміщення меж доменів і обертання їхніх магнітних моментів кількісно та якісно відрізняються один від одного. У магнітом'яких матеріалах намагнічування відбувається зазвичай в режимі зміщення меж доменів, а в магнітотвердих – унаслідок обертання їхніх магнітних моментів. Форма петлі гістерезису, індукція насичення  $B_S$  і залишкова індукція  $B_r$  у них приблизно однакові, але значення коерцитивної сили  $H_C$  можуть істотно різнитися (до  $2 \cdot 10^6$  разів).

До *матеріалів спеціального призначення* належать матеріали, які за своїми властивостями відповідають матеріалам першої й другої груп, але мають додаткові властивості, не характерні для них.

За хімічною природою всі магнітні матеріали поділяють на металеві й неметалеві, металеві – на порошкові й монолітні (литі), неметалеві (ферити) – на прості й складні залежно від кількості окисів металів.

Магнітні матеріали можна класифікувати також і за їхньою кристалічною структурою. Так, розрізняють ферити з кубічною, гексагональною й гранатоподібною структурою.

### 3.3. Магнітом'які матеріали

Основна область застосування магнітом'яких матеріалів – виготовлення магнітопроводів трансформаторів, дроселів, реле, осердь котушок індуктивності й т.д. До магнітом'яких матеріалів ставляться такі вимоги: великі значення магнітних проникностей  $\mu_H$  і  $\mu_{max}$  (для зменшення струмів холостого ходу), велика індукція насичення  $B_S$  (для забезпечення проходження максимальних магнітних потоків по малогабаритних магнітопроводах), низький рівень магнітних втрат (для підвищення робочих температур виробів).

Оскільки металеві магнітом'які матеріали використовують здебільшого у вигляді листів і стрічок, то вони повинні мати високу пластичність й поверхню високої якості (відсутність іржі, окалини, нерівностей тощо), що дозволяє підвищити коефіцієнт заповнення магнітних виробів, а отже, і зменшити їхні габарити.

За величиною питомого опору магнітом'які матеріали поділяють на матеріали для звукових (низьковуглецеві сталі, електротехнічні сталі, низькокоерцитивні сплави) і високих (ферити й



магнітодіелектрики) частот. Існує також класифікація на основі типових властивостей або особливостей їх застосування, наприклад: матеріали з високим значенням  $B_S$  (низьковуглецеві й електротехнічні сталі), сплави з високою початковою проникністю  $\mu_H$  і т.д. Існує особлива група магнітом'яких матеріалів, до якої належать перспективні матеріали, наприклад аморфні, магнітні напівпровідники й т.д.

### 3.3.1. Низьковуглецеві сталі

До низьковуглецевих сталей належать деякі різновиди заліза й сталей із вмістом вуглецю до 0,1 %, а саме: технічно чисте (армкозалізо), карбонільне й електролітичне залізо тощо.

*Технічно чисте залізо* (99,9 % Fe, 0,04 % C) використовується з 20-х років ХХ століття. Це дешевий і технологічний матеріал, що має високі магнітні властивості в постійних полях ( $\mu_{max} = 3500...4500$ ,  $H_C = 50...100$  А/м). Одержують його рафінуванням чавуну в конверторах, мартенівських та електричних печах.

Деталі з технічно чистого заліза піддають відпалюванню при температурах 910...950 °С у захисному середовищі з метою додаткового очищення від домішок і формування грубозернистої структури. Технічно чисте залізо використовують для виготовлення магнітопроводів, що працюють у постійних полях, та одержання різних магнітних сплавів.

Особливо чисте залізо, що містить не більше 0,05 % домішок, одержують шляхом електролізу його сполук (електролітичне залізо), відновленням заліза з його окисів (відновлене залізо) і термічним розкладанням пентакарбонілу заліза  $Fe(CO)_5$  (карбонільне залізо).

Електролітичне залізо після переплавлення у вакуумі й відпалу містить 0,01 % С і має  $H_C = 7,2$  А/м, а  $\mu_{max} = 15000$ . Через високу вартість його застосування обмежене.

Карбонільне залізо після відпалу у водні містить близько 0,01 % С і має  $H_C = 6,4$  А/м,  $\mu_H = 2000$ . Використовується для виготовлення осердь котушок і магнітодіелектриків (магнітна фаза).

### 3.3.2. Електротехнічні сталі

Низький електричний опір низьковуглецевих сталей утруднює їх застосування в змінних полях, тому що при цьому знижується магнітна проникність і виникають великі втрати на вихрові струми. Тому з 90-х років ХІХ століття почали використовувати залізокремнієві сплави, що отримали назву електротехнічних сталей.

Розчиняючись у залізі, кремній сильно спотворює його решітку й

більш ніж у сім разів підвищує електричний опір. При цьому знижуються магнітна анізотропія й магніострикція, підвищується стабільність магнітних властивостей сталі. Оскільки кремній є немагнітним компонентом, спостерігається зменшення індукції насичення  $B_s$  (близько 0,048 Тл на 1% кремнію), знижується температура Кюрі  $t_\theta$ , погіршуються механічні властивості сталі, і сталь стає крихкою, ламкою й непридатною до штампування й прокатування. Визначено, що зі збільшенням вмісту кремнію збільшується питомий опір сталі, тому оптимальний вміст кремнію не повинен перевищувати 4,8 %.

Електротехнічні сталі у вигляді листів і стрічок виготовляють гарячею або холодною прокаткою. За магнітними властивостями, якістю обробки й геометричною точністю листа холоднокатані сталі перевершують гарячекатані й поступово витісняють їх.

Однак холоднокатані сталі є анізотропними, тому що напрямок легкого намагнічування в них відповідає напрямку витяжки листа. Крім того, холодна прокатка спотворює кристалічну решітку (процеси дроблення, зсуву й повороту зерен) і спричиняє текстурування сталі, створюючи в ній залишкові напруження й збільшуючи коерцитивну силу.

Відпал холоднокатаної сталі при 1100...1500 °С знімає внутрішні напруження, сприяє росту зерен, більшість із яких розташовуються ребром уздовж листа (реброва текстура). Сталь із ребровою текстурою в 1,5 раза дорожча від гарячекатаної, але її втрати у два рази нижчі. За кордоном такі сталі називають гейперсилами, або гірермами. Гарячекатана сталь дешевше холоднокатаної й має однакові властивості в різних напрямках, тобто є ізотропною.

Випускається понад 35 марок кременистих електротехнічних сталей. Існують стара й нова системи їх маркування. У старому маркуванні (наприклад, сталь E1300A) буква E означає, що сталь електротехнічна; перша цифра (від 1 до 4) – відсоток вмісту кремнію; друга (від 1 до 8) – гарантовані електромагнітні властивості; третя (0) або третя і четверта (00) – ступінь текстурування (відповідно текстурована й малотекстурована сталь); А – наявність особливо низьких втрат.

У новому маркуванні (наприклад, сталь 1211) такі позначення: перша цифра (від 1 до 3) – структурний стан (гарячекатана, холоднокатана, з ребровою структурою); друга (від 0 до 5) – відсоток вмісту кремнію (0 – до 0,4 % Si; 1 – до 0,8 % Si; 2 – до 1,8 % Si; 3 – до 2,0 % Si; 4 – до 3,8 % Si; 5 – до 4,8 % Si); третя (0, 1, 2, 6, 7) – основна нормована характеристика (втрати при певній частоті й індукції); четверта (від 1 до 6) – порядковий номер типу сталі.

Загальні електромагнітні властивості електротехнічних сталей:

$\mu_H = 3000 \dots 8000$ ;  $H_C = 10 \dots 65$  А/м;  $\rho = 0,25 \dots 0,6$  мкОм·м.

Нині електротехнічні сталі – основний, відносно дешевий магнітом'який матеріал масового споживання, призначений для виготовлення різних магнітопроводів, що працюють у змінних полях низької частоти (до 1 кГц). Причому ізотропну сталь використовують здебільшого в електромашинобудуванні (ротори машин), а текстуровану – для виготовлення потужних трансформаторів. Використання текстурованих сталей зменшує габарити й масу трансформаторів на 30...50 %, витрати сталі – на 20...30 %, а втрати – на 20 %.

### 3.3.3. Низькокоерцитивні сплави

До низькокоерцитивних сплавів відносять сплави з великою початковою магнітною проникністю в слабких полях і незначною коерцитивною силою  $H_C$ : пермалой, альсифер, альфенол, гіпердо й т.д.

*Пермалой.* Визначено, що збільшення магнітної індукції зі збільшенням напруженості можливе, якщо для намагнічування (орієнтування магнітних моментів і подолання магнітострикції й анізотропії) затрачується незначна енергія. Це є характерним для випадків, коли коефіцієнти магнітострикції (наприклад, заліза й нікелю) мають різні знаки. Цю обставину враховують при створенні сплавів Fe – Ni (пермалоїв).

У промислових масштабах пермалої застосовуються із 20-х років ХХ століття. Пермалої являють собою сплави заліза й нікелю, леговані кремнієм, марганцем, хромом і молібденом, з домішками вуглецю, фосфору й сірки (із сумарною кількістю до 0,07 %).

Магнітні властивості пермалоїв залежать від хімічного складу, способу виплавки, видів термообробки й форми виробів, а фізичні – від вмісту домішок.

Залежно від магнітних властивостей розрізняють пермалої першого (з нормальними магнітними властивостями), другого (з підвищеними властивостями) і третього (з високими властивостями) класів. Пермалої з високими властивостями називають супермалоями. Сплави першого класу одержують відкритою плавкою, другого – плавкою у вакуумних печах, третього – різними видами переплаву (наприклад, електронно-променевим або плазмовим).

Напівфабрикати з пермалою виготовляють у вигляді холодно- й гарячекатаних стрічок, листів, дроту, прутків з подальшою термообробкою у вакуумі або в середовищі водню.

Пермалої легко намагнічуються в слабких полях, характеризуються високою чутливістю до механічних навантажень, зниженим значенням  $B_S$  (у два рази нижчим, ніж  $B_S$  електротехнічних сталей), ви-

сокою вартістю. Через сильну залежність магнітних властивостей від механічних напружень необхідно вживати спеціальних заходів щодо захисту осердь з пермалою, поміщаючи їх у немагнітні захисні каркаси із пластмаси або алюмінію, заповнені для амортизації якою-небудь еластичною речовиною.

За складом пермалої поділяють на низьконікелеві (40...50 % Ni) і високонікелеві (72...80 % Ni). Для додання пермалою необхідних властивостей вводять легуючі домішки. Так, молібден і хром сприяють збільшенню питомого опору  $\rho$  і початкової магнітної проникності  $\mu_n$ , одночасно зменшуючи чутливість до механічних навантажень та індукцію насичення  $B_S$ . Мідь сприяє незмінності магнітної проникності, підвищує технологічність і температурну стабільність.

Магнітна проникність високонікелевих пермалоїв у кілька разів вища, ніж низьконікелевих, і набагато більша від магнітної проникності електротехнічних сталей. Однак їхній питомий опір майже в три рази, а індукція  $B_S$  у 1,5 раза менші, ніж низьконікелевих.

Промисловість випускає більше 30 марок пермалоїв, маркування яких складається з літерних позначень металів, які містить сплав, за винятком заліза, і двозначного числа, що стоїть спереду й позначає середній вміст нікелю у відсотках. Наприклад, сплав 76НХД містить 76 % Ni і легований хромом і міддю. Пермалої з буквою П у кінці маркування мають так звану прямокутну петлю гістерезису, що досягається спеціальною обробкою й доданням матеріалу певної магнітної структури.

Пермалої характеризуються такими магнітними властивостями: низьконікелеві –  $\mu_{max} = 16000...35000$ ,  $H_C = 8...32$  А/м,  $\rho = 0,49...0,9$  мкОм·м; високонікелеві –  $\mu_{max} = 50000...1500000$ ,  $H_C = 0,3...1,0$  А/м,  $\rho = 0,55...0,6$  мкОм·м.

Пермалої застосовують для виготовлення стрічкових, кручених і штампованих магнітопроводів малогабаритних силових та імпульсних трансформаторів, дроселів, реле, деталей магнітних ланцюгів, магнітних підсилувачів, елементів обчислювальних пристроїв, що працюють у змінних полях із частотою кілька десятків кілогерц.

*Альсифери* – замітники пермалоїв. Уперше були отримані в 30-ті роки ХХ століття в Японії. Являють собою потрійні сплави з оптимальним складом, що містить 9,5 % алюмінію, 5,4 % кремнію, а інше – залізо. Альсифер – недеформівний сплав із решіткою К8, що характеризується високою магнітною проникністю ( $\mu = 50000...70000$ ), незначною коерцитивною силою ( $H_C = 0,4...3,2$  А/м), твердістю й крихкістю. Деталі з нього виготовляють тільки литтям. Оскільки ливарні властивості сплаву високі, можливе виготовлення деталей складної форми завтовшки декілька міліметрів. Альсифер піддається

обробленню шліфуванням, електроіскровим або анодно-механічним способами.

Перевага альсиферів полягає в простоті технології їх виробництва й недефіцитності початкових компонентів. Виплавляють альсифер у вакуумних індукційних печах з використанням шихтових матеріалів високої чистоти. Альсифери застосовують у вигляді литих екранів, корпусів приладів, машин та апаратури, деталей магнітопроводів, а також як магнітну фазу магнітодіелектриків.

Крім потрійних сплавів у деяких випадках застосовують подвійні сплави алюмінію й заліза (альфеноли), потрійні сплави систем Al-Mo-Fe (терменоли) і Fe-Co-Cr (гіпердо).

*Альфенол* було отримано на початку 50-х років ХХ століття в США. Це деформівний сплав з об'ємно центрованою кубічною решіткою, який містить 15,7...16,9 % Al, 1,7...2,5 % Cr, а в деяких сплавах – 2,1...2,5 % Re.

Альфенол виплавляють у вакуумних індукційних печах. Альфенол має високу технологічність (піддається куванню, прокатуванню, штампуванню) і такі магнітні властивості:  $\mu_{max} = 117000$ ;  $H_C = 1,6...2,8$  А/м;  $\rho = 1,5$  мкОм·м.

Альфеноли (особливо леговані ренієм) мають високу стійкість до стирання, тому їх здебільшого використовують для виготовлення осердь голівок апаратури магнітного запису.

*Гіперко* – потрійний сплав, що містить кобальт (26,5...28 %), хром (0,5 %), інше – залізо. Цей сплав має високу індукцію  $B_S$ , піддається куванню й прокатуванню при високих температурах, обробляють його на металорізальних верстатах. Гіпердо застосовують для виготовлення статорів і роторів електричних машин і деталей магнітопроводів.

### 3.3.4. Ферити

Ферити належать до неметалевих магнітних матеріалів (феромагнетиків). Це комплексні оксидні речовини з електронною провідністю, отримані за керамічною технологією з оксидів заліза й оксидів перехідних металів. Уперше їх було отримано 1909 р. у Німеччині, у промисловості застосовуються з 30-х років. Зараз у техніці використовують кілька сотень марок феритів, які різняться хімічним складом, кристалічною структурою, технологією одержання, властивостями, конструктивним виконанням та областю застосування.

Існує кілька видів маркування феритів (особливо спеціальних). Найпоширеніший з них полягає в тому, що спочатку вказують числове значення початкової магнітної проникності, букви Н і В, далші в ряді,

означають відповідно низький і високий частотні діапазони. Наступні букви М, Н і Л характеризують склад фериту – марганець-цинковий, нікель-цинковий і літій-цинковий. Четверта буква в маркуванні фериту означає режим його роботи: І – імпульсний, С – сильне поле, РП – для радіопоглинальних пристроїв, ОТ – для обчислювальної техніки. Іноді в кінці маркування можуть стояти цифри 1, 2 або 3, що означають різні властивості. Наприклад, маркування 3000 НМС означає, що це низькочастотний марганець-цинковий ферит з  $\mu_H = 3000$ , призначений для роботи в сильних полях.

Найбільшого поширення набули ферити вигляду  $MeO \cdot Fe_2O_3$  зі структурою типу шпінелі ( $MgO \cdot Al_2O_3$ ) або  $3Me_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$  зі структурою типу гранату  $[Mg_3Al_2(SiO_4)]_3$ , де Me – іон одно-, дво- або тривалентного металу. Вони являють собою твердий розчин магнітного й немагнітного феритів. Магнітними феритами є нікелевий, марганцевий і літійовий, а немагнітними – цинковий і кобальтовий. Немагнітні ферити додають для збільшення магнітної проникності й зменшення коерцитивної сили, причому процентним складом компонентів можна регулювати магнітні властивості феритів.

Властивості готових виробів істотно залежать від способу одержання феритів. Наприклад, метод оксидів зводиться до того, що попереднім спіканням з окисів одержують феритовий порошок, з якого після помолу, додавання пластифікатора (спирту, парафіну), формування й випалу при  $t = 1100 \dots 1400$  °С одержують готові вироби. При спіканні відбувається утворення твердих розчинів феритів.

Більш відтворювані й однорідні властивості мають ферити, що виготовлені методом термічного розкладання солей. Солі металів (зазвичай сірчаноокислі) нагрівають до 300 °С для перемішування молекул, а потім прожарюють при  $t = 900 \dots 950$  °С для розкладання солей і утворення феритів.

Ще кращі результати щодо відтворюваності властивостей одержують методом спільного осадження. Початкову сировину (гідроокиси й вуглекислі солі металів) розчиняють у дистильованій воді, потім додають окиснювач (соду або їдкий натр). Осад у вигляді спільних гідратів оксидів й вуглекислих солей промивають і обробляють термічним розкладанням.

Крім того, останнім часом застосовують вирізані (алмазними пилками, ультразвуком, лазером) зі спеціально вирощених великих монокристалів феритові вироби.

За конструктивним оформленням феритові вироби можна поділити на кільцеві, броньовані, стрижневі круглого й прямокутного перерізів, Ш-подібні й П-подібні осердя. За властивостями і застосуванням розрізняють такі групи феритів: магнітом'які (низько- й висо-

кочастотні), ферити НВЧ, із прямокутною петлею гістерезису, магнітотверді, магнітострикційні, термомагнітні.

Ферити – тверді й крихкі матеріали, що піддаються обробці тільки шліфуванням, поліруванням, різанням алмазом або ультразвуком, тобто за механічними властивостями вони подібні до кераміки.

Властивості феритів: густина  $3000 \dots 5000 \text{ кг/м}^3$ ; коерцитивна сила  $H_C = 10 \dots 10^5 \text{ А/м}$ ;  $\rho = 10^{-2} \dots 10^8 \text{ Ом}\cdot\text{м}$ ;  $\text{tg}\delta_M = 0,005 \dots 0,1$ ;  $\lambda_\ell = -(2 \dots 250) \cdot 10^{-6}$ ;  $\mu_{\text{max}} = 50 \dots 6000$ .

Недоліки феритів: невеликі значення індукції насичення ( $B_S = 0,01 \dots 0,4 \text{ Тл}$ ), низькі температурна стабільність і відтворюваність магнітних властивостей, велика усадка при спіканні ( $10 \dots 20 \%$ ), що утруднює одержання точних розмірів.

Магнітом'які ферити й ферити НВЧ застосовують для виготовлення осердь котушок, магнітних антен, магнітопроводів трансформаторів, роторів і статорів мікродвигунів, деталей відхильних систем, електронних трубок, вентилів і фазообертачів НВЧ, магнітних підсилювачів, екранів і голівок звукозапису, що працюють при частотах  $f = 0,2 \dots 300 \text{ МГц}$  і температурах  $t = 70 \dots 450 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### 3.3.5. Магнітодіелектрики

Магнітодіелектрики являють собою композиційні матеріали, що складаються з діелектричного зв'язуючого (фенолформальдегідна смола, поліетилен, поліхлорвініл, скло, склоемаль, гума) і порошкоподібного феромагнітного наповнювача (електролітичне й карбонільне залізо, альсифер, пермалой, ферити). Кількість діелектричного зв'язуючого становить  $4 \dots 50 \%$  об'єму.

Магнітодіелектрики характеризуються невисокою магнітною проникністю  $\mu_H = 10 \dots 250$ , тому що магнітні поля феромагнітних частинок при намагнічуванні напружені назустріч зовнішньому полю. Крім того, у них немає механізму намагнічування процесом зсуву частинок, тому що для малої частинки феромагнетика енергетично вигідно мати однодоменну структуру.

Магнітодіелектрики є високочастотними магнітними матеріалами (робоча частота  $f = 0,01 \dots 60 \text{ МГц}$ ), що характеризуються більш високою стабільністю магнітних властивостей, ніж ферити, малими втратами на гістерезис і вихрові струми (основні види втрат – це втрати на магнітну післядію), додатним температурним коефіцієнтом магнітної проникності  $\alpha_\mu$ .

Дешева технологія виготовлення магнітодіелектриків, що є подібною до технології виробництва пластмас, дає можливість з мен-

шими витратами одержувати вироби з більш високими класами точності порівняно з виробами з феритів. Але за низкою важливих електромагнітних параметрів вони поступаються феритам, унаслідок чого обсяг застосування магнітодіелектриків поступово скорочується.

Магнітодіелектрики умовно поділяють на механічно тверді (фероласти) і еластичні (фероеластичні) матеріали. Для *фероластів* як діелектриків застосовують скло, склоемалі, механічну суміш рідкого скла, тальку й хромового ангідриду, органічні діелектрики, а як наповнювачі – електролітичне й карбонільне залізо, альсифер і молібденовий пермалой. Вироби з них виготовляють змішуванням компонентів, спіканням і зняттям наклепу відпалом ( $t = 500 \dots 900 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Фероласти використовують для виготовлення осердь котушок індуктивності з високою добротністю генераторів, фільтрів, контурів, а також котушок зі змінною індуктивністю.

Фероеластичні одержують на основі гуми, поліетилену або поліхлорвінілу (діелектрична фаза) і карбонільного заліза або мелених нікель-цинкових феритів (магнітна фаза). Питомий опір фероеластичних становить  $\rho = 10^2 \dots 10^4 \text{ мкОм}\cdot\text{м}$ . Використовуються для виготовлення герконових реле, комбінованих магнітних екранів, феромагнітних покриттів кабелів тощо.

### 3.3.6. Аморфні магнітом'які матеріали

Аморфні магнітом'які матеріали являють собою невпорядковані магнетики, які не мають періодичності в розташуванні атомів, а кристалоподібний стан існує на міжатомних відстанях (ближній порядок). Аморфний стан у них формується при високих швидкостях охолодження, тому їхні частинки не встигають створити правильну кристалічну структуру. Усі способи одержання аморфних магнітом'яких матеріалів ґрунтуються на швидкому (порядку  $10^4 \dots 10^6 \text{ }^\circ\text{C}/\text{с}$ ) охолодженні компонента в рідкому, газоподібному або іонізованому стані.

Аморфні магнітні матеріали містять 75...85 % одного або декількох перехідних металів (Ni, Co, Fe), що сплавляються з 15...25 % склоутворювача, за який використовують бор, вуглець, кремній, фосфор (металоїди). Уведення металоїду зменшує намагніченість насичення, знижує точку Кюрі, збільшує питомий опір сплаву, а також твердість, міцність і корозійну стійкість аморфних магнітом'яких матеріалів.

Для забезпечення будь-яких додаткових властивостей аморфні магнітом'які матеріали можна легувати хромом, танталом, ванадієм, марганцем і т.д. Наприклад, молібден підвищує частотні властивості



аморфних магнітом'яких матеріалів, хром – корозійну стійкість, марганець – питомий опір і т.д. Аморфним магнітом'яким матеріалам властиві анізотропія через внутрішні напруження, яка виникає в процесі виготовлення, а також висока хімічна однорідність.

При більш дешевому виробництві аморфні магнітні матеріали за основними параметрами не поступаються традиційним листовим магнітом'яким матеріалам. Їхній питомий опір  $\rho = 1,25 \dots 1,8$  мкОм·м, коефіцієнт прямокутності  $K_{\text{плу}} = 0,93 \dots 0,985$ , а магнітострикція  $\lambda_e = (15 \dots 30) \cdot 10^{-6}$  є порівнянною з магнітострикцією кристалічних сплавів, але шляхом змінення хімічного складу вона може бути зменшена до нуля.

Механічні властивості цих матеріалів високі, оскільки високі міцність і твердість поєднуються із високою еластичністю.

Найбільш перспективні аморфні магнітом'які матеріали – залізо-нікелеві (40 % Fe; 40 % Ni; 14 % P; 6 % B), висококобальтові (70 % Co; 5 % Fe; 15 % Si; 10 % B) і високозалізисті (80 % Fe; 16 % P; 3 % C; 1 % B) аморфні сплави. Використовуються для виготовлення комірок пам'яті, магнітопроводів, сердечників імпульсних трансформаторів, магнітних голівок та екранів, що працюють у змінних полях із частотою до 100 кГц.

### 3.4. Магнітотверді матеріали

#### 3.4.1. Особливості й класифікація магнітотвердих матеріалів

Як зазначалося вище, магнітотверді матеріали – це матеріали, що важко перемагнічуються, із широкою петлею гістерезису й великою питомою енергією  $W_{\text{max}}$  у робочому повітряному зазорі.

За відсутності перемагнічування магнітотвердого матеріалу не вся петля гістерезису, а тільки її частина в другому квадранті є кривою розмагнічування (рис. 3.4).

Якість постійних магнітів насамперед характеризується величинами  $B_r$  і  $H_c$ . Чим вони більші, тим кращий матеріал для постійного магніту, тим при менших розмірах і масі можна одержати магніт певного призначення. Постійний магніт у вигляді замкненого кільця (тороїда) не має внутрішнього магнітного поля, оскільки силові лінії поля замкнені, тому він не віддає магнітну енергію в зовнішній простір.

Для віддання енергії в магнітному ланцюзі необхідно мати зазор з повітря або немагнітного матеріалу (діамагнетика, діелектрика), куди поміщають пристрій, що використовує магнітну енергію магніту.

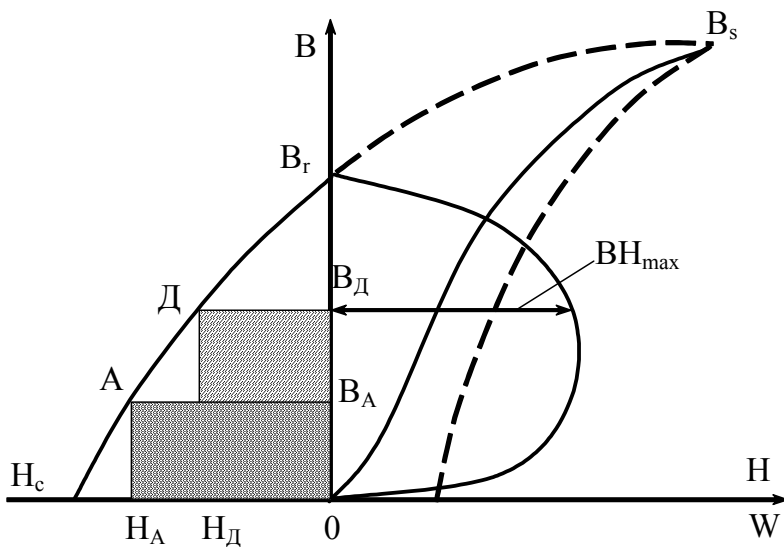


Рис. 3.4. Крива розмагнічування і залежність  $B=F(W)$  магнітотвердого матеріалу

При цьому на кінцях магніту виникають полюси, що створюють розмагнічувальне поле, наприклад  $H_A$ , що зменшує індукцію  $B_r$  до величини  $B_A$  (залишкової індукції розімкненого магніту), що залежить від форми й довжини магніту, а також величини зазору (робоча точка А на кривій розмагнічування визначається величиною зазору). Чим коротший магніт і більший зазор,

тим сильніша розмагнічувальна дія полюсів магніту й тим менша індукція  $B_A$ .

Маючи криву розмагнічування й задаючись різними величинами  $B_A$ , можна, визначивши значення  $H_A$ , побудувати криву магнітної енергії в зазорі. З рис. 3.4 видно, що точці Д відповідає найбільше значення питомої (на одиниці об'єму) магнітної енергії  $W_{max} = B_d H_d / 2$ , що є головним параметром магнітотвердого матеріалу. Іноді використовують пропорційну до енергії  $W_{max}$  величину  $(BH)_{max}$ , яку називають енергетичним добутком. Величина  $W_{max}$  для магнітотвердих матеріалів становить 1...128 кДж/м<sup>3</sup>.

Магнітотверді матеріали класифікують за магнітними властивостями, технологією виготовлення, областю застосування й способом одержання.

Залежно від області застосування магнітотверді матеріали поділяють на три групи: для постійних магнітів, гістерезисних двигунів і магнітного запису. За магнітними властивостями магнітотверді матеріали можна поділити на матеріали з низьким ( $H_c < 25$  кА/м), середнім ( $H_c < 75$  кА/м) і високим ( $H_c > 75$  кА/м) значеннями коерцитивної сили.

За технологічною ознакою їх можна поділити на сплави, інтерметалеві сполуки, ферити й композиції. Магнітотверді сплави у свою чергу поділяють на декілька груп. За способом одержання розрізняють литі й порошкові магнітотверді матеріали.

### 3.4.2. Магнітотверді сплави

До магнітотвердих сплавів належать високовуглецеві сталі, важкодеформівні й пластично деформівні сплави. Сплави останніх двох груп можуть бути як литими, так і металокерамічними, тобто такими, які одержують за керамічною технологією.

#### *Високовуглецеві сталі*

Високовуглецеві сталі – найстаріші матеріали для постійних магнітів, широко застосовувалися до 40-х років ХХ століття. Це сталі, що містять до 1,1 % вуглецю, зазвичай леговані хромом (до 3 %), вольфрамом (до 8 %) або кобальтом (до 15 %), загартовані на мартенсит. Усі вони схильні до старіння й мають низьке значення енергетичного добутку  $(BH)_{max} = 1...2,5 \text{ кДж/м}^3$ .

Хром підвищує корозійну стійкість сталі, а вольфрам – на 15...20 % залишкову індукцію й стійкість до ударних навантажень вуглецевої сталі. Найкращі характеристики мають кобальтові сталі. Уведенням кобальту вдалося підвищити коерцитивну силу  $H_c$  більш ніж у чотири рази порівняно з вуглецевою сталлю ( $H_c = 20000 \text{ А/м}$ ). Це пояснюється тим, що атоми кобальту, маючи відносно малий діаметр, сприяють значному спотворенню кристалічної решітки. Але кобальтові сталі мають більш високу вартість й характеризуються більшою твердістю й складністю гартування.

Магніти з вуглецевих сталей виготовляють шляхом прокатки й кування з подальшою механічною обробкою у відпаленому стані. Потім сталі піддають гартуванню й низькому відпуску (100 °С протягом 10 годин) для стабілізації їхніх властивостей, а також намагнічуванню. На цей час їх використовують порівняно рідко й у невідповідальних випадках через низькі магнітні властивості. Частка магнітів, виготовлених з мартенситних сталей, становить менше 10 % і постійно зменшується.

#### *Важкодеформівні магнітотверді сплави*

Розроблені на початку 30-х років ХХ століття. Нині це найпоширеніші магнітотверді матеріали. Являють собою сплави на основі заліза, алюмінію, нікелю, кремнію й кобальту. Характеризуються великою коерцитивною силою, що пояснюється їхньою однодоменною структурою й сильними внутрішніми напруженнями. Усі ці сплави мають високі ливарні властивості, високу твердість і не піддаються механічному обробленню, за винятком шліфування. Їх термо-

обробка багатоступінчаста й складна. Одержання з них виробів малих і точних розмірів, складної форми утруднене. Це стосується й великих деталей масою понад 0,3 кг, тому що необхідно забезпечити дуже високу швидкість охолодження всіх ділянок виробу.

Відповідно до існуючого стандарту ці сплави маркують буквено-цифровими позначеннями. Буквами позначають метали, що входять до їхнього складу, а цифрами – відсоток вмісту елемента, після якого вони розташовані.

Випускають більше десяти марок зазначених сплавів, наприклад, альні, альнісі, альніко, магніко й т.д.

Першими були розроблені сплави *альні* (ЮН), що містять нікель (20...34 %), алюміній (11...18 %), інше – залізо. Їхня структура складається з однодомених об'ємів майже чистого заліза, міцно затиснених виділеннями твердих частинок немагнітних сполук типу NiAl, і характеризується великими внутрішніми напруженнями, що забезпечує стійкість до перемагнічування. Оскільки дрібнозерниста неоднорідна структура формується внаслідок розпаду пересиченого твердого розчину на основі заліза з виділенням дрібних (дисперсних) частинок, вони одержали назву дисперсійно-твердіючих.

Сплави анізотропні. Деталі зі сплавів ЮН виготовляють фасонним литтям, спіканням, гарячою прокаткою.

Зараз чисті сплави альні не випускаються. Для забезпечення стабільності властивостей до їх складу вводять до 8 % міді, крім того, для підвищення технологічності вводять цирконій, а для зменшення  $B_r$  і збільшення  $H_c$  – титан і ніобій. Зі сплавів ЮН і ЮНД виготовляють постійні магніти різної форми (диски, стрижні, кільця) для реле, електричних машин і приладів. Їхня коерцитивна сила – не менше 36 А/м,  $W_{max} = 3,6...18$  кДж/м<sup>3</sup>,  $B_s = 0,43...1,3$  Тл.

*Альніко* (ЮНДК) являють собою сплави заліза з нікелем (12...16 %), алюмінієм (6...13 %), міддю (2...8 %) і кобальтом (14...15 %). Сплави із вмістом кобальту до 45 % одержали назву магніко й характеризуються підвищеними магнітними властивостями, чому сприяє спеціальна обробка сплаву – охолодження відлитих магнітів у сильному магнітному полі.

Сплави ЮНДК для створення певних властивостей можуть легуватися кремнієм, титаном, ніобієм і рідкоземельними елементами.

За обсягом виробництва й областю застосування сплави альніко займають провідне положення. З них виготовляють магніти складної форми. В авіації найпоширенішими є постійні магніти з магніко, що характеризуються значним рівнем магнітної енергії й мають у 4-5 разів меншу масу.

*Альнісі* (ЮНТС) розроблено в СРСР у 40-х роках ХХ століття. За

властивостями близькі до альні. Містять алюміній (13...18 %), нікель (32...35 %), кремній (1,0...1,5 %), титан (0,4...0,5 %), інше – залізо. Мають  $H_C = 57,6$  кА/м,  $B_r = 0,43$  Тл,  $W_{max} = 8$  кДж/м<sup>3</sup>. Використовуються для виготовлення масивних литих магнітів з перерізом площею до  $3 \cdot 10^{-3}$  м<sup>2</sup>.

### *Деформівні магнітотверді сплави*

Сплави цього класу мають високі технологічні властивості. Добре штампуються, ріжуться, обробляються на металорізальних верстаках. З них виготовляють стрічки, листи, дріт, пластини. Марок пластично деформівних сплавів багато, їхні магнітні властивості різні. До таких належать сплави куніфе, куніко, вікалой, сплави на основі благородних і рідкоземельних металів.

*Куніфе.* У своєму складі мають мідь (40...60 %), нікель (20...40 %) і залізо (20 %). Коерцитивна сила  $H_C = 21...47$  кА/м, індукція  $B_r = 0,54...0,73$  Тл, питома енергія  $W_{max} = 2,8...7,4$  кДж/м<sup>3</sup>. Сплави анізотропні, пластичні в холодному стані й крихкі в гарячому. Вироби виготовляють методом холодної обробки. Високих магнітних властивостей набувають після обтиснення на 90...96 % з подальшим відпуском при  $t = 600$  °С унаслідок виділення однодомених феромагнітних частинок, що розташовуються вздовж волокон текстури твердого розчину.

Використовуються для виготовлення дрібних магнітів вимірювальних приладів, стрілок компасів, стрічок магнітного запису й т.д.

*Куніко* розроблено в Німеччині 1938 р. Містить нікель (19...23 %), кобальт (27...31 %), інше – мідь. Має  $H_C = 36...57$  кА/м,  $B_r = 0,34...0,53$  Тл,  $W_{max} = 3,2...4,0$  кДж/м<sup>3</sup>. Ізотропний, за технологічними й механічними характеристиками подібний до куніфе, але на відміну від цього сплаву властивості куніко не залежать від ступеня деформації й формуються внаслідок відпуску. Як і куніфе, куніко використовується в пристроях магнітного запису.

*Вікалой* розроблено в США на початку 40-х років ХХ століття. Містить кобальт (51...54 %), ванадій (10...13 %), інше – залізо. Має  $H_C = 24...38$  кА/м,  $B_r = 0,9...0,95$  Тл,  $W_{max} = 4...14$  кДж/м<sup>3</sup>. При вмісті до 12 % ванадію вікалой є ізотропним. Пластичний у холодному й гарячому станах. Вироби виготовляють методом холодної обробки. Магнітні властивості залежать від ступеня деформації (обтиснення до 95 %) і режимів відпуску. Після відпуску вікалой стає твердим і крихким. Використовується для виготовлення малогабаритних магнітів складної форми, високоміцних матеріалів (дроту, стрічок) для магнітного запису й елементів гістерезисних двигунів.

*Комоль* розроблено на початку 30-х років ХХ століття в Німеччині. Містить кобальт (11,2...12,5 %), молібден (11,5...12,5 %), інше – залізо. Його різновидом є сплав системи Fe-Co-Mo-W. Ці сплави магнітно ізотропні, мають високу температуру Кюрі ( $t_{\theta} \geq 800$  °С), характеризуються високими гістерезисними властивостями й температурною стабільністю магнітних властивостей. Густина сплавів – 8100...8900 кг/м<sup>3</sup>, питомий опір  $\rho = 0,4...0,55$  мкОм·м.

Оптимальних магнітних властивостей сплави набувають унаслідок гартування в маслі й відпуску ( $t = 650...750$  °С), при якому відбувається дисперсійне твердіння з утворенням сполуки типу Fe<sub>3</sub>Mo<sub>2</sub>. Границя міцності на розрив сплаву *комоль* після відпуску  $\sigma_B = 588...1176$  МПа, коерцитивна сила  $H_C = 18...24,5$  кА/м,  $B_r = 1,0...1,2$  Тл,  $W_{max}$  – до 9 кДж/м<sup>3</sup>.

Сплави *комоль* виплавляють в індукційних печах, напівфабрикати одержують у вигляді прутків, листів і труб, виробляють складної форми – литтям. При нагріванні можлива обробка штампуванням, куванням і різанням.

Сплави *комоль* використовують для виготовлення елементів роторів гістерезисних двигунів і муфт, еталонних магнітів магнітометричних пристроїв, магнітних пружин приладів тощо.

Для виготовлення постійних магнітів застосовують сплави систем Cr-Co-Fe і Cr-W-Fe, що мають найкращі для цього властивості. Перші сплави – *хромко* – містять 25...30 % Cr, 10...25 % Co, інше – залізо, другі – *хрово* – 4,5...5,5 % Cr, 13,5...14,5 % W, інше – залізо.

У холодному стані ці сплави пластичні. Використовують їх при всіх видах обробки. Без термомагнітної обробки вони ізотропні. Для створення анізотропії їх піддають складній термомагнітній обробці, що полягає в гартуванні з охолодженням у магнітному полі й відпуску при  $t = 540...620$  °С протягом 12–20 годин.

Властивості сплавів: густина – 7800 кг/м<sup>3</sup>;  $\sigma_s = 980...1000$  МПа;  $\delta = 5\%$ ;  $\rho = 0,6$  мкОм·м;  $H_C = 18...62$  кА/м;  $B_r = 0,8...1,25$  Тл;  $W_{max} = 6...16,3$  кДж/м<sup>3</sup>.

Застосовуються для виготовлення пластинчастих магнітів і магнітів складної форми, стрілок компасів і магнітних пружин приладів.

*Сплави на основі благородних металів.* До таких належать сплави на основі срібла й платини. Магнітні сплави срібла системи Ag-Mn-Al (альманаль) повністю складаються з немагнітних компонентів. Їхній магнетизм пояснюється тим, що атоми срібла й алюмінію, уведені в решітку магнію, змінюють відстань між сусідніми атомами, унаслідок чого виникає енергетична можливість появи в них

ферромагнетизму. При малій залишковій індукції  $B_{rM} = 0,052$  Тл сильманаль має дуже велику коерцитивну силу  $H_{Cm} = 480$  кА/м. Тому сплав має практично прямолінійну криву розмагнічування з тангенсом кута нахилу до осі абсцис, близьким до  $\mu_0$ , що пояснює неможливість його розмагнічування й можливість виготовлення з нього "магнітних пружин", які характеризуються високою стабільністю механічного моменту до впливу різних розмагнічувальних полів, що використовується у точних вимірювальних приладах з рухомими магнітами.

До магнітних сплавів на основі платини відносять сплави з 77,8 % Pt і 22,2% Fe, а також з 75,7 % Pt і 23,3 % Co (платонакс), які мають велику коерцитивну силу  $H_C = 520$  кА/м. Їхні властивості:  $B_S = 0,65 \dots 0,79$  Тл;  $W_{max} = 40 \dots 45$  кДж/м<sup>3</sup>;  $\rho = 0,3$  мкОм·м;  $\sigma_B = 860$  МПа.

Магнітні сплави виготовляють у вигляді прутків, дроту, листів або стрічок. Литі й гарячедеформівні сплави є ізотропними. Оскільки сплави мають високу вартість, то застосовуються здебільшого для виготовлення надмініатюрних магнітів (масою в декілька міліграмів) приладів.

### 3.4.3. Порошкові магнітотверді матеріали

Постійні магніти складної форми й високого класу точності практично неможливо виготовити з більшості магнітотвердих сплавів через їхню високу твердість і крихкість та незначний набір технологічних процесів їх обробки. Тому у виробництві постійних магнітів дуже поширені методи порошкової металургії.

Порошкові матеріали одержують пресуванням порошків з подальшою термообробкою. Виходячи з особливостей виробництва порошкових магнітів їх можна поділити на металокерамічні, металопластичні й оксидні.

*Металокерамічні магніти* виготовляють за керамічною технологією (пресування без зв'язуючого й спікання) зі сплавів благородних металів, ЮНДК, куніко, куніфе, комоль, магніко, рідкоземельних металів і т.д. Через пористість (до 5 %) спеченого матеріалу магнітні властивості металокерамічних магнітів трохи нижчі, ніж основного матеріалу. Керамічна технологія виробництва постійних магнітів забезпечує високу продуктивність і зниження їхньої вартості.

*Металопластичні магніти* виготовляють за технологією пластмас: порошок сплаву (ЮНД, ЮНДК) або фериту змішують із твердим (гума, фенолформальдегідна смола) або рідким діелектриком, пресують під тиском близько 500 МПа й для полімеризації зв'язуючого витримують протягом декількох годин при  $t = 120 \dots 180$  °С. При цьому готовий виріб має високий клас точності й чистоти поверхні.

Металопластичні магніти, маючи великий питомий опір, є композиційними магнітними матеріалами – магнітодіелектриками. Тверді й пластичні композиції називають магнітопластами, а еластичні – магнітоеластами. На цей час можна виділити тільки дві групи матеріалів, що застосовуються як магнітопласти й магнітоеластичні: на основі порошків магнітотвердих феритів і рідкоземельних металів. Якщо використання феритів базується на їхній дешевині й крихкості (легке дроблення), то застосування РЗМ – на можливості одержання спеціальних властивостей постійних магнітів.

Для магнітоеластів використовують порошки сплавів альні, Fe-Co і феритів. Як зв'язуюче застосовуються каучук і термопластичні смоли. За механічними властивостями вони подібні до гуми – це гнучкі, пружні й технологічні матеріали з густиною 2400...4000 кг/м<sup>3</sup>. За магнітними властивостями магнітоеластичні подібні до ізотропних феритів, але їхній питомий опір становить 1...10 мкОм·м.

При використанні металопластичних матеріалів практично немає втрат металу, і на їх основі можна одержати армовані постійні магніти. Їх застосовують для виготовлення магнітних лінз, стопорів, фіксаторів, магнітів масою до 0,3 кг для вимірювальних приладів (у лічильниках електричної енергії, спідометрах тощо). Що стосується магнітоеластів, то з них виготовляють магніти у вигляді тонких стрічок для герметизації, магніти відхильних систем, трубок та іонних пасток, магнітні замки приладів, стрічкові конвеєри потокових ліній і т.д.

Для виготовлення постійних магнітів використовують також оксидні магнітотверді матеріали: ферити барію BaO·6Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, стронцію SrO·6Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і кобальту CoO·6Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вироби з них виготовляють металокерамічним методом.

Магнітотверді ферити можуть бути як ізотропними, так і анізотропними. Крім того, для них характерна висока стабільність властивостей при дії зовнішніх полів (магнітних) і механічних навантажень. Вони мають густину 4400...4900 кг/м<sup>3</sup>, що в 1,5-1,8 раза менше густини литих сплавів. Навпаки, їхній питомий опір в 10<sup>6</sup> разів більший, а вартість в 10 разів менша, ніж литих магнітотвердих матеріалів. Недолік цієї групи магнітотвердих матеріалів – низька температурна стабільність властивостей.

Магнітотверді ферити виготовляють у вигляді шайб і тонких дисків, вони мають буквено-цифрове маркування. Цифри, що стоять перед буквами, відповідають значенню  $W_{max}$ , кА·Тл/м. Перша після цифр буква (B, C або K) означає барієвий, стронцієвий або кобальтовий ферит, друга – А – анізотропний, І – ізотропний, цифри після букв – коерцитивна сила з намагнічування  $H_{cm}$ , кА/м. Наприклад, маркування 28БА180 означає: барієвий анізотропний ферит з  $(BH)_{max} = 28$  кА·Тл/м



і  $H_{Cm} = 180$  кА/м.

Магнітотверді ферити використовують у виробництві електричних машин, електронних приладів, ламп біжучої хвилі, магнетронів, магнітних лінз, поляризованих реле, магнітних сепараторів, муфт і редукторів.

#### 3.4.4. Магнітотверді матеріали для запису інформації

Ці матеріали призначені для відео- й звукозапису, а також для зберігання й уведення інформації в ЕОМ. Їх основне призначення – створення в пристрої зчитування змінного в часі поля, що відповідає записаному сигналу. Для підвищення рівня зчитувального сигналу залишкова індукція повинна бути якомога більш високою. Що стосується вимог до величини  $H_C$ , то вони суперечливі: для полегшення стирання інформації бажано мати мале значення  $H_C$ , а для зменшення саморозмагнічування – більш високе. Цим вимогам задовольняють оптимальні значення  $H_C = 20...50$  кА/м.

Кількість використовуваних на цей час магнітних носіїв інформації є значною. Найбільше поширення мають суцільні металеві або пластмасові стрічки й дріт з магнітотвердих матеріалів, металеві диски й барабани з магнітним порошковим або гальванічним покриттям зі сплаву Ni-Co, «магнітна гума» тощо.

Суцільні металеві магнітні носії виготовляють зі спеціальної нержавіючої сталі й сплавів куніко, куніфе або вікалою. До цього ж класу належать біметалеві стрічки з міді, на які нанесено сплав Fe-Ni-Al. Основні недоліки суцільних металевих носіїв – висока вартість, складність з'єднання у випадку їх обриву, швидке зношування відтворювальних і записувальних пристроїв.

У техніці магнітного запису зазвичай застосовують стрічки на пластмасовій основі з нанесеним порошковим магнітним шаром. Як основу використовують ацетилцелюлозну, ацетатно-целюлозну або лавсанову стрічки завтовшки 20...50 мкм, що мають високу механічну міцність, як магнітний шар – магнітний лак, що складається з магнітного порошку (40 %), зв'язувальної речовини, розчинника й домішок, що сприяють зменшенню абразивності робочого шару, змочуванню й поділу частинок порошку.

Магнітним компонентом є порошок  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , суміш  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  і  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , діоксид хрому  $\text{CrO}_2$  і модифікований молібденом діоксид хрому. Останнім часом стали застосовувати стрічки з подвійним магнітним шаром з  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_4$  і  $\text{CrO}_2$ .

Аналогічно виготовляють інші магнітні носії інформації: диски, барабани, карти, жетони, олівці, документи з магнітним шаром та ін. Із

цих носіїв найпоширеніші – магнітні диски, металеві й на пластмасовій основі (флорі-диски). Металевий магнітний диск являє собою відполіровану до 14-го класу чистоти обміднену алюмінієву пластинку завтовшки 3...4 мм, діаметром 350 мм, із двох боків покриту феролаком на основі  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , сплавами Ni-Co, Co-W або чистим Co, що наноситься гальванічним шляхом.

Переваги гнучких дисків на пластмасовій основі: простота встановлення або знімання (не потрібні інструменти), низька вартість, малі габарити й маса, більш проста конструкція накопичувачів на їх основі (не потребують наявності плаваючих голівок). Переваги накопичувачів на дисках порівнянно з накопичувачами на стрічці – висока швидкість передачі й малий час вибірки.

### 3.4.5. Інтерметалеві магнітотверді матеріали

Як інтерметалеві матеріали для постійних магнітів використовують сполуки РЗМ з кобальтом і на основі марганцю: Mn-Bi (бісманоль), Mn-Al і Mn-Co.

Сполуки РЗМ із кобальтом застосовують у промисловості з 1971 р., хоча 1960 р. у сполуці гадолінію з кобальтом було виявлено високу коерцитивну силу  $H_{CM} = 640$  кА/м. Перший постійний магніт на основі сполук РЗМ було отримано з порошку  $\text{SmCo}_5$  з  $W_{max} = 20$  кДж/м<sup>3</sup>. Цей магніт і всі наступні магніти першого покоління класу RCo (R – рідкоземельний елемент) виконувалися способом композиції порошку РЗМ і полімерного зв'язуючого, а не литтям і спіканням, тому що технологій для їх лиття й спікання на той час не було. Пізніше було отримано литі магніти зі сплавів, що дисперсійно твердіють:  $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu})_5$  і  $\text{Ce}(\text{Co}, \text{Cu})_5$ . Розроблені способи твердофазного й рідкофазного спікання сполук на РЗМ дали можливість одержати магніти з питомою енергією близько 80 кДж/м<sup>3</sup>. Ще більшим значенням  $W_{max} = 124$  кДж/м<sup>3</sup> характеризуються магніти другого покоління класу  $\text{R}_2\text{Co}_{17}$ .

Звідси випливає, що для постійних магнітів використовуються тільки сполуки РЗМ із кобальтом. Це пояснюється тим, що високі значення константи анізотропії характерні для гексагональної й тетрагональної кристалічних структур. Оскільки залізо й нікель мають кубічну решітку, то доцільно застосовувати сполуки РЗМ тільки з кобальтом. Крім того, незважаючи на те, що сполуки R-Co утворюють цілий ряд матеріалів, тільки сполуки класів  $\text{RCo}_5$  і  $\text{R}_2\text{Co}_{17}$  мають досить високі значення залишкової намагніченості  $\mu_0 M_r$ , що й забезпечило їх використання для виготовлення постійних магнітів.

У виробництві магнітів із РЗМ найчастіше застосовують самарій,

празеодим, церій, ітрій, лантан і неодим. Початковим матеріалом є порошки сплаву R-Co, які одержують дробленням виливків сплаву або прямим відновленням порошоків окисів РЗМ за наявності порошку кобальту.

Магніти з порошоків РЗМ одержують литтям, металокерамічним або металопластичним способами й осадженням плівки. Металокерамічна технологія складається з таких операцій: помел сплаву R-Co, сухе або рідкофазне пресування в магнітному полі (для створення магнітної структури), спікання в середовищі аргону або гелію, термообробка (відпал з повільним охолодженням) і намагнічування.

При металопластичному методі порошок сплаву R-Co змішують із органічним (епоксидна смола, полімери, гума) або металевим (сплави свинцю й олова) звязуючим й піддають полімеризації або нагріванню.

Високі магнітні властивості магнітів на основі РЗМ обумовлені їхньою високою магнітною анізотропією й магнітострикцією, значною мимовільною намагніченістю й високою точкою Кюрі. Ці матеріали мають високу твердість і крихкість. Вироби з них піддаються обробці шліфуванням, електроерозією й ультразвуком. Сплави на основі РЗМ дуже перспективні, але ще недостатньо вивчені й освоєні в технологічному відношенні.

Із усього обсягу випуску РЗМ тільки 5 % витрачається на постійні магніти. Оскільки РЗМ дефіцитні (розвідані ресурси незначні) і дуже дорогі, то потребується раціональне використання енергії магнітів на їх основі. Визначено, що це досягається зрівнянням довжини магніта з довжиною робочого зазору. Нині сплави на основі РЗМ використовують для виготовлення магнітних систем ламп біжучої хвилі, магнітів вимірювальних приладів і мікромашин. Магнітоеластичні на їх основі застосовуються як листи магнітної пам'яті, магніти відхильних і корекційних систем, магнітні замки тощо.

До інтерметалевих магнітотвердих матеріалів належать також матеріали зі сполук Mn-Bi, Mn-Al і Mn-Co. Ці матеріали у вигляді однодоменних частинок разом із частинками чистого заліза й сплаву Fe-Co, які не належать до інтерметалевих сполук, утворюють групу мікропорошкових магнітотвердих матеріалів.

Однодоменні частинки (розміром 0,01...5 мкм) одержують багатоступеневим помелом, хімічним або електролітичним способами. Для одержання високої коерцитивної сили  $H_C$  однодоменна частинка повинна мати магнітну анізотропію й анізотропію форми (мати подовжену форму). Щоб процес намагнічування реалізовувався тільки обертанням магнітних моментів доменів, однодоменні частинки повинні

бути відділені немагнітним прошарком. Так, наприклад, у сполуці вигляду Mn-Vi однодоменні частинки містяться в немагнітній матриці, якою є немагнітні частинки Mn і Vi.

Мікропорошкові матеріали є перспективними завдяки низькій вартості й недефіцитності. За механічними й магнітними властивостями не поступаються литим сплавам альніко. Так, їхня питома енергія становить 26 кДж/м<sup>3</sup>. Зараз ці матеріали використовуються для виготовлення магнітів вимірювальних приладів, гальмівних пристроїв лічильників, роторів мікродвигунів і т.д.

### 3.4.6. Вибір магнітотвердих матеріалів і перспективи їх розвитку

Створення магнітотвердих матеріалів з високими властивостями обумовило застосування постійних магнітів у різних приладах і пристроях у багатьох галузях техніки. При виборі матеріалу для виготовлення магніту необхідно враховувати декілька факторів: енергоємність матеріалу, наявність у ньому дефіцитних компонентів, вартість, температурна й часова стабільність, умови його експлуатації й обсяг виготовлення виробів.

Так, чим вище значення  $W_{max}$ , тим менші об'єм магніту й розсіювання його потоку. Магніти з мартенситних сталей з малою енергією  $W_{max}$  характеризуються великими габаритами й підковоподібною формою, магніти із труднодеформівних сплавів – компактною формою скоби, а магніти на основі сплавів РМЗ мають вигляд товстих плівок, що покривають робочу поверхню полюсного наконечника.

Добротність матеріалу магніту в окремих випадках оцінюють за вартістю маси речовини, що містить 1 Дж магнітної енергії. Цей параметр, наприклад, магніту зі сплаву ЮН14ДК24 у 73,5 раза менший, ніж магніту на основі РЗМ. В авіації для порівняння магнітотвердих матеріалів використовують масу магніту на одиницю енергії  $W_{max}$ . Якщо цей параметр магнітів з мартенситних сталей взяти за одиницю, то магніт із альні буде легшим у чотири рази, з магніко – у 16 разів, з фериту – у 40 разів, а зі спеціальних магнітотвердих сплавів на основі РЗМ – у сотні разів.

Енергоємність магніту не повністю характеризує якість магнітотвердого матеріалу, тому що його форма й розміри залежать також від необхідного запасу стійкості до впливу розмагнічувальних полів. З цієї точки зору більш стійкими є ферити й сплави на основі РЗМ.

Сучасний етап розвитку магнітотвердих матеріалів характеризується широким застосуванням магнітів класу RCo<sub>5</sub> і подальшим удосконаленням магнітів класу R<sub>2</sub>(Co,Fe)<sub>17</sub>. Вони дешевші й

мають кращі магнітні властивості. Значення енергії  $W_{max}$  магнітів класу  $RCo_5$  уже досягло своєї теоретичної межі, а магнітів другого покоління класу  $R_2(Co,Fe)_{17}$  – становить тільки 52 % від неї.

Що стосується традиційних матеріалів (феритів, важкодеформівних сплавів), які інтенсивно розроблялися в 40–80-х роках ХХ сторіччя, то теоретична межа їхньої енергії  $W_{max}$  значно нижча, а практичні результати близькі до цього значення. Тому подальший значний прогрес у цій області є малоімовірним.

### 3.5. Магнітні матеріали спеціального призначення

Ці матеріали являють собою особливу групу магнітних матеріалів, застосування яких ґрунтується на специфічних особливостях магнітних властивостей. Розробляються для конкретних вузьких областей застосування й мають найвищі значення одного або двох магнітних параметрів.

До таких належать матеріали із прямокутною петлею гістерезису, сплави з високим ступенем залежності  $\mu$  від температури (термомагнітні), незначною залежністю магнітної проникності від напруженості поля (матеріали з  $\mu = \text{const}$ ), сплави з високою магнітострикцією (магнітострикційні).

#### 3.5.1. Магнітні матеріали із прямокутною петлею гістерезису

Матеріали із прямокутною петлею гістерезису (ППГ) застосовують для виготовлення запам'ятовувальних пристроїв (ЗП) ЕОМ, у логічних, перемикальних, накопичувальних і перерахункових схемах автоматики.

Основними властивостями матеріалів із ППГ є коефіцієнти прямокутності петлі гістерезису  $K_{пк}$  й перемикання  $K_q$ . Коефіцієнт прямокутності  $K_{пк} = V_r/V_s$  характеризує перешкодозахищеність елементів пам'яті: чим він вищий, тим більшим є відношення корисного сигналу до сигналу перешкоди. Коефіцієнт  $K_q$  характеризує швидкість перемагнічування осердя й чисельно дорівнює кількості електрики на одиницю товщини осердя, необхідну для його перемикання зі стану  $+B_s$  (запис '1') у стан  $-B_s$  (запис '0'). Одиниця коефіцієнта перемикання – 1 мкК/м.

Матеріали із ППГ поділяють на кілька груп: ферити, текстуровані стрічки й тонкі магнітні плівки. Ферити із ППГ можуть бути двох типів: зі спонтанною й індукованою (наведеною) прямокутністю петлі гістерезису. У першому випадку форма петлі визначається вибором

складу й умов спікання матеріалу, у другому – термомагнітною обробкою. Більшість феритів із ППГ мають спонтанний характер прямокутності петлі гістерезису, що має місце в умовах незначних неоднорідностей і спотворень структури, сильної кристалічної анізотропії й низької магнітострикції. При цьому в них переважають процеси необоротного зміщення доменних стінок (меж).

Зазначеним характеристикам найбільше відповідають літієві ферити типу  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  і марганець-магнієві типу  $(\text{Mn}, \text{Mg})\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  (табл. 3.1). Уведенням окисів цинку й кальцію регулюють магнітні параметри марганець-магнієвих феритів, одержуючи багатокомпонентні ферити типу Mg-Mn-Zn-Ca.

Таблиця 3.1

Матеріал	Параметр			
	$H_C$ , А/м	$K_{ПК}$	$K_q$ , мкК/м	$t_0$ , °С
Літієві ферити	10...1200	0,89...0,9	48...52	110...630
Марганець-магнієві ферити	56...120	0,93...0,94	48...52	170...250
Багатокомпонентні ферити типу Mg-Mn-Zn-Ca	9,6...24	0,91...0,93	48...52	110...170
Пермалой	20...24	0,95...0,96	79...81	300...630
Сплав Fe-Ni-Co	40...48	0,96	95	580

Випускають близько 25 марок феритів із ППГ. Вони більш поширені, ніж інші матеріали із ППГ, завдяки економічності й простоті виготовлення осердь. Їхній недолік – температурна нестабільність магнітних параметрів, тобто зменшення площі петлі й зниження коефіцієнта  $K_{ПК}$ , що спричиняє збільшення сигналу перешкоди під час записування інформації.

Ферити із ППГ виготовляють у вигляді кільцевих осердь малих розмірів або багатоотвірних плат, лінійок і пластин, у яких область навколо кожного отвору виконує функції окремого осердя.

При роботі в умовах підвищених температур рекомендується використовувати осердя з металевих матеріалів із ППГ, які відрізняються від феритів із ППГ температурною стабільністю й підвищеними магнітними властивостями. Як металеві матеріали із ППГ використовуються пермалой і сплави системи Fe-Ni-Co, леговані молібденом, міддю й іншими металами. Їх випускають у вигляді тонких стрічок завтовшки 3...500 мкм, що характеризуються більш високими робочими частотами, меншими значеннями перемагнічувального поля й більш складною технологією виготовлення осердь.

Останнім часом у ЗП застосовуються тонкі магнітні плівки (завтовшки 0,1...1,0 мкм), які одержують нанесенням магнітного матеріалу

(пермалою, сплаву Fe-Ni-Co, фериту) на скляну або металеву (мідну, алюмінієву, золоту) підкладку. Елементи на склі – більш якісні, мають менший розкид параметрів, але коштують дорожче.

Тонкі магнітні плівки характеризуються однодоменністю по товщині плівки, одноосністю магнітної анізотропії, відсутністю вихрових струмів. Вони практично не старіють, витримують значні ударні навантаження. Запам'ятовувальні пристрої на їх основі виконують у вигляді матриць розміром 0,05x0,05 м, що мають до 2300 комірок, час перемикання становить близько  $10^{-7}$  с.

Високу швидкодію і велику місткість мають ЗП з матеріалів із циліндричними магнітними доменами (ЦМД), що виникають при певних умовах у тонких монокристалічних пластинах і плівках деяких феритів, що мають сильну одноосьову анізотропію. Уперше ЦМД було отримано у феритах РЗМ (ортоферитах), у яких при певних напруженнях поля домени різко набувають форми циліндра з розмірами близько 0,08 мкм і зберігають її в деякому діапазоні зовнішніх полів. Розміри ЦМД в ортоферитах дозволяють забезпечити щільність інформації 0,1...1,0 біт/м<sup>2</sup>.

Менші розміри ЦМД мають ферогранати типу  $R_3Fe_5O_{12}$  та аморфні плівки сплавів РЗМ. Ферогранати мають ЦМД діаметром кілька мікрометрів і забезпечують щільність інформації  $10...10^2$  біт/м<sup>2</sup>. Виготовляють їх нарощуванням (хімічним осадженням) плівки на немагнітну підкладку, найчастіше з немагнітного гранату  $Cd_3Ga_5O_{12}$ .

Аморфні магнітні плівки сплавів перехідних металів із РЗМ типу Cd-Co і Cd-Fe – найбільш перспективні матеріали з діаметром ЦМД менше 1 мкм і щільністю запису інформації до  $10^5$  біт/м<sup>2</sup>. Їх виготовляють методом розпилення на підкладку зі скла або електролітичним осадженням на мідну підкладку. Ці матеріали характеризуються порівняно низькою вартістю й простотою виготовлення.

### 3.5.2. Термомагнітні матеріали

Термомагнітними матеріалами (ТММ) називають матеріали з сильною залежністю намагнічування від температури в інтервалі  $-70...+180$  °С у полях, близьких до насичення. До таких матеріалів належать термомагнітні сплави, багат шарові термомагнітні матеріали й магнітом'які ферити з низькою температурою Кюрі  $t_\theta$ . Із усіх ТММ найбільш численна група – матеріали з лінійною залежністю намагнічування від температури:  $\mu_0 M_S = F(t)$ . Інші термомагнітні матеріали мають нелінійну залежність намагнічування від температури з додатною або від'ємною кривизною характеристики  $\mu_0 M_S = F(t)$ .

Оскільки феромагнітні матеріали мають високу температуру Кюрі  $t_\theta$  (350...1120 °C), то для створення на їх основі термомагнітних матеріалів застосовують засоби її зниження. По-перше, вводять у феромагнітні елементи немагнітні присадки. Наприклад, виготовляють термомагнітний сплав нікелю й міді (до 30...40 %), що має назву «кальмалой». По-друге, температуру Кюрі знижують шляхом структурних перетворень у сплаві. До термомагнітних матеріалів з таким процесом зниження  $t_\theta$  (до 28,5...33,5 %) належать сплав заліза й нікелю (термалой) і спеціально розроблені для температурної компенсації сплави Fe-Ni-Cr (компенсатори), що містять близько 35 % Ni і 8...13 % Cr. Усі вони характеризуються технологічністю, високою лінійністю залежності магнітних характеристик від температури й відтворюваністю параметрів.

Крім термомагнітних сплавів як ТММ застосовують багатошарові (поліметалеві) матеріали, які одержують спільним прокатуванням листів або смуг термомагнітних сплавів з різними властивостями. Властивості таких матеріалів визначаються підбором початкових сплавів і товщин смуг. Для них характерними є однотипність технології виготовлення, різноманітність характеристик і можливість попереднього розрахунку властивостей матеріалу.

Термомагнітні властивості мають також матеріали, виготовлені методами порошкової металургії зі сплаву системи Fe-Ni-Mo, які мають магнітні властивості, аналогічні до властивостей литих термомагнітних матеріалів, але з більшою їх відтворюваністю.

З магнітом'яких феритів як термомагнітні матеріали використовують марганець-цинкові й нікель-цинкові. Однак вони характеризуються низьким значенням  $B_S$  і низькою відтворюваністю властивостей.

Термомагнітні матеріали випускають у вигляді гарячекатаних і кованих прутків, холоднокатаних стрічок і листів. Їх використовують як магнітні шунти регуляторів напруги, магнітні додаткові опори, для термокомпенсації спідометрів, вимірювальних приладів, лічильників НВЧ-пристроїв, а також для регулювання параметрів.

### **3.5.3. Магнітострикційні матеріали**

Явище магнітострикції відкрив 1847 р. англієць Р. Джоуль. Більшість сучасних магнітом'яких і магнітотвердих матеріалів характеризуються певною магнітострикцією.

Магнітострикційні матеріали – це матеріали, що мають значні магнітострикційні й магнітопружні ефекти. При магнітострикційному ефекті спостерігається змінення розмірів зразка, розташованого в магнітному полі, при магнітопружному – магнітні властивості змінюються при механічних впливах.



Основними параметрами магнітострикційних матеріалів крім індукції насичення  $B_s$ , коерцитивної сили  $H_C$ , температури Кюрі  $t_\theta$  і коефіцієнта поздовжньої магнітострикції  $\lambda_\ell$  є такі:

– коефіцієнт магнітомеханічного (електромеханічного) зв'язку, що характеризує енергетичні співвідношення при магнітострикційних коливаннях і дорівнює квадратному кореню з відношення перетвореної (магнітної або механічної) енергії до підводжуваної (відповідно механічної або магнітної) енергії в одиниці об'єму магнітострикційного матеріалу;

– магнітострикційна стала  $a = d\sigma/dB$ , що характеризує працездатність матеріалу випромінювачів;

– магнітострикційна стала чутливості  $b = dB/d\sigma$  ( $\sigma$  – механічне напруження), що характеризує працездатність матеріалу приймачів.

Класифікувати магнітострикційні матеріали можна або за типом матеріалу (чисті метали, сплави, ферити), або за призначенням (для акустики, радіотехнічних пристроїв, магнітопружних перетворювачів).

Найбільш широко застосовуваним магнітострикційним матеріалом протягом тривалого часу був нікель, який зараз поступово витісняється іншими магнітострикційними матеріалами й п'єзокерамікою. Перетворювачі на основі нікелю виготовляють із нікелевої стрічки, яку піддають оксидаційному відпалу (нагрівання до 800 °С, витримка 15–25 хв і повільне охолодження) для створення міцної електроізолювальної оксидної плівки.

Як магнітострикційні сплави використовують сплав системи Fe-Co (пермендюр), альфери, гіперко, нікосі й сплави на основі РЗМ. *Пермендюр* – магнітом'який сплав, розроблений в 30-х роках ХХ століття в США. Містить кобальт (48...51 %), ванадій (1,5...2 %), інше – залізо. Має границю міцності  $\sigma_B = 1177$  МПа,  $\delta = 1$  %. Магнітні властивості пермендюру наведено в табл. 3.2.

Таблиця 3.2

Матеріал	Густина, кг/м <sup>3</sup>	$\lambda_\ell \cdot 10^{-6}$	$B_s$ , Тл	$H_C$ , А/м	$K_{зв}$	$t_\theta$ , °С	$\rho \cdot 10^2$ , мкОм·м
Нікель	8900	-(30...34)	0,61	56...64	0,3	360	8...9
Пермендюр	8150	60...100	2,4	128...160	0,37	980	26
Альфер	6700	35...50	1,34...1,5	48...56	0,23		90
Нікосі	8800	25...27	0,625	160...240	0,49		6...18
Гіперко	8100	55	2,42	80	0,14		14
Ферити	5250	-(9...28)	0,33...0,55	28...320	0,14... ...0,38	260... ...590	понад 10 <sup>2</sup>

Кування й прокатку пермендюру виконують при  $t = 900...1180$  °С з подальшим гартуванням у воді, після чого пластичність стає достатньою для холодної прокатки. Напівфабрикати з нього виготовляють у вигляді поковок прутків, смуг, холоднокатаних стрічок і листів, дроту й плющеної стрічки.

Крім магніострикційного призначення пермендюр використовують для виготовлення магнітопроводів, електромагнітів, роторів і статорів електричних машин, полюсних наконечників, магнітних лінз, трансформаторів, телефонних мембран тощо.

*Нікосі* характеризується високою корозійною стійкістю й технологічністю. Має найвищий коефіцієнт зв'язку  $K_{ze}$ , але його  $\lambda_e$  менше, ніж нікелю. Містить кобальт (3,5...4,5 %), кремній (1,3...2 %), близько 6 % домішок, інше – нікель. Поставляють його у вигляді тонких труб і листів завтовшки 0,1...0,2 мм. Елементи, виготовлені з нікосі, відпалюють ( $t = 800...1000$  °С) для підвищення магніострикційних параметрів.

*Альфер* – магнітом'який сплав. Уперше його було застосовано в Японії в 40-х роках ХХ століття. Містить 7,5...13,8 % алюмінію, інше – залізо. Характеризується високими показниками щодо магніострикції, міцності ( $\sigma_B = 570...785$  МПа) і питомого опору. Має відносне подовження  $\delta = 1...15$  %. Піддається обробці тиском, різанням, зварюванням, хоча дуже крихкий.

Крім розглянутих сплавів як магніострикційні використовуються сплави систем Fe-Cr, Fe-Ni, Fe-Pt, гіперко й ін. Однак через специфічні недоліки вони не мають широкого промислового застосування.

В останні роки як магніострикційні матеріали набувають застосування магніострикційні ферити (п'єзомагнітна кераміка), тому що порівняно з чистими металами й сплавами вони мають технологічні переваги. Оскільки їхній питомий електричний опір у  $10^8-10^{11}$  разів більший, ніж інших магніострикційних матеріалів, то їхні втрати на вихрові струми є незначними, тому вироби з них можуть бути монолітними й високочастотними, будь-яких розмірів і складних форм.

Як магніострикційні матеріали застосовуються нікелеві, нікельцинкові, нікель-кобальтові й багатокomпонентні ферити, загальна хімічна формула яких має вигляд  $NiO-ZnO-CuO-CoO-FeO-Fe_2O_3$ . Через низьку міцність  $\sigma_B$  (у 7–10 разів меншу, ніж металів і сплавів) і меншу індукцію  $B_S$  область їх застосування обмежується перетворювачами електромеханічних і магніострикційних фільтрів, акустичними приймачами й випромінювачами малої й середньої потужності.

Магніострикційні матеріали всіх груп використовують для виготовлення чутливих елементів магнітопружних перетворювачів, що за-

стосовуються в автоматичній й вимірювальній техніці, осердь випромінювачів і приймачів в електроакустиці (ехолотів) і ультразвуковій техніці, осердь магніострикційних та електромеханічних фільтрів і ліній затримки в радіотехніці й техніці зв'язку, магніострикційних стабілізаторів частоти (замість кварцу) і т.д.

### **3.5.4. Магнітні матеріали з постійною магнітною проникністю**

До таких матеріалів належать пермінвар, ізоперм і спеціальні ферити. Магнітна проникність цих матеріалів не залежить у певних межах від напруженості магнітного поля  $H$ , вони мають вузьку петлю гістерезису.

*Пермінвар* було розроблено 1921 р. у США. Містить нікель (40...68 %), кобальт (22...25 %), інше – залізо. Може мати домішки молібдену (2...4 %) і хрому (до 2 %). Постійність магнітної проникності зберігається в магнітних полях з напруженістю нижче 320 А/м. Коерцитивна сила сплавів  $H_c \cong 300$  А/м. Виплавлені в індукційних печах злитки піддають куванню, гарячій або холодній прокатці, складному багатоступеневому відпалу. Пермінвар використовують для виготовлення осердь магнітних підсилювачів, трансформаторів, котушок постійної індуктивності, дроселей, елементів ЕОМ і радіоапаратури.

*Ізоперм* уперше було створено 1933 р. у Німеччині. Містить до 40 % нікелю, інше – залізо. Пізніше було розроблено сплави ізоперму з домішками міді (13...15 %) і алюмінію (4...5 %). Магнітних властивостей ізоперму надають холодною прокаткою зі ступенем обтиснення 98,5 %, відпалом ( $t = 1000...1200$  °С протягом години) і вторинною холодною прокаткою зі ступенем обтиснення 50 %. Найбільш високі й стабільні магнітні властивості має потрійний ізоперм системи Ni-Cu-Fe, магнітні моменти доменів якого орієнтуються перпендикулярно до напрямку прокатування. Постійність магнітної проникності спостерігається до напруженості поля 600 А/м. Ізоперми використовують для виготовлення осердь котушок індуктивності контурів високочастотної телефонної апаратури.

При високих частотах застосовуються спеціальні ферити (нікель-цинкові) із присадкою окису кобальту CoO.

## **4. ДІЕЛЕКТРИКИ**

### **4.1. Загальні відомості й класифікація діелектриків**

Поняття «діелектрики» увів 1839 р. М. Фарадей, характеризуючи їх як речовини, у яких може довго існувати електричне поле.

Основна властивість діелектриків – здатність поляризуватися. На відміну від провідників, у яких за умов відсутності струму сумарне поле дорівнює нулю, у діелектриках заряди зміщуються обмежено й поле зберігається, хоча й меншої напруженості.

Відповідно до зонної теорії діелектрики – це речовини, заборонена зона яких є настільки великою, що в нормальних умовах вони не мають електропровідності. У дійсності вони містять деяку кількість вільних носіїв заряду, тому через них тече певний, хоча й малий струм. Через це діелектрики, на відміну від інших матеріалів, уважаються електроізоляційними (непровідними) матеріалами із провідністю, меншою в  $10^{12}$ – $10^{25}$  разів, ніж металів.

Поняттям «електроізоляційний матеріал» користуються як синонімом поняття «діелектрик», хоча між ними існує чітка значна відмінність. Основна властивість діелектрика – здатність до поляризації, а електроізоляційного матеріалу – мінімальна здатність проводити електричний струм. Тому електроізоляційні матеріали можна розглядати як більш вузький клас матеріалів порівняно з діелектриками.

На цей час до діелектриків відносять матеріали із шириною забороненої зони більше 3 еВ і питомим електричним опором більше  $10^9$  Ом·м.

Діелектрики – найчисленніша група електрорадіоматеріалів з ковалентним, поляризаційним або іонним зв'язком. Різноманітність властивостей й областей практичного застосування утруднює класифікацію діелектриків. Оскільки єдиного підходу до класифікації діелектриків не існує, то їх підрозділяють за різними ознаками:

- агрегатним станом – газоподібні, рідкі, тверді й такі, що твердіють (у початковому стані це рідини, а у виробі – тверді тіла);
- хімічним складом – органічні, неорганічні, кремнійорганічні й елементоорганічні;
- структурою – аморфні, кристалічні, змішані;
- походженням – природні, штучні й синтетичні;
- електричною структурою – нейтральні й полярні;
- виконуваними функціями – пасивні (електроізоляційні й конденсаторні), активні (матеріали з керованими параметрами).

## **4.2. Електричні властивості діелектричних матеріалів**

### **4.2.1. Поляризація діелектриків**

*Поляризація* – це стан діелектрика, що характеризується наявністю електричного моменту будь-якого елемента його об'єму. Під дією електричного поля відбувається процес обмеженого зміщення або

орієнтації зв'язаних електричних зарядів. Це зміщення обмежене розмірами атома або молекули, а в деяких випадках параметрами кристалічної решітки.

Унаслідок зміщення зв'язаних зарядів елементарний об'єм діелектрика набуває індукованого (наведеного) електричного моменту  $\vec{p}_i$ , що є пропорційним напруженості електричного поля  $E$ :

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}, \quad (4.1)$$

де  $\alpha$  – *поляризованість* (здатність частинки набувати електричного дипольного моменту в електричному полі).

*Поляризованість* усього об'єму діелектрика

$$\vec{P} = \sum_{i=1}^n \vec{p}_i = N \alpha E, \quad (4.2)$$

де  $N$  – концентрація індукованих диполів.

Поляризованість більшості діелектриків у слабких полях зв'язана з поляризованістю й *діелектричною сприйнятливістю* співвідношенням

$$P = \epsilon_0 \chi E, \quad (4.3)$$

де  $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{Ф/м}$  – електрична стала,  $\chi$  – діелектрична сприйнятливість (здатність середовища поляризуватися, що являє собою дипольний момент одиниці напруженості поля).

Для характеристики процесу поляризації частіше використовують інший безрозмірний параметр – *відносну діелектричну проникність*  $\epsilon$ , величину якої можна подати як відношення ємності або заряду конденсатора з даним діелектриком до ємності або заряду вакуумного конденсатора.

Щоб знайти зв'язок між  $\chi$  і  $\epsilon$ , прирівняємо праві частини формул для електричного зміщення  $D$ :

$$D = \epsilon_0 \epsilon E; \quad (4.4)$$

$$D = \epsilon_0 E + P. \quad (4.5)$$

Підставивши замість  $P$  вираз (4.3)

$$\epsilon_0 \epsilon E = \epsilon_0 E + \epsilon_0 \chi E \quad (4.6)$$

і скоротивши рівняння на  $\epsilon_0$  і  $E$ , одержимо

$$\epsilon = 1 + \chi. \quad (4.7)$$

Оскільки величина  $\chi$  додатна й тільки для вакууму  $\chi = 0$ , то для всіх діелектриків  $\epsilon > 1$ .

Переходячи до розгляду явища поляризації, слід розрізнити два її основні види: перший – поляризація, що відбувається під впливом поля практично миттєво, цілком пружно, без розсіювання енергії, тобто без виділення тепла; другий – поляризація, що зростає й спадає уповільнено, супроводжується розсіюванням енергії в діелектрику,

тобто його нагріванням. Другий вид поляризації називають *релаксаційною* поляризацією.

До першого виду поляризації належать електронна й іонна, а інші – релаксаційні. Особливим механізмом поляризації є *резонансна*, що має місце в діелектриках при світлових частотах і є неістотною для практики.

Крім поляризації, що виникає під дією зовнішнього поля, існує й мимовільна (спонтанна) за відсутності поля. Крім того, у деяких випадках поляризація відбувається під дією механічних напруг (у п'єзоелектриках).

Різні механізми поляризації можуть мати місце одночасно в одному матеріалі. У цьому випадку еквівалентну схему діелектрика можна зобразити у вигляді ряду конденсаторів, під'єднаних паралельно до джерела напруги  $U$  (рис. 4.1).

Ємність  $C_0$  відповідає власному полю електродів, а всі інші ємності  $C$  – різним механізмам поляризації; опір  $r$  – еквівалент втрат енергії при механізмах поляризації;  $R_{із}$  – опір струму наскрізної електропровідності.

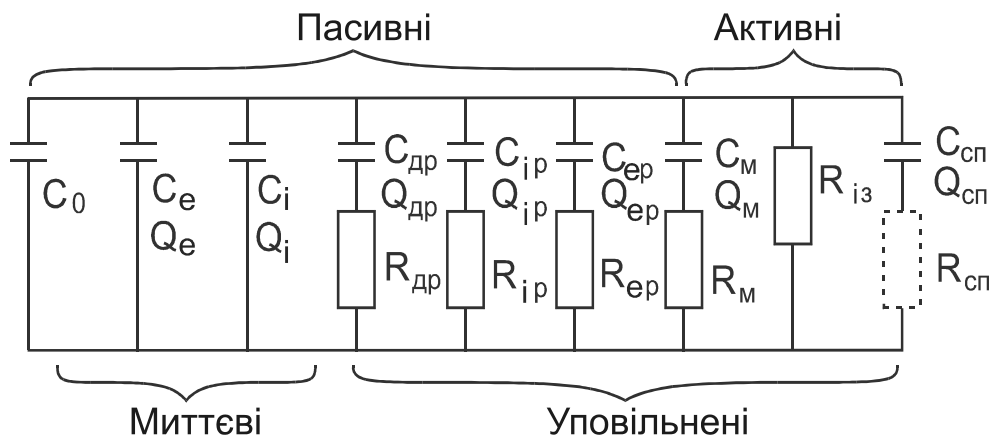


Рис. 4.1. Еквівалентна схема діелектриків

*Електронна* поляризація (рис. 4.2, а) являє собою пружне зміщення відносно ядра (*орієнтаційна*) і деформацію (*деформаційна*) електронних орбіт атомів та іонів.

Електронна поляризація відбувається у всіх атомах та іонах будь-якого діелектрика незалежно від наявності в них інших видів поляризації. Вона встановлюється за час  $\tau_e = 10^{-14} \dots 10^{-15}$  с, тому проявляється на всіх частотах електричного поля аж до оптичних.

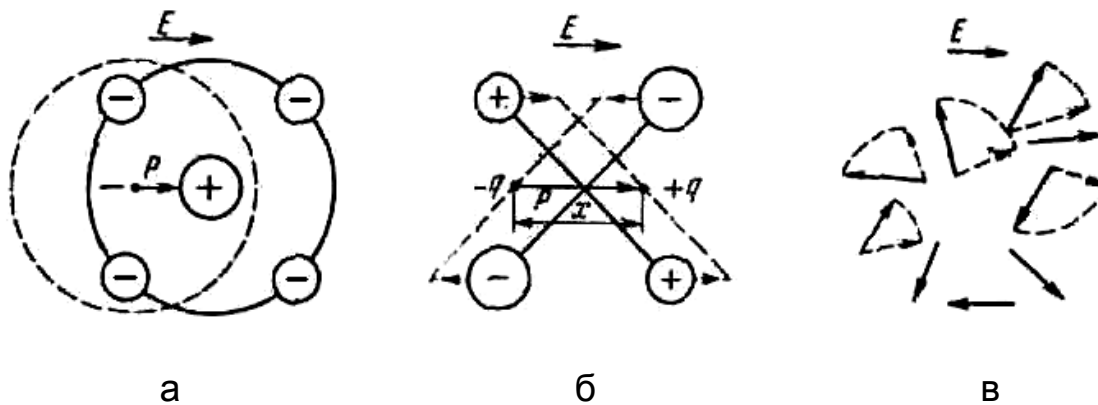


Рис. 4.2. Види поляризації

*Іонна* поляризація (рис. 4.2, б) є характерною для твердих тіл з іонною будовою й обумовлюється зміщенням пружнозв'язаних різномірно заряджених іонів. Центри позитивних і негативних зарядів  $q$  іонів комірки, які перед прикладенням поля збігаються, зміщуються під його дією на відстань  $x$  через зміщення іонів у протилежних напрямках, унаслідок чого елементарна комірка набуває індукованого електричного моменту  $P_n = qx$ . Час установлення іонної поляризації  $\tau_i = 10^{-13} \dots 10^{-14}$  с.

*Дипольна* поляризація (рис. 4.2, в) полягає в тому, що дипольні полярні молекули, що хаотично рухаються, частково орієнтуються в напрямку поля. Поворот диполів потребує подолання деякого опору, тому цей вид поляризації відбувається із втратою електричної енергії, тобто з нагріванням діелектрика. Поляризація відбувається значно повільніше ( $\tau_d = 10^{-8} \dots 10^{-10}$  с). Зі збільшенням частоти поля дипольна поляризація зменшується, тому що диполі не встигають орієнтуватися за полем.

Після зняття прикладеної напруги поляризованість  $P_d$  дипольної поляризації зменшується за експоненціальним законом

$$P_d = P_0 e^{-t/\tau}, \quad (4.8)$$

де  $P_0$  – поляризованість у момент часу  $t = 0$ , що відповідає зняттю напруги,  $\tau$  – *час релаксації* (проміжок часу, протягом якого впорядкованість диполів унаслідок теплового руху знижується в  $e \approx 2,7$  раза).

Дипольна поляризація є характерною для полярних газів і рідин. У твердих полярних органічних речовинах дипольна поляризація обумовлена поворотом не молекул, а наявних у них радикалів, тому її називають *дипольно-радикальною*.

*Електронно-релаксаційний та іонно-релаксаційний* види поляризації обумовлені тепловими перекиданнями в напрямку дії зовнішнього електричного поля електронів та іонів на відстані, що переви-

щують пружні зміщення (радіус атома або сталу кристалічної решітки). Але при цьому, на відміну від явища електропровідності, частинки не стають носіями струму, а сам процес має локальний характер і при знятті поля слабшає за експонентою. Час установлення цих видів поляризації  $\tau_{ep} = 10^{-5}$  с,  $\tau_{ip} = 10^{-3}$  с.

*Структурна (міграційна)* поляризація – це додатковий механізм поляризації в твердих тілах неоднорідної структури при наявності макроскопічних неоднорідностей, провідних і напівпровідних включень, шарів з різною провідністю й т.д. Вона також виникає в приелектродних областях і на межах розділу шарів.

При внесенні матеріалів з такими неоднорідностями в електричне поле вільні електрони й іони переміщуються в межах неоднорідностей, утворюючи великі локальні поляризовані області. Процеси встановлення й зняття структурної поляризації порівняно повільні й можуть тривати протягом секунд, хвилин і навіть годин.

*Спонтанна (мимовільна)* поляризація є характерною для сегнетоелектриків – матеріалів доменної будови. Домен – макрообласть, електричні моменти частинок якої напрямлені в один бік навіть за відсутності зовнішнього поля. Оскільки орієнтація сумарних електричних моментів доменів різна, то за відсутності поля весь об'єм діелектрика електрично є нейтральним. Накладення зовнішнього поля сприяє переважній орієнтації електричних моментів, що створює ефект сильної поляризації.

*Залишкова* поляризація зберігається в діелектриках тривалий час протягом місяців після усунення зовнішнього електричного поля внаслідок недостатньої теплової рухливості зміщених частинок. Залишкова поляризація є характерною для високополімерних матеріалів (*електретів*) і являє собою як би «заморожену» дипольну поляризацію.

Залежно від здатності поляризуватися діелектрики класифікують так:

а) *нейтральні* – тільки з електронною поляризацією й малою величиною  $\epsilon$ ;

б) *дипольні (полярні)* – з електронною й дипольною поляризацією й порівняно великою величиною  $\epsilon = 3 \dots 8$ ;

в) *іонні* – з електронною, іонною, електронно-релаксаційною й іонно-релаксаційною поляризацією;

г) *сегнетоелектрики* – зі спонтанною поляризацією й дуже великою величиною  $\epsilon$ ;

д) *п'єзоелектрики* – матеріали, здатні поляризуватися під дією механічних навантажень;

е) *електрети* – матеріали з аморфною або кристалічною струк-



турою, що мають залишкову поляризацію й здатні створювати в навколишньому просторі постійне електричне поле.

Виходячи із природи й виду діелектрика його діелектрична проникність, що характеризує ступінь поляризації, по-різному залежить від параметрів поля (частоти  $f$  і напруженості електричного поля  $E$ ) і середовища (температури  $t$ , тиску  $P$  і вологості  $\psi$ , %).

Як уже зазначалося, час установаження електронної й іонної поляризації досить малий. У цьому випадку поляризація встановлюється за дуже невеликий час порівняно з півперіодом напруги. Тому в неполярних діелектриках немає залежності  $\epsilon$  від частоти.

Що стосується інших діелектриків, то залежність  $\epsilon = F(f)$  має спадний характер зі сходами, що відповідають відключенням видів поляризації (починаючи із самої повільної). Наприклад, для неоднорідного діелектрика, у якому спостерігаються структурний, релаксаційний і миттєвий види поляризації, залежність діелектричної проникності від частоти зображено на рис. 4.3.

Типові криві залежності діелектричної проникності від температури  $t$  зображено на рис. 4.4.

На процес поляризації нейтральних діелектриків температура безпосередньо не впливає. Однак унаслідок теплового розширення речовини кількість молекул, що поляризуються в одиниці об'єму, зменшується й  $\epsilon$  при підвищенні температури також має зменшуватися (див. рис. 4.4, а, б).

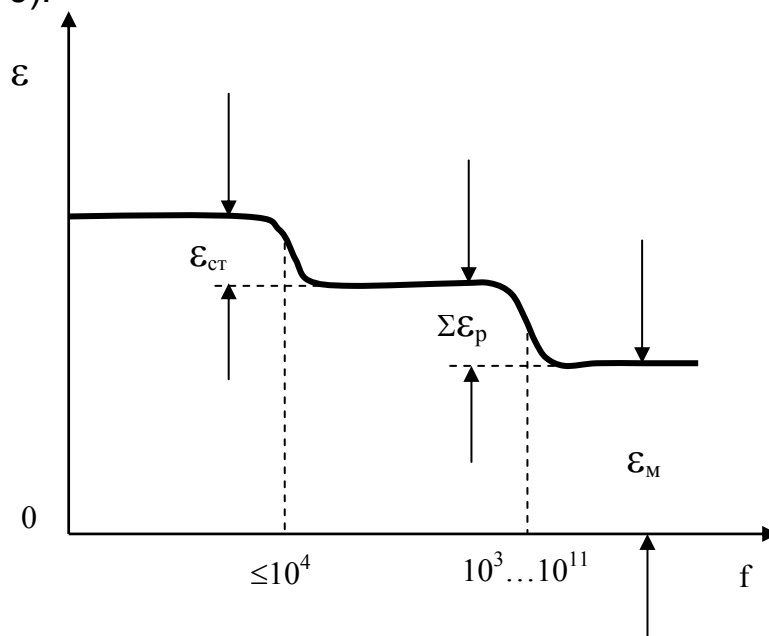


Рис. 4.3. Залежність  $\epsilon = F(f)$  для неоднорідного діелектрика

Різке зміння  $\epsilon$  на графіку (див. рис. 4.4, а) для кристалічного нейтрального діелектрика пояснюється фазовим переходом із твер-

дого стану в рідкий.

Підвищення температури іонних діелектриків послабляє зв'язок між окремими іонами, полегшує їх взаємне переміщення під дією поля, збільшує іонну поляризацію й діелектричну проникність  $\epsilon$  (див. рис. 4.4, г).

У дипольних діелектриках при низькій температурі рухливість молекул низька, диполі не орієнтуються під дією поля й значення  $\epsilon$  мале. Зі збільшенням температури збільшується рухливість частинок, зменшується енергія взаємодії між ними й полегшується їх орієнтація під дією зовнішнього поля, а також спостерігається посилення дипольної поляризації й збільшення діелектричної проникності  $\epsilon$ . Однак при подальшому нагріванні кінетична енергія теплового руху частинок настільки збільшується, що руйнує орієнтацію диполів, і проникність  $\epsilon$  починає зменшуватися. Тому крива  $\epsilon = F(t)$  для речовин з дипольною поляризацією має характерний максимум (див. рис. 4.4, в).

Залежно від впливу напруженості поля  $E$  на діелектричну проникність  $\epsilon$  всі діелектрики поділяють на лінійні й нелінійні.

Діелектрична проникність  $\epsilon$  лінійного діелектрика не залежить від  $E$ . Ємність конденсатора з лінійним діелектриком змінюється тільки зі змінням його геометричних розмірів, а не напруженості електричного поля.

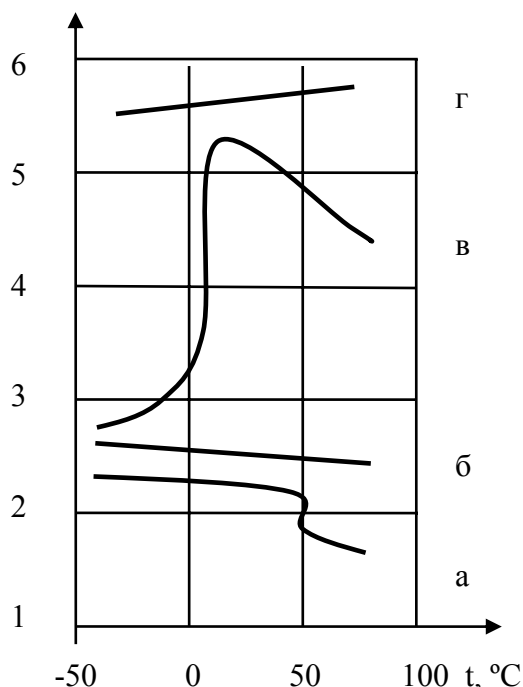


Рис. 4.4. Залежність  $\epsilon = F(t^\circ)$  для різних діелектриків

Ємність конденсатора з нелінійним діелектриком стає керованою електричним полем, тому нелінійні діелектрики називають *активними* (керованими).

Зазвичай діелектрична проникність  $\epsilon$  при збільшенні тиску  $p$  збільшується, тому що при всебічному стиску збільшується щільність  $i$ , отже, кількість здатних поляризуватися молекул в одиниці об'єму.

Діелектрична проникність гігроскопічних діелектриків ( $\epsilon$  яких менше  $\epsilon$  води) збільшується зі зволоженням, тому що частинки води беруть участь у процесі поляризації.

## 4.2.2. Електропровідність діелектриків

### Основні поняття

За своїм призначенням електроізоляційні матеріали під впливом постійної напруги повинні мати нескінченно великий питомий опір і бути непровідниками. Однак їхній питомий опір має скінченне, хоча й надзвичайно велике, значення, і через них проходить незначний струм, який називають *струмом витоку*  $I_{вум}$ .

Поляризаційні процеси в речовині, що відбуваються в часі до моменту встановлення рівноважного стану, спричиняють появу *поляризаційних струмів*, а саме *струмів зсуву*  $I_3$  від миттєвих видів поляризації й *струмів абсорбції*  $I_{абс}$  від уповільнених.

Наявність у діелектриках невеликої кількості вільних носіїв заряду і їхня інжекція з електродів сприяють появі *струмів наскрізної електропровідності*  $I_{наск}$ .

Таким чином, повний струм витоку в діелектрику являє собою суму струмів:

$$I_{вум} = I_3 + I_{абс} + I_{наск} . \quad (4.9)$$

Струми зсуву й абсорбції протікають лише в короткі проміжки часу після вмикання й вимикання електричного поля. У початковий проміжок часу в колі протікає швидко спадний струм зсуву  $I_3$ . Струм абсорбції  $I_{абс}$  є складовою струму, що повільно змінюється й обумовлений перерозподілом і поглинанням вільних зарядів в об'ємі діелектрика. Деякі носії заряду зустрічають на своєму шляху пастки – дефекти, що захоплюють й утримують їх. Коли всі пастки заповнюються носіями, струм  $I_{абс}$  припиняється й залишається тільки струм  $I_{наск}$  (рис. 4.5).

На відміну від електропровідності провідників і напівпровідників у твердих діелектриках розрізняють *об'ємну* й *поверхневу* електропровідність, тому наскрізний струм має дві складові – об'ємний  $I_v$  і поверхневий  $I_s$  струми:

$$I_{\text{наск}} = I_v + I_s. \quad (4.10)$$

Для порівняльного оцінювання об'ємної й поверхневої електропровідності різних діелектриків використовують питому об'ємну  $\gamma_v$  і питому поверхневу  $\gamma_s$  провідність, а також питомий об'ємний  $\rho_v$  і питомий поверхневий  $\rho_s$  опір.

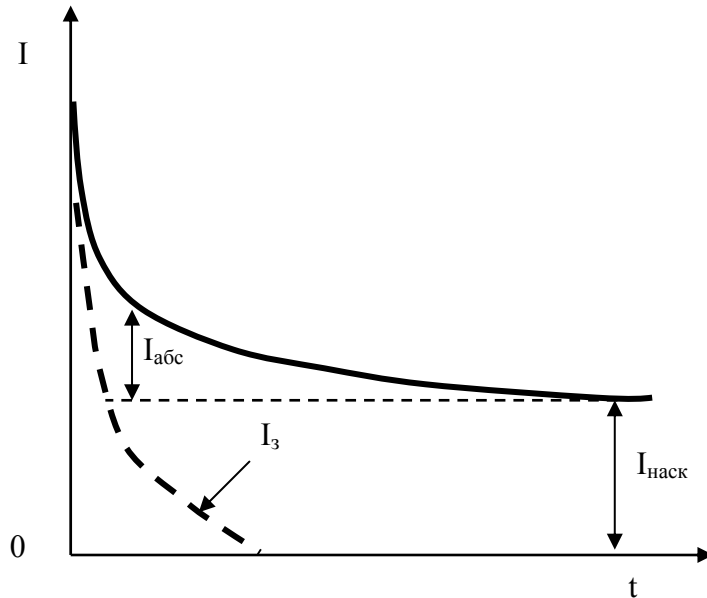


Рис. 4.5. Змінення струму в діелектрику

Питомий об'ємний опір  $\rho_v$  чисельно дорівнює опору куба з ребром завдовжки один метр, подумки виділеного з досліджуваного матеріалу, якщо струм проходить через дві протилежні грані цього куба:

$$\rho_v = R_v \frac{S}{h}, \quad (4.11)$$

де  $R_v$  – об'ємний опір, Ом;  $S$  – площа електрода,  $\text{м}^2$ ;  $h$  – товщина зразка, м.

Питомий поверхневий опір  $\rho_s$  чисельно дорівнює опору квадрата будь-яких розмірів, подумки виділеного на поверхні матеріалу, якщо струм проходить через дві протилежні сторони цього квадрата:

$$\rho_s = R_s \frac{d}{l}, \quad (4.12)$$

де  $R_s$  – поверхневий опір, Ом;  $d$  і  $l$  – розміри квадрата, м.

На відміну від провідників електропровідність діелектриків може бути електронною, іонною й моліонною. Перші два види електропровідності обумовлені рухом електронів та іонів, а третій – характерний для колоїдних систем, у яких одна фаза у вигляді дрібних частинок (крапель, зерен, порошин) рівномірно зважена в іншій фазі. Ці частин-

ки є зарядженими групами молекул, їх називають *моліонами*. Під дією поля вони починають рухатися, їх концентрація в різних частинах діелектрика змінюється.

Механізм електропровідності діелектриків залежить від їхнього агрегатного стану. Газоподібні діелектрики мають дуже малу провідність. Значний струм у них виникає під дією зовнішніх факторів або сильного електричного поля.

Зовнішні фактори, що спричиняють іонізацію газів: різні промені (рентгенівські, ультрафіолетові й космічні), радіоактивне випромінювання, а також сильне нагрівання газу. При поглинанні енергії атоми газу гублять електрон, перетворюючись на позитивний іон. Нейтральний атом, приєднавши вивільнений електрон, перетворюється на негативний іон.

При дії електричного поля іонізація відбувається внаслідок зіткнень іонів та електронів, прискорених електричним полем, з молекулами газу (*ударна іонізація*).

Електропровідність рідких діелектриків має іонний характер. Причому в нейтральних рідинах вона визначається наявністю дисоційованих на іони домішок, у тому числі води. У дипольних рідинах електропровідність залежить не тільки від домішок, але й від дисоціації молекул самої рідини.

У рідких діелектриках, що являють собою колоїдні системи, реалізується моліонна електропровідність. Під дією сильних електричних полів у рідких діелектриках спостерігається електронна електропровідність. Вільні електрони виникають унаслідок ударної іонізації так само, як і в газах.

Електропровідність твердих діелектриків обумовлена як переміщенням іонів самого діелектрика, так і іонів домішок, а в деяких матеріалах – наявністю вільних електронів.

Поверхнева електропровідність обумовлена наявністю води, забрудненнями й різними дефектами поверхні діелектрика. Питома поверхнева провідність тим менша, чим менша полярність речовини й чистіше поверхня діелектрика. Крім того, вона залежить від типу діелектрика – *гідрофобний* (з поверхнею, що не змочується) або *гідрофільний* (з поверхнею, що змочується), нерозчинний у воді, частково розчинний або об'ємно-пористий.

Найнижчу поверхневу провідність мають нейтральні (гідрофобні) діелектрики, а найвищу – об'ємно-пористі.

Поверхневу провідність зменшують очищенням поверхні діелектрика, його просоченням, нанесенням спеціальних покриттів.

Поляризація й електропровідність діелектрика супроводжуються наявністю поляризаційних струмів або струмів наскрізної провідності.

Однак між ними існує кілька відмінностей:

1. Поляризація має «масовий» характер, тобто в ній беруть участь усі частинки речовини. Електропровідність визначається зазвичай наявністю в діелектрику забруднень і різних вкраплень, частинки яких і створюють струм  $I_{наск}$ .

2. При поляризації частинки зміщаються на незначні відстані, а при вимиканні поля повертаються через певний час у початковий стан. Частинки ж електропровідності зміщаються по замкнутому електричному колу від одного до іншого електрода джерела поля.

3. Поляризація виникає тільки в моменти вмикання й вимикання постійного електричного поля. Змінні електричні поля характеризуються постійною наявністю в діелектрику процесів поляризації й електропровідності, напрямок дії яких змінюється зі змінням частоти поля.

4. Струм електропровідності чисто активний, струм зсуву  $I_3$  – реактивний ємнісний, а струм абсорбції  $I_{абс}$  містить як активну, так і реактивну ємнісну складові.

З підвищенням температури підвищуються ступінь іонізації й рухливість іонів, зменшується в'язкість матеріалу, тому електропровідність діелектриків експоненціально збільшується за законом

$$\gamma = Ae^{-\alpha/T}, \quad (4.13)$$

де  $A$  і  $\alpha$  – константи, що характеризують діелектрик;  $e$  – основа натуральних логарифмів.

Для зволжених матеріалів залежність електричного опору від температури має більш складний характер. У період інтенсивного випаровування вологи опір збільшується на кілька порядків, а потім змінюється за звичайним законом.

При великих напруженостях поля провідність діелектриків не підпорядковується закону Ома. У забруднених матеріалах і в чистих іонних кристалах струм швидко зростає: у перших – різко збільшується кількість носіїв заряду, а в других – є наявною електронна провідність. У неіонних діелектриках високої чистоти спочатку спостерігається збільшення провідності, а потім настає насичення, тому що в них кількість носіїв заряду досить обмежена.

Зволоження впливає на опір діелектрика (особливо пористого), оскільки вода сприяє дисоціації і є джерелом іонів. Так, зі збільшенням вологості від 0 до 70 % зменшується об'ємний опір  $\rho$  пористих матеріалів від  $10^{12}$  до  $10^6$  Ом·м, а наявність вологи на поверхні різко підвищує поверхневу провідність, і струм  $I_s$  може навіть перевищити струм  $I_v$ .

### 4.2.3. Діелектричні втрати

Діелектрик, розташований в електричному полі, нагрівається внаслідок розсіювання деякої кількості електричної енергії. Йдеться про втрати потужності, тобто про середню за деякий проміжок часу енергію, що перетворилася на тепло. Величину втрат потужності в діелектрику під дією прикладеної до нього напруги називають *діелектричними втратами*.

Діелектричні втрати – небажане явище, оскільки наслідками є погіршення найважливіших властивостей діелектриків і прискорення процесу їх старіння. У сильних полях нагрівання призводить до зменшення надійності устаткування, а в слабких – спричиняє небажане підвищення струмів витoku в колах.

З фізичної точки зору розрізняють три головні процеси, наслідком яких є діелектричні втрати.

Основний процес, що спричиняє діелектричні втрати, – електропровідність, що характеризується *втратами на електропровідність*. Втрати на електропровідність наявні у всіх діелектриках і при підвищених температурах є найбільшими.

Друга причина появи втрат – уповільнені види поляризації, втрати від яких називають *втратами на поляризацію*. Вони найбільші на високих частотах, коли починає позначатися відставання поляризації від змінення поля.

В області сильних полів до зазначених процесів додаються *втрати на іонізацію*, що виникають при іонізації діелектрика.

При аналізі діелектричних втрат усі зазначені процеси вважаються незалежними, а загальні втрати відповідно до принципу суперпозиції є сумою складових, спричинених окремими механізмами втрат.

Діелектричні втрати незручно виражати в абсолютному вигляді, тому що вони залежать від об'єму діелектрика. Можна було б використати *питомі діелектричні втрати*, віднесені до одиниці об'єму, але при цьому виникають практичні незручності, пов'язані зі знаходженням об'єму, тому що необхідно враховувати складність форм деталей з діелектриків. Тому перевага віддається показникам, які залежать від якості матеріалу. Такими показниками є коефіцієнт і тангенс кута діелектричних втрат.

Величина діелектричних втрат залежить від характеру електричного поля. Оскільки в постійному полі процесом поляризації можна знехтувати, то діелектричні втрати, обумовлені тільки наскрізною провідністю, є незначними й визначаються виразом  $P = UI_{наск}$ .

При змінній напрузі розсіювання енергії відбувається не тільки

внаслідок наскрізної електропровідності, але й через релаксаційні види поляризації. У цьому випадку прийнято замінити діелектрик еквівалентною схемою – *паралельною* або *послідовною*.

Для заміни діелектрика еквівалентною схемою необхідним є виконання трьох умов: по-перше, втрати в еквівалентній схемі повинні дорівнювати втратам у діелектрику; по-друге, повинні бути однаковими кути зсуву фаз між струмом і напругою в еквівалентній схемі й у діелектрику; по-третє, еквівалентна схема повинна містити елемент, на якому виділяються втрати, – активний опір.

Еквівалентні схеми являють собою ідеальний конденсатор, підключений паралельно (рис. 4.6, а) або послідовно (рис. 4.6, б) з активним опором. На рис. 4.6 показано векторні діаграми струмів (для паралельної схеми) і напруг (для послідовної схеми).

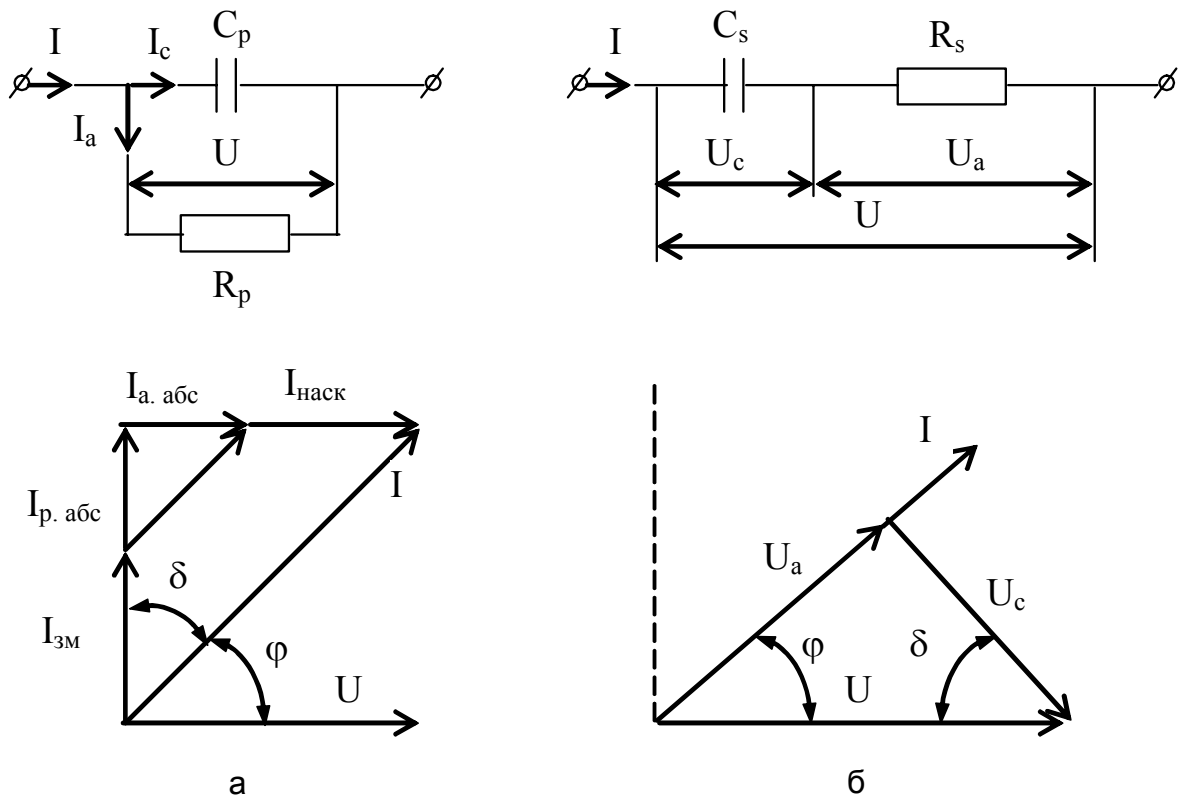


Рис. 4.6. Еквівалентні схеми й векторні діаграми для них

Кут  $\delta$  доповнює до  $90^\circ$  кут зсуву фаз  $\varphi$  і має назву *кута діелектричних втрат*. Але втрати прийнято виражати тангенсом цього кута.

Для паралельної еквівалентної схеми з векторної діаграми одержуємо



$$\operatorname{tg} \delta = \frac{I_a}{I_p} = \frac{1}{\omega C_p R_p}. \quad (4.14)$$

З еквівалентної схеми

$$I_p = U / \frac{1}{\omega C_p} = U \omega C_p. \quad (4.15)$$

У цьому випадку з урахуванням (4.14) втрати визначаються формулою

$$P = U I_a = U I_p \operatorname{tg} \delta = U^2 \omega C_p \operatorname{tg} \delta. \quad (4.16)$$

Для послідовної еквівалентної схеми маємо

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{U_a}{U_p} = \frac{I R_s}{I / \omega C_p} = R_s \omega C_s, \quad (4.17)$$

$$P_a = I U_a = I^2 R_s = \frac{U^2 R_s}{z^2} = \frac{U^2 R_s}{x^2 + R_s^2} = \frac{U^2 R_s}{x^2 \left(1 + \frac{R_s^2}{x^2}\right)}. \quad (4.18)$$

Оскільки із трикутника опорів  $R_s/x = \operatorname{tg} \delta$ , то

$$x = \frac{R_s}{\operatorname{tg} \delta} = \frac{1}{\omega C_s}, \quad (4.19)$$

тоді

$$P_a = U^2 \frac{R_s}{\frac{1}{\omega^2 C_s^2} (1 + \operatorname{tg}^2 \delta)} = U^2 \frac{R_s \omega^2 C_s^2}{1 + \operatorname{tg}^2 \delta} = \frac{U^2 \omega C_s \operatorname{tg} \delta}{1 + \operatorname{tg}^2 \delta}. \quad (4.20)$$

Прирівнявши вирази (4.16) і (4.20), а також (4.14) і (4.17), знаходимо співвідношення між ємностями й опорами еквівалентних схем:

$$C_p = \frac{C_s}{1 + \operatorname{tg}^2 \delta}, \quad (4.21)$$

$$R_p = R_s \left(1 + \frac{1}{\operatorname{tg}^2 \delta}\right). \quad (4.22)$$

Для якісних діелектриків  $\operatorname{tg} \delta < 0,1$ , тому значенням  $\operatorname{tg}^2 \delta$  у порів-

нянні з одиницею в формулах (4.20) і (4.21) можна знехтувати й уважати, що  $C_p \approx C_s \approx C$ . У цьому випадку формули (4.16) і (4.20) однакові й мають вигляд

$$P = U^2 \omega C \operatorname{tg} \delta. \quad (4.23)$$

Коефіцієнт діелектричних втрат визначається як значення уявної частини комплексної діелектричної проникності:

$$\varepsilon = \varepsilon' - j \varepsilon'', \quad (4.24)$$

де  $\varepsilon = \varepsilon'$ , а  $\varepsilon'' = \varepsilon' \operatorname{tg} \delta$ .

Природа діелектричних втрат у діелектриках є різною й залежить від агрегатного стану речовини. Як зазначалося, за фізичною природою й особливостями можна виділити три основні види втрат: на електропровідність, релаксаційні (поляризаційні) та іонізаційні.

Аналіз залежності (4.23) показує, що втрати залежать від напруги (напруженості електричного поля), частоти, відносної діелектричної проникності (цій величині пропорційна ємність) і тангенса кута діелектричних втрат, тобто взагалі від параметрів поля ( $\omega$ ,  $E$ ) і матеріалу ( $C$ ,  $\operatorname{tg} \delta$ ).

Крім того, оскільки діелектрична проникність і тангенс кута втрат залежать від температури й частоти, а в деяких випадках і від напруги, то самі втрати залежать від них.

Аналізуючи температурну залежність тангенса кута діелектричних втрат  $\operatorname{tg} \delta$ , необхідно розрізняти випадки полярних і неполярних діелектриків.

У випадку неполярного діелектрика наявними є тільки втрати на електропровідність. Тангенс кута діелектричних втрат експоненціально збільшується з підвищенням температури (рис. 4.7, крива 1), що обумовлюється збільшенням питомої провідності в області високих температур.

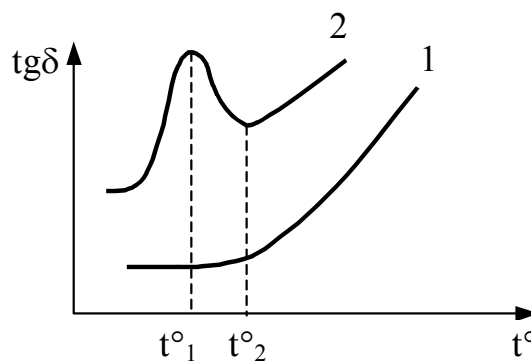


Рис. 4.7. Залежність  $\operatorname{tg} \delta$  від температури

У полярних діелектриках до втрат на електропровідність (крива 1), які більші, ніж у неполярних, додаються втрати на поляризацію

(крива 2). Вигляд кривої 2 пояснюється зміненням в'язкості діелектрика. При низькій температурі в'язкість висока, диполі «сковані» і не орієнтуються за полем. З підвищенням температури диполі починають зміщуватися, значення  $\operatorname{tg}\delta$  при середній в'язкості набуває максимуму, а потім починає зменшуватися, тому що в'язкість досить мала й орієнтація диполів відбувається практично без тертя.

Що стосується залежності  $\operatorname{tg}\delta$  від частоти, то в неполярних діелектриках існують тільки втрати на електропровідність, які не залежать від частоти змінного електричного поля. Унаслідок цього добуток  $\omega\operatorname{tg}\delta$  у виразі (4.23) має бути сталим значенням. Тому зі збільшенням частоти  $\operatorname{tg}\delta$  зменшується за гіперболою (рис. 4.8, крива 1).

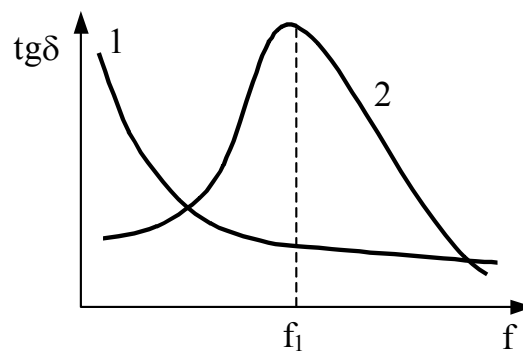


Рис. 4.8. Залежність  $\operatorname{tg}\delta$  від частоти

У полярних діелектриках до втрат на електропровідність (крива 1) додаються втрати на поляризацію (крива 2), що збільшуються зі збільшенням частоти доти, доки поляризація встигає відбуватися за зміненням поля, а коли частота стає настільки великою, що дипольні молекули вже не встигають повністю орієнтуватися в напрямку поля, то втрати, а отже, і  $\operatorname{tg}\delta$  зменшуються.

#### 4.2.4. Електрична міцність діелектрика

Електрична ізоляція не може витримувати необмежено високої напруги. Якщо прикладена до ізоляції напруга буде збільшуватися, то зрештою відбудеться її *пробій*, що буде супроводжуватися різким збільшенням струму провідності. Найбільшу напругу  $U_{\text{пр}}$ , прикладену до ізоляції в момент пробою, називають *пробивною напругою* ізоляції.

У місці пробою виникає іскра або електрична дуга, що може спричинити оплавлення, обгоряння, розтріскування та інші змінення діелектрика, а також електродів. Після зняття напруги в діелектрику можна виявити слід пробою у вигляді пробитого, проплавленого або пропаленого отвору неправильної форми. Таким чином, пробій твер-

дого діелектрика означає аварію, що виводить даний пристрій з ладу, що потребує серйозного ремонту.

Якщо ж пробій відбувається в рідкому або газоподібному діелектрику, то завдяки рухливості частинок рідини або газу після зняття напруги пробита ділянка повністю відновлює свою початкову величину  $U_{пр}$ , тобто, на відміну від пробою твердого діелектрика, пробій газоподібного або рідкого – *зворотний*.

Відомо, що  $U_{пр}$  ізоляції залежить від товщини діелектрика (відстані  $h$  між електродами) і збільшується зі збільшенням її величини. Однак шари тієї самої величини різних ізоляційних матеріалів мають різні  $U_{пр}$ . Для порівняння властивостей різних матеріалів більш зручною характеристикою є *електрична міцність*, тобто мінімальна напруженість однорідного електричного поля, що спричиняє пробій діелектрика:  $E_{пр} = U_{пр} / h$ .

Для надійної роботи будь-якого електричного пристрою робоча напруга ізоляції  $U_{роб}$  має бути меншою від пробивної напруги. Відношення робочої напруги до пробивної називають *коефіцієнтом запасу електричної міцності*  $K_{ЗЕМ}$  ізоляції.

Залежно від умов роботи ізоляції

$$K_{ЗЕМ} = \frac{U_{роб}}{U_{пр}} = 1,4 \dots 4,0. \quad (4.25)$$

Параметри пробою діелектрика залежать від різних факторів: температури, вологості, виду електричного поля, частоти й часу прикладання напруги до ізоляції тощо. Крім того, різними є й причини пробою діелектрика: іонізація, нагрівання, хімічні реакції й т.д. Тому розрізняють кілька механізмів пробою: електричний, тепловий, електрохімічний та іонізаційний.

*Електричний пробій* спостерігається в газах і частково в рідких і твердих діелектриках й обумовлений дією тільки сил зовнішнього електричного поля за відсутності нагрівання діелектрика через втрати й процес іонізації. У сильних полях створюється електронна лавина через ударну іонізацію й викидання електронів з електродів. Величина  $E_{пр}$  при електричному пробіі слабо залежить від температури, частоти, форми й розмірів зразка. Пробій відбувається за дуже короткий час (порядку  $10^{-8}$  с).

*Тепловий пробій* відбувається в електроізоляційному матеріалі, коли порушується рівновага між теплотою, що утворюється, і теплотою, що відводиться. Кількість електричної енергії, що перетворюється на тепло й виділяється в діелектрику, збільшується з підвищенням температури  $t$  експоненціально (криві 1, 2, 3 на рис. 4.9).

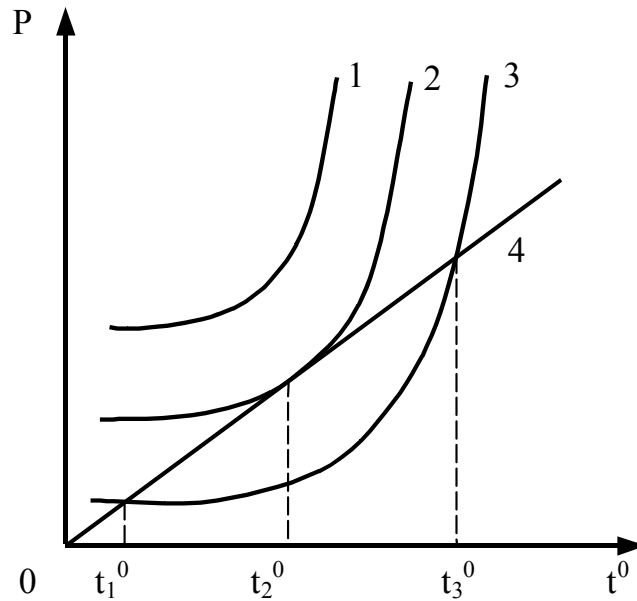


Рис. 4.9. Виділення й відведення тепла в електроізоляційному матеріалі

Кількість теплоти, яку електроізоляційний матеріал здатний відвести за одиницю часу через свою поверхню в навколишнє середовище, збільшується зі збільшенням температури лінійно (крива 4):

$$Q = \sigma S (t - t_0), \quad (4.26)$$

де  $\sigma$  – коефіцієнт теплопередачі;  $S$  і  $t$  – площа поверхні й температура електроізоляційного матеріалу;  $t_0$  – температура навколишнього середовища.

При режимі роботи матеріалу із втратами, що відповідає кривій 1, теплоти виділяється більше, ніж він може відвести, і його температура неперервно підвищується, доки не настає тепловий пробій.

При режимі, що відповідає кривій 2, електроізоляційний матеріал починає розігріватися, його температура зупиниться на рівні  $t_2$ , коли теплота, що утворюється, і теплота, що відводиться, є однаковими. Однак це температура *хиткої рівноваги*, тому що вже при невеликому збільшенні напруги в мережі рівновага повністю порушиться, а температура буде неперервно підвищуватися аж до пробою.

Найбільш оптимальним є режим, що відповідає кривій 3. У цьому випадку рівновага настає вже при температурі  $t_1$  (*стійка рівновага*).

Якщо втрати трохи збільшаться, то матеріал після нагрівання відразу охолоне, тому що кількість теплоти, яку він здатний відвести в навколишнє середовище, перевищує кількість теплоти, що утворилася, якщо втрати спричинять нагрівання до *температури*  $t_3$ , то виникне хитка рівновага й може відбутися тепловий пробій.

Крім того, необхідно врахувати, що підвищення температури

ізоляційного матеріалу супроводжується підвищенням його електричної провідності, а отже, і температури.

Електрична міцність при тепловому пробіі залежить як від властивостей матеріалу (діелектричної проникності,  $tg\delta$ , коефіцієнта теплопередачі), так і від умов його охолодження (теплопровідності навколишнього середовища, площі й товщини електроізоляційного матеріалу), температури, частоти та ін. Час розвитку теплового пробію значно більший, ніж електричного (кілька хвилин і навіть годин).

*Електрохімічний пробій* має місце при підвищеній температурі й вологості й пояснюється утворенням унаслідок хімічних реакцій (електролізу, окиснювання, розкладання, відновлення окисів та ін.) речовин низької електричної міцності.

Хімічні зміни при дії електричного поля мають назву *електрохімічного старіння*. Необоротні процеси в діелектрику під впливом електричного поля високої напруженості зменшують термін служби ізоляції. Проміжок часу від моменту подачі напруги до пробію називають *часом життя* електричної ізоляції, а крива залежності  $U_{пр}$  від часу додавання напруги – *кривою життя*.

*Іонізаційний пробій* – це пробій, обумовлений іонізаційними процесами внаслідок розрядів у діелектрику. Він характерний для газоподібних діелектриків і твердих діелектриків з повітряними вкрапленнями. При великих напруженостях поля повітря іонізується, утворюється озон, відбувається прискорення іонів і виділяється тепло. Вільні електрони, що утворилися, та іони створюють струм електропровідності – відбувається пробій діелектрика.

У реальних умовах складно відокремити один вид пробію від іншого. Очевидно, що пробій – це процес спільного впливу тепла, сил поля й хімічних реакцій з переважним впливом одного з факторів.

Картина пробію газоподібного діелектрика й значення  $U_{пр}$  сильно залежать не тільки від хімічного складу газу, тиску й температури, але й від форми й розмірів електродів, відстані між ними, тобто від виду електричного поля в газовому проміжку.

Якщо поле однорідне, то при постійному збільшенні напруги відбувається пробій усього проміжку між електродами у вигляді іскри, що перетворюється потім на електричну дугу.

У неоднорідному полі зі збільшенням напруги розряд у газі відбувається спочатку в місцях з найбільш високою концентрацією силових ліній поля (у місцях найбільшої кривизни електродів). Розряд характеризується блакитнуватим світінням, супроводжується дзижчанням або потріскуванням, виділенням озону; його називають *коронним розрядом (короною)*. Далі корона займає все більший простір, і нарешті відбувається повний іскровий або дуговий пробій газового проміж-

ку.

Велике практичне значення має залежність електричної міцності газу від тиску й температури. При зменшенні  $P$  спостерігається зменшення електричної міцності, а при збільшенні  $P$  – її збільшення. На цьому ґрунтується застосування газів при підвищеному й зниженому тиску у високовольтних апаратах, конденсаторах і кабелях. Зображену на рис. 4.10 залежність  $E_{пр} = F(P)$  відповідно до теорії ударної іонізації можна пояснити як причину пробою газу.

Кінетична енергія зарядженої частинки  $W$  у момент зіткнення повинна бути більшою від «порога іонізації»  $W_i$ , що потребується для іонізації молекули:

$$W = E q \lambda \geq W_i, \quad (4.26)$$

де  $E$  – напруженість поля;  $q$  – заряд частинки;  $\lambda$  – середня відстань, яку проходить частинка перед зіткненням з молекулою, – довжина вільного пробігу.

При підвищенні тиску густина газу збільшується, тобто зменшується довжина вільного пробігу. При цьому порушується нерівність (4.26), і тому для виконання умови можливості пробою має бути збільшена напруженість поля  $E$ .

В області зниженого тиску  $\lambda$  збільшується, але значно зменшується ймовірність зіткнення заряджених частинок з молекулами розрідженого газу, що утруднює виникнення ударної іонізації, а отже, і пробою.

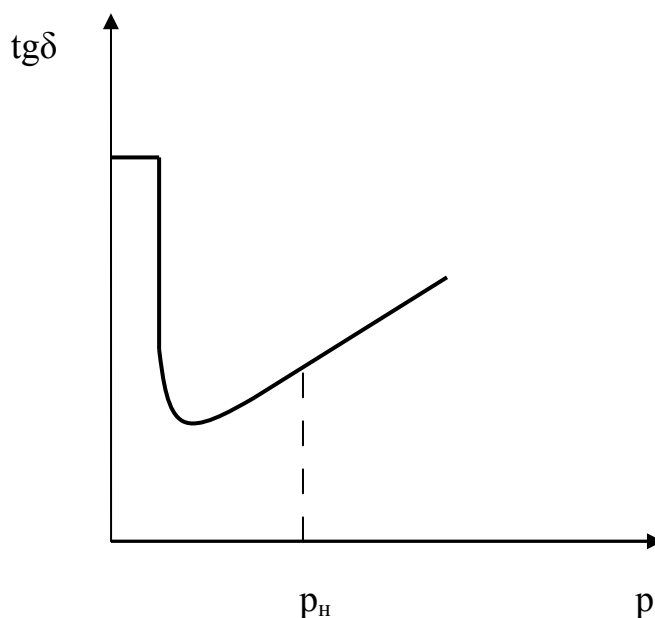


Рис. 4.10. Залежність  $\text{tg}\delta$  газу від тиску

Електрична міцність також залежить від відстані між електродами  $h$ : при зменшенні  $h$  збільшується  $E_{пр}$ , що обумовлено зменшенням

імовірності зіткнення електронів з молекулами газу в міжелектродному проміжку.

З огляду на характер залежності електричної міцності від тиску й відстані між електродами, результат дослідження пробою газів можна подати у вигляді кривої залежності  $U_{пр}$  від добутку довжини розрядного проміжку на тиск газу. Така експериментально визначена залежність відома як *закон Пашена* й полягає в такому: якщо довжина розрядного проміжку й тиск газу  $P$  змінюються так, що їх добуток залишається постійним, то величина пробивної напруги не змінюється, тобто  $U_{пр}$  – функція добутку  $Ph$ .

Найбільш важливий фактор, що впливає на електричну міцність рідкого діелектрика, – наявність у ньому забруднень і, у першу чергу, води, що перебуває в стані емульсії, тобто у вигляді дрібних крапельок, зважених у діелектрику. Практика показує, що рідкий діелектрик, який містить домішку 0,01 % води, уже не придатний для роботи в електричному полі. Постійними домішками в рідких діелектриках крім води є гази й тверді частинки.

У рідких діелектриках, максимально очищених від домішок, виникає електричний пробій, а в забруднених – іонізаційний, тепловий або електричний. Пробій рідин, що містять газові вкраплення, пояснюють іонізацією цих вкраплень і місцевим перегрівом рідини через втрати на іонізацію й електропровідність. Частинки води в забрудненому діелектрику поляризуються й створюють між електродами ланцюжки підвищеної провідності, по яких відбувається електричний пробій.

Вплив температури на  $E_{пр}$  рідких діелектриків практичного значення не має. Змінення електричної міцності зі зміненням температури зумовлене головним чином видозміненням форми домішок води (емульсія, розчин тощо).

Тиск також практично не впливає на  $E_{пр}$  дегазованих рідин, а за наявності домішок газу – збільшує її.

Фізична картина пробою твердих діелектриків у різних випадках може бути різною. Основні види пробою твердих діелектриків – електричний, тепловий та електрохімічний.

Для електричного пробою твердого діелектрика характерними є незначні залежності  $E_{пр}$  від частоти прикладеної напруги, температури, розмірів діелектрика й електродів.

Що стосується теплового пробою, то його розвитку сприяють такі фактори, як висока частота, низька теплопровідність матеріалу, погані умови охолодження (наприклад, велика товщина ізоляції), висока температура, великий час додавання напруги (збільшується в діелектрику тепло), велика й швидко зростаюча з підвищенням температури



величина коефіцієнта втрат,  $\epsilon tg\delta$  або провідність  $\gamma$ .

### 4.3. Пасивні діелектрики

У сучасних електротехнічних і радіотехнічних пристроях поряд із твердими використовуються *газоподібні й рідкі діелектрики*.

#### 4.3.1. Газоподібні діелектрики

Основні електротехнічні властивості різних газів можна з деяким наближенням уважати однаковими. Гази характеризуються малою взаємодією й високою рухливістю частинок. Унаслідок малої густини поляризація газів є незначною ( $\epsilon \approx 1$ ) і має електронний або дипольний характер. У звичайних умовах для газів характерними є високий опір і дуже малі діелектричні втрати.

До переваг газів слід віднести відновлення електричної міцності після пробою й відсутність старіння, тобто погіршення властивостей із часом. Основний недолік газів – низька електрична міцність.

В електроізоляційній та електровакуумній техніці як газоподібні діелектрики використовуються повітря, водень, азот, газы з високою електричною міцністю (елегаз, фреон), інертні газы (аргон, ксенон, криптон, неон), пари ртуті й галогенів.

Найбільш широко застосовується *повітря*. У більшості електротехнічних машин, апаратів, трансформаторів, навіть у пристроях, заповнених твердим або рідким діелектриком, повітря є частиною системи ізоляції.

Зокрема, значного поширення набули повітряні конденсатори змінної ємності. Під тиском повітря використовується в так званих зразкових (стабільних, без діелектричних втрат) конденсаторах з напругою до 10...35 кВ.

Повітря у своїй основі являє собою суміш азоту й кисню з домішками інших газів. При нормальному тиску й температурі діелектрична проникність повітря  $\epsilon = 1,0006$ ,  $\rho_v = 10^{16}$  Ом·м,  $tg\delta < 10^{-7}$ ,  $E_{пр} \leq 2,1$  кВ/мм.

Для охолодження електромашин, а також у баретерах застосовується *водень*, використання якого приводить до значного поліпшення охолодження, тому що завдяки малій молекулярній масі водень має високу теплопровідність. Крім того, знижуються втрати потужності на тертя з газом і вентиляцією, оскільки вони пропорційні до густини газу (якщо умовно густину повітря брати за одиницю, то густина водню буде дорівнювати 0,07).

Позитивний фактор використання водню – відсутність кисню, що

може спричинити пожежу при короткому замиканні, а також сприяє старінню органічної ізоляції.

Останніми роками замість повітря стали застосовувати *азот*. Близький за електричними властивостями до повітря азот є інертним у хімічному відношенні й при іонізації не виділяє агресивних продуктів. Використовується як газове середовище, що захищає метали від окиснювання, у конденсаторах, високовольтних кабелях, трансформаторах і т.д.

У високовольтній апаратурі застосовуються *гази з високою електричною міцністю*.

До таких газів належать так звані електронегативні гази, що характеризуються тим, що їхні молекули здатні приєднувати (захоплювати) вільні електрони, що рухаються, перетворюючись таким чином на малорухомі негативні іони. Видалення з міжелектродного проміжку легко рухливих електронів утруднює розвиток електричних розрядів, унаслідок чого пробивна напруга збільшується. Електрична міцність деяких газів вища від електричної міцності повітря в 6–10 разів.

До електронегативних газів належить багато газів, до складу молекул яких входять фтор, хлор, бром та інші електронегативні атоми. Найпоширенішим є гексафторид сірки ( $\text{SF}_6$ ), названий *елегазом* (електричним газом). Він у п'ять разів важчий за повітря, нетоксичний, негорючий, хімічно інертний. Його допустима робоча температура  $+150\text{ }^\circ\text{C}$ , а електрична міцність у шість разів вища, ніж повітря.

Елегаз використовують у герметизованих розподільних пристроях, конденсаторах, трансформаторах, вимикачах й у газонаповнених високовольтних кабелях. Переваги кабелю, заповненого елегазом: мала електрична ємність і, отже, малі зарядні струми й діелектричні втрати, швидке охолодження, порівняно проста конструкція. При надлишковому тиску елегазу 0,3...0,5 МПа електрична міцність газонаповненого кабелю становить 25...40 МВ/м.

Заповнення елегазом трансформаторів робить їх вибухобезпечними, зменшує їхню масу й розміри. Застосування елегазу у високовольтних вимикачах (близько 500 кВ) обумовлене його високими дугогасильними властивостями, тому що при температурі близько 1000 К у ньому починається дисоціація на одно- й двоатомні гази.

Недолік елегазу – його висока вартість. Тому з метою здешевлення газової ізоляції елегаз часто використовують у суміші з більш дешевим азотом без істотного зниження електричної міцності.

Більш вузьке застосування цієї групи газів одержали фреон-12 ( $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ) і перфторовані вуглеводні.

За вартістю й величиною електричної міцності *фреон-12* порівнянний з елегазом, хімічно інертний, при нормальній температурі до-

пускається тиск 0,6 МПа без скраплення.

*Перфторовані вуглеводні* – це вуглеводні, у яких усі атоми водню замінені атомами фтору. Характеризуються підвищеною нагріво-стійкістю, хімічною стійкістю, не взаємодіють із металами й твердими електроізоляційними матеріалами, малотоксичні, негорючі.

*Інертні гази* (гелій, неон, аргон, криптон, ксенон) мають досить низьку електричну міцність. Наприклад, гелій має електричну міцність, приблизно в 17 разів меншу від електричної міцності повітря.

З усіх інертних газів найбільш широко використовуються аргон (у перекладі з грецької – «ледачий», тому що він у край хімічно інертний) завдяки таким властивостям: відносно низькому потенціалу іонізації, невисокій теплопровідності й достатньо простій технології одержання й очищення. Аргоном заповнюють газорозрядні прилади з напруженим катодом, газорозрядні стабілітрони, газосвітлові трубки й ін.

Неоном заповнюють газосвітлові трубки, установки сигналізації й реклами, а гелієм у суміші з неоном або аргоном – спеціальні прилади й газосвітлові трубки із синім світлом.

Інертні гази здебільшого застосовуються у газорозрядних лампах. Залежно від того, яка ділянка вольт-амперної характеристики використовується, вони можуть бути лампами жевріючого або дугового розряду. Найбільш застосовувані прилади жевріючого розряду: світлові індикатори, стабілітрони, розрядники, комутатори.

### *Рідкі діелектрики*

Рідкі діелектрики можна класифікувати за такими ознаками: хімічною природою (нафтові електроізоляційні масла, синтетичні рідини), специфікою застосування (для трансформаторів і вимикачів, конденсаторів, кабелів, систем циркулярного охолодження й ізоляції випрямних установок і турбогенераторів).

В електротехніці найпоширенішими є нафтові масла – трансформаторне, кабельне й конденсаторне. Вони являють собою суміші вуглеводнів парафінового, нафтенowego й ароматичного рядів. Вуглеводний склад масел визначає не тільки їхні хімічні властивості, але й фізичні особливості.

Нафтові масла одержують шляхом фракційної вакуумної перегонки нафти з подальшим очищенням. Ступінь очищення від твердих домішок, води й газів значно впливає на електричні властивості масел.

*Трансформаторне масло* одержують шляхом очищення й сушіння солярового масла. Це прозора світло-жовта, малов'язка рідина з температурою застигання -35...-50 °С і температурою спалахування

не нижче 135 °С. Електричні характеристики трансформаторного масла такі:  $\epsilon \approx 2,2$ ;  $\rho_v = 10^{12}$  Ом·м;  $tg\delta = 2 \cdot 10^{-4}$ ;  $E_{пр} = 30 \dots 40$  МВ/м.

Цілі застосовування трансформаторного масла:

а) підвищення електричної міцності волокнистої ізоляції й проміжків між проводами обмоток;

б) поліпшення відведення шляхом конвекції тепла, що виділяється внаслідок втрат потужності;

в) дугогашення в масляних вимикачах (гази, що виділяються при розкладанні масла під дією розряду, створюють тиск, що гасить дугу);

г) заливання маслонаповнених вводів, реостатів та інших електричних апаратів.

Трансформаторне масло, додатково очищене й піддане вакуумній обробці під тиском 15...25 Па для видалення розчиненого в ньому повітря, називають *конденсаторним*. Свіже конденсаторне масло має такі властивості: температура спалахування 145 °С, температура застигання -45 °С;  $tg\delta = 0,002$ ;  $E_{пр} = 20$  МВ/м. Використовується для просочення паперових конденсаторів, особливо силових. Просочення маслом підвищує опір ізоляції та її електричну міцність, що дає можливість зменшити габарити, масу й вартість конденсатора.

Масло, ретельно очищене адсорбентами, дегазоване, таке, що містить для підвищення в'язкості каніфоль або синтетичний загусник, називають *кабельним*. Кабельні масла використовуються у виробництві силових електричних кабелів. Існують різні типи цих масел залежно від конкретного призначення. Для просочення маслонаповнених кабелів у свинцевих або алюмінієвих оболонках, розрахованих на високі напруги (110 кВ і вище), застосовуються малов'язкі масла. Більш в'язкі кабельні масла призначені для просочення маслонаповнених кабелів високого тиску (близько 15 атм), укладених у сталеві трубопроводи.

Для звичайних силових кабелів, призначених для робочих напруг до 35 кВ, застосовуються досить в'язкі масла, у яких для додаткового підвищення в'язкості розчиняється каніфоль.

Середні властивості кабельних масел такі: температура спалахування 180 °С, температура застигання -30 °С,  $tg\delta = 0,003$ ,  $E_{пр} = 20$  МВ/м.

Інтервал робочих температур нафтових масел обмежується температурами застигання й теплового старіння (їхні властивості можуть погіршуватися під дією електричного поля високої напруженості). Крім того, нафтові масла не можна використовувати в тих випадках, коли необхідно забезпечити пожежну безпеку й вибухобезпеку, а також більш високе значення діелектричної проникності  $\epsilon$ .

У зв'язку з цим було розроблено синтетичні рідкі діелектрики, які

за деякими характеристиками перевершують нафтові масла.

Синтетичні рідкі діелектрики за хімічною природою поділяють таким чином:

- хлоровані вуглеводні;
- кремнійорганічні рідини;
- фторорганічні рідини.

На цей час рідини на основі *хлорованих вуглеводнів* мають найбільш широке практичне застосування, що обумовлено як високими електроізоляційними властивостями, негорючістю, так і низькою вартістю. Хлоровані вуглеводні утворюються із різних вуглеводнів унаслідок заміни в їхніх молекулах деяких (або всіх) атомів водню атомами хлору.

Першим із хлорованих вуглеводнів набув промислового застосування пентахлордифеніл – *совол* – прозора безбарвна рідина із густиною, що набагато перевищує густину нафтових масел. Діелектрична проникність соволу при нормальній температурі й низькій частоті – близько 5. Совол негорючий і більш стабільний при роботі в сильному змінному електричному полі, ніж нафтове масло.

Совол застосовується для просочення й заливання паперових силових і радіоконденсаторів з підвищеною питомою ємністю при невисоких напругах. Оскільки в'язкість соволу вище в'язкості трансформаторного масла, то для заливання трансформаторів є непридатним. Для цього використовується совол, розведений трихлорбензолом (*совтол*).

*Кремнійорганічні рідини* мають досить малий кут діелектричних втрат, низьку гігроскопічність, підвищену нагрівостійкість, низьку температуру застигання. Являють собою полімерні сполуки з відносно низьким ступенем полімеризації, їхні молекули містять повторюване силосанове угруповання -Si-O-Si-O-, атоми кремнію якого зв'язані з органічними радикалами. Залежно від будови радикала розрізняють чотири основні групи рідин: поліметилсилосанові, поліетиленсилосанові, поліметилфенілсилосанові й поліхлорорганосилосанові.

Кремнійорганічні рідини розчиняються в багатьох розчинниках, хімічно інертні, не взаємодіють із більшістю твердих органічних ізоляційних матеріалів. Їхні діелектричні властивості такі:  $\varepsilon = 2,0 \dots 2,8$ ;  $\rho_v = 10^{12}$  Ом·м;  $\operatorname{tg} \delta = 0,002$ ;  $E_{пр} = 1200 \dots 2000$  кВ/м.

Кремнійорганічні рідини мають значно вужчу область застосування, ніж хлорвуглеводні: невеликі імпульсні трансформатори, спеціальні конденсатори, блоки електронної апаратури, хвилеводи, перетворювальні пристрої, магнетрони тощо.

*Фторорганічні рідини* з хімічної точки зору можна розглядати як похідні вуглеводнів, амінів, ефірів і т.д., у яких атоми водню частково

або повністю заміщені атомами фтору.

Ці рідини мають досить цінні властивості: негорючість й вибухобезпека, висока нагрівостійкість (200 °С), висока хімічна, окисна й термічна стабільність, низька в'язкість й високі теплопередавальні властивості. Їхні діелектричні параметри:  $\epsilon = 6,7$ ;  $\rho_v = 4 \cdot 10^{11}$  Ом·м;  $\text{tg}\delta = 0,06 \dots 0,001$ ;  $E_{пр} = 1000$  кВ/м.

Фторорганічні рідини застосовуються для заповнення невеликих трансформаторів, блоків електронного встаткування та інших електричних апаратів. Область їх застосування є обмеженою через високу вартість.

### *Воскоподібні діелектрики*

*Воскоподібними* називають речовини, що зовні нагадують віск і легко плавляться. Вони являють собою тверді речовини, що мають кристалічну будову, низькі механічну міцність і гігроскопічність. Істотний недолік воскоподібних речовин – значна усадка при застиганні (до 15...20 %).

Розрізняють природні (натуральний віск, озокерит), штучні (парафін, церезин, вазелін) і синтетичні (головакс, олеовакс) воскоподібні речовини. Перші дві групи – нейтральні або слабкополярні речовини, а третя – полярні діелектрики. Усі воскоподібні речовини нерозчинні у воді й спиртах, але розчинні в нафтових маслах, бензині, бензолі.

*Віск* – це суміш складних ефірів вищих жирних кислот і спиртів. Може бути рослинного й тваринного походження. *Рослинний віск* виділяється рослинами на поверхні плодів і листя й захищає їх від шкідливих впливів навколишнього середовища. До *восків тваринного походження* належать бджолиний віск ( $t_{пл} = 60 \dots 62$  °С) і віск із голови кашалота ( $t_{пл} = 41 \dots 48$  °С).

*Озокерит* (гірський віск) – продукт вивітрювання нафти або залишковий продукт при перегонці парафінових нафт. Використовується в медицині, як зм'якшувач у гумових сумішах, для просочення паперу, тканин й обплетення проводів і кабелів, у виробництві побутових товарів (гуталіну, мастики для підлоги й т.д.).

*Парафін* – це суміш високомолекулярних метанових (парафінових) вуглеводнів з загальною формулою  $C_n_{2n+2}$ , вміст яких у різних видах нафти становить від десятих часток відсотка до 8...9 %. Сировиною для виробництва парафіну є легкі дистиляти (соляровий, веретенний) парафінистої нафти. Парафін має широке застосування: ви-

сокоочищений – у харчовій і парфумерній промисловості, очищений – у свічковому виробництві, для готування вазеліну й деяких консистентних мастил. Крім того, парафін застосовують у сірниковому виробництві, для просочення особливих сортів паперу, обробки тканин і т.д.

*Церезин* так само, як і парафін, являє собою суміш високомолекулярних вуглеводнів парафінового ряду. На відміну від парафіну (крупнокристалічна структура), церезин має дрібнокристалічну голкоподібну структуру, більш високу температуру плавлення (близько 80 °С).

Церезин використовується в парфумерному й косметичному виробництві, для виготовлення вазеліну, свіч, лаків, штучних смол, паперу, для просочення волокнистої ізоляції. Сировиною для виробництва церезину є озокерит, який знемаслюють відгоном масел й очищають сірчаною кислотою. Крім того, церезин, як і парафін, може бути отриманий з нафти. До недоліків церезину слід віднести його високу вартість.

*Вазелін* одержують змішуванням мінерального масла з парафіном, церезином, петролатумом (одержують депарафінуванням мастил). Його консистенція – мазеподібна, липка. Вазелін випускають декількох видів: медичний (мазі, креми, пасти, помади, антикорозійне мастило у вимірювальних приладах); технічний (антифрикційне й захисне мастило; у виробництві гуми, герметиків, копіювального паперу); конденсаторний (заливання й просочення конденсаторів).

*Головакс* – продукт хлорування нафталіну. Має такі показники:  $t_{пл} = 110...130^{\circ}\text{C}$ ,  $\rho_v = 10^{13}...10^{14}\text{Ом}\cdot\text{м}$ , негорючий.

*Олеовакс* – продукт гідрогенізації (приєднання водню) рицинової олії (із насіння рицини).

До воскоподібних речовин також належать гудрони й бітуми.

*Гудрони* – в'язкі неочищені залишки перегонки мазуту без масляних фракцій. Застосовуються як зм'якшувачі у виробництві гуми.

*Бітуми* – складні суміші вуглеводнів та їхніх похідних, які існують у природі та які можна отримати внаслідок пірогенетичних процесів. До бітумів належать: природні асфальтові бітуми, а також продукти сухої перегонки (смоли, дьогті) кам'яного й бурого вугілля, горючих сланців, торфу, дерева, нафти; пеки кам'яновугільні, деревні, торф'яні, буровугільні, жирові. Бітуми використовують у виробництві ізоляційних матеріалів, лаків, фарб, пластмас, замінників шкіри тощо.

Воскоподібні речовини застосовуються в електричній ізоляції, як просочувальні й заливні речовини у виробництві конденсаторів і кабелів.

## 4.3.2. Полімерні матеріали

### *Класифікація полімерів*

Термін «полімер» уперше був уведений 1833 р. шведським хіміком І. Я. Берцеліусом. У першій половині XIX століття вчені-хіміки наполегливо намагалися пригнічувати реакції, які вели до «засмолення» їхніх продуктів. Тому полімери часто називають смолами. Уже в 1838–1839 рр. з'явилися згадки про синтетичні полімери – полівінілхлорид і полістирол.

*Полімери* – речовини, що мають складні молекули, утворені з'єднанням багатьох однакових простих за складом молекул – *мономерів* – без істотного змінення їхньої структури. Кількість молекул мономеру, що об'єдналися в молекулу полімеру, називають *ступенем (коефіцієнтом) полімеризації n*. Добуток  $n$  на молекулярну масу мономеру дорівнює молекулярній масі  $M$  полімеру. Якщо молекулярна маса мономеру  $m$  *олігомеру* становить кілька десятків грамів на моль, то для полімерів вона становить від тисяч до мільйонів.

Розрізняють два основні типи реакцій одержання високомолекулярних сполук – *реакція полімеризації* й *реакція поліконденсації*. В обох випадках отримані продукти називають полімерами.

Одержання полімеру є можливим у тому випадку, якщо молекула початкової речовини може взаємодіяти принаймні з двома або більше молекулами, тобто якщо речовина є багатофункціональною. Функціональність речовини визначається кількістю активних або функціональних груп (наприклад,  $-OH$ ,  $-NH_2$ ,  $-NH$  і т.д.), а також наявністю в її молекулі подвійних або потрійних зв'язків.

*Полімеризація* – реакція утворення полімеру без виділення яких-небудь низькомолекулярних побічних продуктів. Ця реакція може відбуватися східчасто або за ланцюговим механізмом, характерним для сполук із подвійними зв'язками. Ланцюгові реакції відбуваються за наявності активних частинок, якими можуть бути вільні радикали або іони. Тому полімеризація має назву радикальної або іонної.

Для створення *радикальної полімеризації* вводять спеціальні речовини – ініціатори (наприклад, перекис бензолу або водню), що мимовільно розпадаються на радикали. *Радикали* – молекули вуглеводню  $C_nH_{2n}$  без одного або двох атомів водню. Мають велику хімічну активність і тому легко утворюють хімічні сполуки, послабляючи або навіть розриваючи валентні зв'язки вуглецю й приєднуючись до нього.

*Іонна полімеризація* здійснюється за допомогою каталізаторів (кислот, лужних металів,  $BF_3$ ,  $AlCl_3$  тощо), які, активізуючи молекулу сполуки, перетворюють її на іон.



Залежно від середовища, де відбувається утворення полімеру, розрізняють кілька основних виробничих методів полімеризації:

1. *Блоковий*. У середовищі рідкого мономеру одержують полімери у вигляді блоків, стрижнів, трубок, виливків, пластин і т.д., одержують їх у посудинах відповідних форм, куди заливають мономер та ініціатори. У процесі полімеризації рідина густіє й перетворюється на тверде тіло.

2. *Лаковий*. У середовищі розчинника полімеризація здійснюється в спеціальних реакторах, у які вводять мономер, розчинник, ініціатор або каталізатор. Кінцевий продукт – лак або тверда речовина.

3. *Емульсійна полімеризація* проводиться в рідкому середовищі (переважно у воді), куди вводять мономер, емульгатор (мило) та ініціатор. Утворюються тверді частинки (у вигляді порошку) полімеру, рівномірно розподілені завдяки емульгатору у воді.

*Поліконденсація* – реакція утворення полімерів, що супроводжується відщипленням низькомолекулярних продуктів (води, аміаку, спирту, хлористого водню й ін.) унаслідок реакцій обміну або заміщення між функціональними групами початкових мономерів. На відміну від полімеризації при поліконденсації мономер і полімер мають різний елементарний склад (неоднакова кількість атомів). Реакція відбувається східчасто, може перерватися в будь-який момент і потім знову відновитися.

Назва полімеру складається з назви мономеру, що характеризує його склад, і префікса «полі», наприклад: поліетилен, полістирол і т.д. Якщо структура полімеру складна, то його назва складається з назв початкових речовин (наприклад, фенолоформальдегідний полімер). На практиці й у технічній літературі, включаючи Держстандарт, за деякими полімерами ще збереглася назва «смоли». Тому той же фенолоформальдегідний полімер частіше називають фенолоформальдегідною смолою.

Якщо макромолекули полімеру складаються з ланок того самого складу, то такі полімери називають полімерами, або гомополімерами:



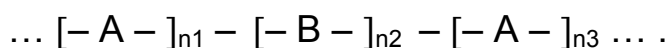
де  $n$  – кількість ланок, або ступінь полімеризації.

Якщо макромолекула має дві й більше різних структурних ланок, то такі полімери називають спільними полімерами, або *сополімерами*:



При цьому в назву входять найменування всіх ланок ланцюга (наприклад, сополімер хлористого вінілу й вінілацетату).

Якщо в сополімерах чергуються різні елементарні ланки або їх невеликі ланцюжки (блоки), то такі сополімери називають *блоками-сополімерами*, а їхню структуру схематично можна зобразити так:



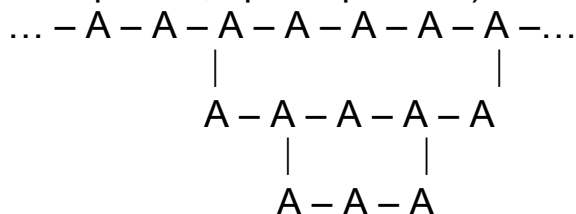
Полімери класифікують за будовою, хімічним складом основного ланцюга, агрегатним станом, походженням, електричною структурою, поведінкою під час нагрівання й т.д.

За будовою полімери можуть бути:

- *лінійними* ... - A - A - A - A - A - ...;
- *розгалуженими* ... - A - A - A - A - A - ...



- *сітчастими* (тривимірними, просторовими)



Молекули лінійних полімерів мають вигляд вигнутих і переплечених ланцюжків або ниток завдовжки кілька тисяч ангстрем з поперечним перерізом у декілька ангстрем. Молекули сітчастих полімерів розгалужені в просторі в різних напрямках рівномірно.

Залежно від хімічного складу основного ланцюга полімери поділяють на *гомоланцюгові* (з однакових атомів) і *гетероланцюгові* (з різних атомів). Полімер з атомів вуглецю називають *карболанцюговим*.

Полімери, у яких атоми вуглецю головного ланцюга чергуються із заміниками безладно, називають *атактичними* (рис. 4.11, а), а якщо ж замітники розташовані в регулярній послідовності з одного боку від головного ланцюга – *ізотактичними* (рис. 4.11, б), а якщо спостерігається почергове розташування заміників – *синдіотактичними* (рис. 4.11, в).

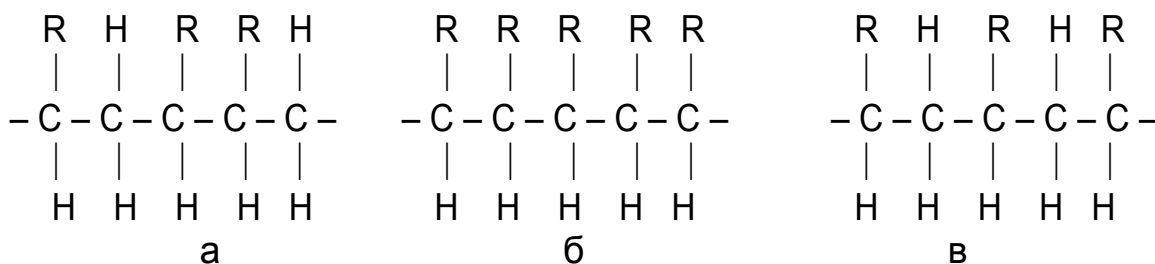


Рис. 4.11. Площинне зображення макромолекул

Енергія молекулярної взаємодії в полімерах настільки велика, що відрив макромолекул, а отже, і перехід полімерів у газоподібний стан є неможливими. Тому за агрегатним станом полімери поділяють на тверді й рідкі.

За технологією одержання розрізняють полімеризаційні й поліконденсаційні полімери, а за походженням – природні, штучні й синтетичні. Із природних полімерів найбільшу технічну значущість мають вуглеводень (каучук), поліамід (білок) і поліефір (целюлоза). Крім того, вуглеводні було виявлено в продуктах виверження вулканів, у складі метеоритів і в міжзоряному просторі (полімер формальдегіду й поліацетилену).

Штучні полімери, які одержують шляхом модифікації природних, відомі людині здавна. Так, столярний (з кісток тварин) і казеїновий (з молока або сої) клеї використовували ще в Давньому Єгипті.

На цей час основна маса полімерів – синтетичні, які одержують з нафти й газів (природних газів, нафтовидобутку й вугілля).

За хімічним складом полімери можуть бути органічними, неорганічними, елементоорганічними. *Органічні* полімери містять вуглець у з'єднанні з O, N, S, H і P, *неорганічні* – не мають вуглецевого кістяка й бічних органічних радикалів. Розрізняють силікатні, фосфатні, сульфатні та інші неорганічні полімери (силікатне скло, кераміка, слюда, азбест, графіт тощо).

Елементоорганічні полімери, що містять органічні й неорганічні елементи, поділяють на кремнійорганічні, титаноорганічні, алюмінійорганічні та інші залежно від того, які неорганічні елементи (Si, Ti, Al, P, Sn, As, B, Ge й ін.) входять до їх складу.

За електричною структурою макромолекул полімери поділяють на *нейтральні* й *полярні*, а за поведінням при нагріванні – на *термопластичні* й *термореактивні*.

Більшість полімерів мають аморфну структуру, а деякі – кристалічну. Кристалічний стан полімерів може бути орієнтованим або неорієнтованим, а аморфний – упорядкованим або невпорядкованим. Оскільки в полімерах кристалізація рідко відбувається повністю, то для їхнього фазового стану поряд із кристалічною фазою характерною є наявність ділянок аморфної фази. Правильним буде називати ті або інші полімери не кристалічними, а частково кристалічними. Відношення об'єму кристалічних областей до загального об'єму полімеру називають *ступенем кристалічності*.

Залежно від хімічного складу, будови молекул, молекулярної маси й структури властивості полімерів змінюються в широких межах.

Полімери – не строго індивідуальні хімічні речовини, а суміші речовин, що різняться значенням  $n$ , тому можна казати лише про де-

який середній ступінь полімеризації. Оскільки складові полімеру мають різні температури плавлення (чим вище  $n$ , тим вище  $t_{пл}$ ), то полімери не мають різко вираженої температури плавлення й переходять при нагріванні із твердого стану в рідкий поступово протягом деякого температурного інтервалу розм'якшення.

Між властивостями лінійних і просторових полімерів є істотні відмінності. Як правило, лінійні полімери порівняно гнучкі й еластичні. При підвищенні температури вони розм'якшуються, а потім розплавляються. Просторові полімери мають більшу твердість, а їх розм'якшення відбувається тільки при досить високих температурах. Більшість з них ще до досягнення температури розм'якшення хімічно руйнуються, тобто обвуглюються, згоряють і т.д.

Лінійні полімери здатні розчинятися в розчинниках, і коли їх виймають із розчину, утворюють тонкі, гнучкі й міцні волокна й плівки. Просторові полімери погано розчиняються на всіх стадіях їх одержання. Крім того, вони не можуть утворювати ні волокон, ні гнучких плівок.

Полімери з лінійними ланцюгами зазвичай термопластичні, а просторові, отримані, як правило, поліконденсацією, – термореактивні. Існують характерні відмінності механічних властивостей цих полімерів. Статична міцність термореактивних полімерів вища, вони більш крихкі, їхні механічні властивості змінюються з температурою менш різко. Модуль пружності більший, а коефіцієнт термічного розширення менший, ніж термопластичних.

Електричні властивості полімерів багато в чому визначаються будовою молекул. Усі хімічні зв'язки вуглецю з іншими елементами тією або іншою мірою є полярними через розбіжність електронегативностей атомів, що беруть участь у з'єднанні. Якщо молекула має симетричну будову, то дипольні моменти окремих зв'язків можуть зрівноважуватися, завдяки чому сумарний дипольний момент дорівнює нулю, молекули – неполярні або слабополярні, їхня гігроскопічність мізерно мала,  $tg\delta$  і  $\rho$  незначні.

Речовини з несиметрично побудованими ланками – дипольні, характеризуються гігроскопічністю, мають невисокі електричні властивості, але їхня механічна міцність вища, ніж неполярних полімерів.

Що стосується *старіння* (змінення розмірів і властивостей полімерів у процесі експлуатації при дії нагрівання, механічного стирання, радіаційного опромінення й т.д.), то термопластичні полімери менше піддаються старінню, а технологія їх обробки є простішою.

Лінійні аморфні полімери можуть перебувати в трьох станах: склоподібному, високоеластичному і в'язкоплинному. Зазвичай ці стани визначаються за залежністю деформація – температура (*термо-*

механічна крива), для якої характерними є температура склування  $T_C$  і температура плинності  $T_T$  (рис. 4.12).

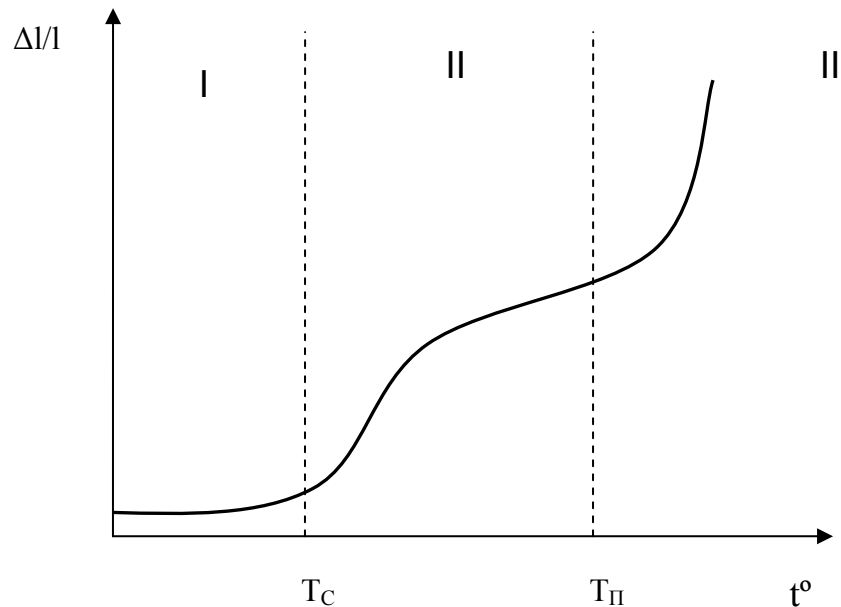


Рис. 4.12. Залежність деформації полімерів від температури:  
I – склоподібний стан, II – високоеластичний стан,  
III – в'язкоплинний стан

Склоподібний стан характеризується безладним розташуванням макромолекул та обмеженою рухливістю ланок. З підвищенням температури енергія теплових рухів збільшується, і полімер переходить у високоеластичний стан. З подальшим підвищенням температури молекули здатні переміщатися відносно одна одної, а полімер переходить у в'язкоплинний стан.

Слід зазначити, що стереорегулярні (ізотактичні) полімери порівняно з нерегулярними (атактичними) мають підвищені температури розм'якшення (температура плинності  $T_n$ ). Наприклад, атактичний та ізотактичний полістироли мають  $T_n$  відповідно в межах 145 ... 160 і 230 ... 240 °C.

Основні класи полімерів: аморфні, гнучколанцюгові сітчасті (просторові), що експлуатуються у високоеластичному стані; аморфно-кристалічні з лінійними або розгалуженими макромолекулами і з низькою температурою склування; аморфні, або аморфно-кристалічні з підвищеною твердістю лінійних або розгалужених макромолекул, що експлуатуються у склоподібному стані.

Ці полімери одержують безпосередньо з мономерів у вигляді блоків, розчинів або дисперсії, а також з реакційноспроможних олігомерів безпосередньо в місці їх експлуатації або в процесі надання ма-

теріалу заданої форми та її фіксування.

Крім спрямованого регулювання хімічної й молекулярної будови полімерів існують широкі можливості утворення полімер-полімерних композицій (сумішей і сплавів полімерів), блоків і зчеплених сополімерів різного складу, структури й властивостей. Це можливо здійснити шляхом термічної обробки полімерів (відпалюванням або гартуванням), з допомогою орієнтації й модифікації невеликою кількістю частково або повністю сумісних компонентів (модифікаторів), якими є стабілізатори, пластифікатори, антистатиками й т.д., тобто існує необхідність поділяти полімерні матеріали на ненаповнені й наповнені.

Основними класами ненаповнених полімерних матеріалів є термопласти й реактопласти. Термопласти, у свою чергу, поділяють на немодифіковані й модифіковані (стабілізовані, пластифіковані й орієнтовані) термопластичні полімери з різним ступенем кристалічності й різним фізичним станом аморфних областей, а також термопластичні полімер-полімерні композиції – суміші й сплави. Реактопласти класифікують за основними типами реакційноспроможних олігомерів так: епоксидні, поліефірні, поліуретанові, кремнійорганічні, поліамідні та ін.

Немодифіковані й модифіковані полімери й полімер-полімерні композиції використовують як ненаповнені пластмаси, гуми, клеї й герметики, захисні покриття, волокна й плівки.

Відмінність наповнених матеріалів полягає в тому, що їхня фазова структура задається формою наповнювача і його розподілом у полімерній матриці, а взаємодія полімер – наповнювач відбувається переважно внаслідок змочування й адсорбції на межі розділу, тоді як фазова структура ненаповнених матеріалів визначається термодинамічною сумісністю компонентів і мимовільними процесами встановлення фазової рівноваги.

Якщо одна або кілька домішок нерозчинні в полімері, то утворюється гетерофазна система, яку називають полімерним композиційним матеріалом, вона є одним з видів наповнених пластиків. Причому всі ненаповнені матеріали можуть бути матрицею наповнених.

Аналогічно до ненаповнених полімерних матеріалів розрізняють наповнені: пластмаси, гуми, клеї, герметики, захисні покриття, волокна й плівки.

## *Смоли й пластмаси*

### *Властивості й види смол*

*Смоли* – велика група матеріалів, що характеризуються подібністю хімічної природи й загальними для них фізичними властивостями.

Це складні суміші органічних речовин, як низько-, так і високомолекулярних, що є аморфними, склоподібними масами, більш-менш крихкими. При нагріванні розм'якшуються, стаючи пластичними, а потім рідкими. Здебільшого нерозчинні у воді, мало гігроскопічні, але добре розчинні в подібних за хімічною природою розчинниках. Характеризуються клейкістю й хорошою адгезією до різних речовин.

Смоли – найважливіша складова частина більшості лаків, пластмас, плівок, волокнистих матеріалів і т.д. За походженням їх поділяють на природні, штучні й синтетичні.

Природні низькомолекулярні речовини (янтар, шелак, копали, каніфоль) відомі ще із давніх часів. Вони являють собою продукти життєдіяльності тваринних організмів (біогенні) або рослин-смолоносіїв.

*Шелак* – продукт переробки виділень комах, розповсюджених в Індії й тропіках Південно-Східної Азії. В Індії шелак був відомий уже на початку XVI століття й використовувався здебільшого як лікувальний засіб і барвник. На цей час Індія – один з експортерів шелаку. Тільки 1960 р. вона експортувала 41 тис. т шелаку. Поїдаючи листя дерев (інжиру, хурми й т.д.), самка виділяє на рік 13...20 мг лаку й дає потомство 300–1000 личинок.

Зараз шелак має обмежене застосування – головним чином для виготовлення спиртових лаків.

*Каніфоль* – матеріал, який одержують із живиці хвойних рослин відгоном скипидару. Назва походить від перекрученої назви малоазійського міста Колофона – постачальника каніфолі.

Крім натуральної (живичної) каніфолі в техніці використовуються її замітники та інші каніфольні продукти: талова каніфоль (обробка соснової деревини розчином луґу), екстракційна (витяжка живиці із соснових пнів з обробкою малеїновим ангідридом) і синтетична (полімеризація олефінів).

Найбільший споживач каніфолі – паперова промисловість (застосування каніфолі забезпечує гладкість і негігроскопічність паперу). На основі каніфолі одержують лаки, сургуч, друкарські фарби, мастики (наприклад, для кріплення скла до металу), клеї-розплави (не містять розчинника). Каніфоль – хороший флюс для паяння та лудіння, емульгатор для виготовлення синтетичного каучуку.

*Копали* – природні смоли хвойних дерев. Їх називають за місцем видобутку (наприклад, бразильський копал). Прибалтійський копал має назву “янтар”. Це коштовний електротехнічний (питомий опір  $\rho \leq 10^{17}$  Ом·м) високопластичний матеріал.

Перші синтетичні полімери (поліформальдегідні, поліефірні) отримано на початку XX століття. Їх також називають смолами, оскі-

льки за зовнішніми ознаками вони схожі з природними смолами. Пізніше з'ясувалося, що всі природні смоли не полімери, а суміші мономерів і низькомолекулярних речовин. Але на практиці й у технічній літературі, включаючи Держстандарт, за деякими полімерами, наприклад, фенолоформальдегідними, поліефірними, епоксидними, ще збереглася назва “смоли”.

### *Пластмаси*

*Пластичними масами* (пластмасами, пластиками) називають високомолекулярні речовини та їх суміші з іншими матеріалами, які при нагріванні під тиском здатні деформуватися й потім стійко зберігати надану їм форму.

Початок історії пластмас прийнято відлічувати від 1856 р., коли англієць Паренню із суміші нітроцелюлози й камфори одержав целулоїд – перший полімер з так званих целопластиків.

Різноманіття властивостей та економічна ефективність роблять пластмаси цінним конструкційним та електротехнічним матеріалом. Пластмаси мають малу масу, високу стійкість до корозії й дії хімічних реагентів, характеризуються широким діапазоном коефіцієнтів тертя й високим опором стиранню. Пластмасам можна надати будь-яку форму, їхні властивості легко регулюються. За міцністю пластмаси поступаються більшості металів, але часто перевершують їх за питомою міцністю.

Незважаючи на недоліки (помірну міцність, невисоку теплостійкість, твердість і змінність властивостей), обсяги виробництва пластмас безупинно збільшуються, а собівартість знижується. Використання пластмас сприяє не тільки зменшенню маси виробів, але й зниженню витрат на їх виробництво й експлуатацію, тому що нафтовий еквівалент (витрати енергії в перерахунку на нафту) переробки пластмас у вироби в 5,3 раза менший, ніж для тієї ж кількості алюмінію.

Успіхи й достоїнства багатьох галузей техніки значною мірою визначаються широкими асортиментами полімерних матеріалів. Останнім часом важко знайти область сучасної техніки й побуту, що змогла б обійтися без пластмас.

Так, у машинобудуванні використовується приблизно п'ята частина всіх вироблених у нашій країні пластмас, із застосуванням пластмас випускається майже 80 % виробів електрорадіотехнічної промисловості. На кожний сучасний автомобіль витрачається в середньому близько 30 кг пластмас. Пластмаси широко застосовуються в авіаційній техніці: у її конструкціях використовується більше 150 тисяч різних деталей із пластмас.



Асортимент пластмасових матеріалів безупинно розширюється. Так, останніми роками налагоджено виробництво посилених пластмас (композитів) і електропровідних полімерних матеріалів. Отримано атмосферостійкі з терміном експлуатації до 20 років, термостійкі (до 1100 °С) і удароміцні пластмаси й полімерні матеріали підвищеної міцності.

Застосування плівкових полімерних матеріалів підвищеної міцності дає можливість збільшувати термін їх експлуатації більш ніж у два рази, зменшити в 2–2,5 рази їхню товщину, що дає значну економію капіталовкладень на виробництво пластмас. Методом твердіння полімерів орієнтованою кристалізацією вдалося одержати поліетилен з міцністю на розрив  $(200...300) \cdot 10^6$  кг/м<sup>2</sup>, тоді як міцність звичайного поліетилену становить  $(2...3) \cdot 10^6$  кг/м<sup>2</sup>. Було виявлено, що навіть при введенні 50 % і більше наповнювача (піску) пластмаса не втрачає своїх властивостей.

Одна із проблем використання пластмас – екологічна небезпека, оскільки щорічно близько 30 % обсягу використаних пластмас переходить у відходи, більшу частину яких спалюють або закопують у землю. Регенерації й вторинному застосуванню піддається в основному поліетилен.

Останніми роками після виявлення на полімерних матеріалах великої кількості різновидів мікроорганізмів було розроблено мікробіологічний метод їх переробки, а також спосіб руйнування під впливом сонця. Випускаються біодеградуючі пластики, що складаються з полімерів (полістирол, поліетилен і т.д.) з домішкою 10...40 % крохмалю. Такі пластмаси легко руйнуються в ґрунті, морській воді й т.д.

### *Властивості, склад і класифікація пластмас*

*Пластмаси* – це складні композиції, що складаються з декількох речовин, відповідний набір яких у певних співвідношеннях забезпечує необхідний комплекс їхніх властивостей.

Основна й обов'язкова складова будь-якої пластмаси – сполучна речовина, що формує технологічні та інші її властивості. Сполучні речовини в пластмасах – це зазвичай полімери.

Пластмаси можуть складатися тільки зі сполучного (одного або суміші декількох) або сполучного з домішкою інших речовин (стабілізаторів, барвників, пластифікаторів тощо). Такі пластмаси називають *ненаповненими*. Якщо пластмаса складається із двох основних частин – сполучного й наповнювача, то її називають *наповненою*.

До складу пластмас можна вводити наповнювачі, стабілізатори, пластифікатори, зм'якшувачі, змашувачі, барвники, модифікатори

(твердники, присадки для забезпечення негорючості, підвищення нагрівостійкості й т.д.).

Уведення *наповнювачів* – частинок різних матеріалів – забезпечує зниження вартості матеріалу й поліпшення технологічних та експлуатаційних властивостей (підвищення міцності, створення магнітних властивостей або електропровідності, зниження звуко- й теплопровідності тощо).

Призначення наповнювачів – поліпшення фрикційних, антифрикційних, діелектричних, теплофізичних та інших властивостей.

За формою частинок наповнювачі поділяють на два основні класи – *волокнисті* й *дисперсні* (порошкові, зернисті). Основою волокнистих наповнювачів є елементарні волокна – безперервні або короткі (штапельні, мікрокристалічні й т.д.). Елементарні волокна використовують самостійно або для одержання інших форм волокнистих наповнювачів: односпрямованих (ниток, джгутів, пучків, стрічок), листових (тканин або нетканих матеріалів – тканин, полотен, сіток, матів, паперу) і об'ємних (об'ємних тканин, повсті та ін.). Нитки або джгути підрозділяють на кручені (філаментні) і некручені (ровинги або ровниці). За хімічним складом волокнисті наповнювачі поділяють на скляні, кремнеземні, кварцові, вуглецеві й графітізовані, борні, азбестові, органічні (синтетичні й природні), керамічні й металеві. До дисперсних наповнювачів належать природні або штучні порошки: неорганічні (силікати, оксиди, гідрооксиди, карбонати, сульфати, мінеральне скло тощо) і органічні (борошно з деревини, мелена кора дерев, шкірка горіхів і т.д.). Дисперсні наповнювачі за формою частинок підрозділяють на сферичні, пластинчасті й лускоподібні.

*Стабілізатори* – речовини, які додають у полімерні матеріали (десяті частки відсотка) для запобігання процесам їх старіння.

*Пластифікатори* – речовини, які вводять до складу пластмас для підвищення їхньої еластичності й морозостійкості (зниження крихкості), а також для зменшення температури переробки матеріалів у виріб. Найчастіше як пластифікатори застосовуються ефіри фосфорної кислоти, камфора й ін.

*Барвники* вводять у полімерні матеріали для їх забарвлення в різні кольори або з метою маркування. Застосовуються у вигляді розчинних у полімері барвників або нерозчинних мінеральних пігментів.

*Змащувачі* – легкоплавкі речовини (стеарин, парафін та ін.), введення яких у пластмаси сприяє полегшенню виготовлення пластмасових виробів (поліпшується відлипання металевих елементів технологічного устаткування).

*Антипирени* – речовини, що зменшують горючість пластмас.

*Антисептики* – матеріали, що надають пластмасам стійкості до

дії грибкової цвілі й комах.

Характерна риса пластмас – здатність легко перероблятися у виробі різними технологічними процесами, включаючи обробку різанням.

Усі пластмаси добре фарбуються й клеюються, а термопластичні матеріали легко зварюються й паяються при нагріванні. Їх можна піддавати металізації й закладенню вставок з металу, кераміки, скла, гуми й т.д.

Порівняно з металами перероблення пластмас менш трудомістке, а кількість технологічних операцій менша в кілька разів. При цьому коефіцієнт використання матеріалу для термопластів становить 91...95 %, а для реактопластів – близько 80...85 %.

Більшість пластмас характеризуються високою хімічною стійкістю до дії хімічно активних реагентів та інертністю до дії кисню, повітря, води, бензину, мінеральних масел тощо, тому не потребують нанесення захисних покриттів.

Густина пластмас змінюється від  $15 \text{ кг/м}^3$  (пінопласти) до  $3500 \text{ кг/м}^3$  (з баритовим наповнювачем). Однак більшість із них – це легкі матеріали з густиною  $800...1500 \text{ кг/м}^3$ .

Границя міцності пластмас може становити  $1000 \text{ кг/см}^2$  і вище. Деякі пластмаси, наприклад шаруваті та з орієнтованими волокнами, за міцністю не поступаються деяким видам сталей.

Пластмаси мають невелику твердість. Їхні модулі пружності в 100–1000 разів менші, ніж металів. Для пластмас характерна різка залежність міцнісних і пластичних властивостей від короточасного режиму дії зовнішніх сил і температур. З підвищенням температури або зі збільшенням тривалості навантаження міцність і твердість зменшуються, але прискорюється процес повзучості під навантаженням. При збільшенні швидкості деформування твердість збільшується, але підвищується схильність пластмас до крихкого руйнування. Загалом у пластмас гірший опір розтяганню, ніж стисненню.

Твердість НВ пластмас порівняно з твердістю металів є невеликою ( $6...60 \text{ кг/см}^2$ ), хоча деякі пластмаси за твердістю близькі до металів, наприклад алюмінію.

Деякі пластмаси характеризуються високими демпфівальними, антифрикційними або, навпаки, фрикційними властивостями. Для всіх пластмас характерні високі звуко-, тепло- й електроізолювальні властивості.

До недоліків більшості пластмас варто віднести їхню низьку нагрівостійкість (зазвичай  $80...110 \text{ }^\circ\text{C}$ ), малу ударну в'язкість ( $5...30 \text{ кДж/м}^2$ ), великий коефіцієнт лінійного розширення (у 5–7 разів вищий, ніж металів), низьку теплопровідність (приблизно у два рази

нижча, ніж сталі).

За сукупністю властивостей пластмаси у багатьох випадках можуть замінити чорні й особливо дорогі й дефіцитні кольорові метали, скло й т.д. При цьому пластмаси мають переваги за масою (економія від двох до шести разів), що важливо для авіації. Оскільки деталі із пластмас у 5-6 разів легші від сталевих, то в них виникають менші інерційні напруги, зменшується час зношування, збільшується термін їх експлуатації, спостерігається безшумність роботи сполучених з ними деталей виробу.

Пластмаси класифікуються за складом, структурою, властивостями, сортаментом, способом переробки у виріб, функціональним призначенням, областю застосування й т.д.

Залежно від природи сполучної речовини пластмаси можуть бути органічного й неорганічного походження, а за поведінкою при нагріванні термопластичними (термопласти) і термореактивними (реактопласти).

Зважаючи на наявність наповнювача, усі пластмаси поділяють на наповнені й ненаповнені. Існує така класифікація наповнених пластмас: за складом наповнювача – склопластики, азбопластики, пластики з деревини, газонаповнені й т.д.; за формою, розмірами й структурою наповнювача – з порошкоподібним (деревне борошно, здрібнені мінерали й т.д.), із крихтоподібним наповнювачем (обрізки тканини, слюди й т.д.) і волокніти (короткі волокна із целюлози, скла й азбесту).

Наповнені порошко- й крихтоподібні пластмаси й волокніти – це матеріали з неорієнтованою структурою. До матеріалів з орієнтованою структурою відносять шаруваті пластики (гетинакс, текстоліт, азботекстоліт тощо).

Пластмаси умовно поділяють на пластмаси загального призначення, конструкційні й спеціального призначення: фрикційні, антифрикційні, електро-, вібро- й теплоізоляційні, звуковбирні, з оптичними властивостями, хімічно стійкі, декоративні й т.д.

До пластмас загального призначення належать пресувальні порошки й матеріали, що застосовуються для виготовлення методом гарячого пресування виробів технічного й побутового ширвжитку; шаруваті матеріали, з яких вироби виготовляють механічною обробкою; литі матеріали й ненаповнені термопласти, призначені для виготовлення виробів методами лиття й пресування.

Конструкційні (машинобудівні) пластмаси поділяють на три підгрупи: низької (фенопласти, амінопласти й ін.), середньої (шаруваті пластики) і високої (склопластики) міцності.

Існує також класифікація пластмас за початковою сполучною

речовиною: на основі полімеризаційних і поліконденсаційних матеріалів; асфальтопекові; білкові.

Усі пластмаси випускають у вигляді напівфабрикатів (прес-порошку, гранул, литникових мас) або виробних матеріалів (листів, плит, стрижнів, плівок тощо). Деталі з них виготовляють штампуванням, пневмоформуванням, різанням, склеюванням, зварюванням, пресуванням, литтям, екструзією, видуванням, намотуванням (труби) і т.д.

Що стосується найменувань пластмас, то традиційно їх називають за назвою основних компонентів (сполучного або наповнювача) з додаванням закінчень “пласт”, “літ”, “волокніт”.

Пластмаси, що складаються зі сполучної речовини без наповнювача або з порошкоподібним наповнювачем, називають за видом сполучного з додаванням закінчення “пласт” (наприклад, фенопласти, вініласти, целоласти тощо).

Пластмаси із шаруватим наповнювачем називають за видом наповнювача з додаванням закінчення “літ” (наприклад, текстоліт, азболіт, склотекстоліт і т.д.).

Пластмаси з волокнистими наповнювачами також одержали найменування за видом наповнювача з додаванням закінчення “волокніт” (наприклад, скловолокніт, азбоволокніт і т.д.).

Маркування пластмас не має чітко вираженої закономірності. Найчастіше на початку марки ставиться одна або кілька букв, що означають назву полімеру, наприклад: П – поліетилен; Ф – фторопласт; ПП – поліпропілен; ПС – полістирол; ПІБ – поліізобутилен і т.д. Сополімери характеризуються першими буквами найменування продуктів, що входять до їх складу, наприклад: МС – сополімер метилметакрилату й стиролу, ФК – сополімер фенольно-формальдегідної смоли й каучуку й т.д. Іноді, щоб зазначити, що йдеться про сополімери, на початку маркування ставлять букву С, наприклад, СЕП – сополімер етилену із пропиленом. Число, що стоїть в марці пластмаси, умовно означає різновид матеріалу за способом його одержання, властивостями, режимом переробки й призначенням. Наприклад, поліетилен високого тиску мають номери 2000..., а низького – 4000... . Нерідко основне призначення матеріалу й спосіб його переробки позначають наприкінці маркування буквами, наприклад: К – кабельний; П – для покриттів; В – методом видування; Н – для напилювання; Л – литі під тиском і т.д.

Повне маркування має такий вигляд: П2000ЗК – поліетилен високого тиску, кабельний із 3 % ізобутилену як присадки.

## Термопластичні пластмаси

*Термопласти* – матеріали на основі аморфних склоподібних і аморфно-кристалічних лінійних або розгалужених полімерів, здатних при нагріванні назад переходити у високоеластичний або в'язкоплинний стан. У промисловості термопласти застосовують з 20-х років ХХ століття, коли лідируюче положення мали реактопласти. На цей час частка термопластів становить 75 % світового виробництва пластмас, причому майже 90 % припадає на полістирол, полівінілхлорид і поліетилен.

Розрізняють нейтральні (слабополярні) і полярні, ненаповнені й наповнені термопласти.

*Нейтральні* термопласти характеризуються симетричною структурою молекул, високою вологостійкістю, незмочуваністю, низькою клеючою здатністю. До таких належать поліетилен, поліпропілен, поліізобутилен, полістирол, політетрафторетилен і т.д.

*Полярні* термопласти мають несиметричну структуру молекул, легше притягають вологу й змочуються водою. Багато з них мають високу механічну міцність і хімічну стійкість, еластичність. Властивості полярних термопластів сильніше, ніж нейтральних, залежать від температури й чистоти. До таких належать полівінілові й поліакрилові полімери, поліаміди, поліуретани, поліефіри, пластмаси на основі ефірів целюлози тощо.

*Поліетилен* – неполярний, кристалічний карболанцюговий полімер  $(-CH_2-)_n$ , продукт полімеризації газу етилену, належить до поліолефінів – ненасичених вуглеводнів з одним зв'язком. Його було отримано в Англії 1933 р., а в СРСР – 1936 р.

Унаслідок повної симетричності молекул вступ етилену в реакцію полімеризації ускладнений, тому тривалий час єдиним способом одержання поліетилену була його полімеризація при досить високому тиску (більше 100 атм) і температурі близько 200 °С із застосуванням як ініціатора реакції кисню (0,1 % від об'єму газу). Недолік способу – необхідність використання складного компресорного устаткування для створення досить високих тисків.

Виготовлений цим способом матеріал називають поліетиленом високого тиску (ПЕВТ). Він має температуру плавлення 105...110 °С, порівняно низьку густину ( $0,93 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>) і ступінь кристалічності 55...65 %. Крім того, ПЕВТ нестабільний протягом часу, окиснюється, твердіє й стає крихким.

Пізніше було налагоджено виробництво поліетилену низького тиску (ПЕНТ): тиск усього 1...5 атм, температура близько 80 °С, каталізатор металоорганічний. Цей вид поліетилену має більшу густину

( $0,6 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>), температуру плавлення 120...125 °С і ступінь кристалічності 80...90 %. Він більш міцний, твердий і жорсткий, має більшу нагрівостійкість. Випускаються такі марки ПЕНТ: Л (виливаний), Е (для екструзії), П (пресований) у вигляді порошку і гранул.

При тиску 50...100 атм, температурі 160...275 °С і з кристалізаторами з окисів хрому й кремнію було отримано поліетилен середнього тиску (ПЕСТ) з такими властивостями: густина  $0,97 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>, температура плавлення 120...125 °С, ступінь кристалічності близько 93 %.

Чим більше густина і ступінь кристалічності поліетилену, тим вища його механічна міцність і теплостійкість. Однак теплостійкість поліетиленів невисока, і їх можна застосовувати тільки до температур 60...100 °С. Міцність і нагрівостійкість поліетиленів підвищують шляхом опромінення  $\beta$ -променями, при якому вони набувають просторової (зшитої) структури. Зшитий поліетилен (ПЕЗШ) у два-три рази міцніший за звичайні сорти поліетилену, може працювати тривалий час при 150...200 °С і короткочасно при 300 °С.

Поліетилені хімічно стійкі й не розчиняються ні в одному з відомих розчинників. Їхній недолік – схильність до старіння під дією температури й освітлення. Поліетилен – один з найпоширеніших термопластів, що посідає перше місце за обсягом випуску, задовільно переробляється в плівку, труби, литі й формовані вироби, волокно, пористий матеріал; у вигляді покриття наноситься на метали, картон, папір, легко зварюється й погано склеюється. Найчастіше (близько 20 % обсягу) поліетилен використовують як високоякісний діелектрик. Крім того, з нього виготовляють труби, несилкові деталі (вентилі, контейнери, фільтри).

Крім поліетилену до класу поліолефінів відносять поліпропілен і поліізобутилен, які одержують також із природних газів, газів нафтовидобутку й нафтопереробки.

*Поліпропілен* – похідна етилену, у якого один атом водню замінений групою  $\text{CH}_3$ . Це лінійний, стереорегулярний полімер з різною регулярністю розташування груп  $\text{CH}_3$  відносно головного ланцюга: *ізотактичний*, коли групи розташовуються з одного боку, *синдротактичний* – почергово з обох боків, *атактичний* – безсистемно. Промислового застосування набув ізотактичний поліпропілен, тому що він найбільш міцний.

Поліпропілен одержують аналогічно ПЕНТ. Поліпропілен більш термостійкий (до 170 °С), але менш морозостійкий (-15 °С), ніж поліетилен. Ступінь кристалічності поліпропілену 56...63 %, подовження при розриві 500...700 %, за фізико-механічними й електричними властивостях близький до ПЕНТ, однак швидко старіє.

Поліпропілен використовують для виготовлення трубопроводів, композиційних матеріалів (армуючий компонент), ізоляції проводки й кабелю.

*Поліізобутилен* також можна подати як похідну етилену, у якого вже два атоми водню замінені групами  $\text{CH}_3$ . Одержують його полімеризацією ізобутилену за наявності фтористого бору. Поліізобутилен – карболанцюговий полімер, що нагадує каучуко-подібну речовину. Він має значну липкість і перевершує інші поліолефіни за еластичністю й морозостійкістю (до  $-80\text{ }^\circ\text{C}$ ), може бути як рідиною, так і твердою каучукоподібною речовиною.

Поліізобутилен характеризується високими діелектричними властивостями, хімічною стійкістю й низькою вологопроникністю. Застосовується зазвичай у сполученні з іншими полімерами (найчастіше з поліетиленом) або наповнювачами для ізоляції кабелю, виготовлення хімічно стійких тканин і як антикорозійне покриття. Його також використовують як домішку в гумових сумішах для підвищення їхньої еластичності й клейкості.

*Полістирол* – карболанцюговий полімер стиролу, який одержують залежно від призначення шляхом полімеризації в розчині, емульсії або блоці за наявності каталізатора (перекис, мінеральні кислоти і т.д.).

Перші повідомлення про полістирол належать до 1786 р., але його промислове виробництво почалося лише 1927 р. у Німеччині з метою одержання скла, що не б'ється.

Макромолекули полістиролу є переважно лінійними й створюють залежно від умов одержання аморфну, аморфно-впорядковану, кристалічну й стереорегулярну структури.

На основі стиролу виготовляють удароміцний з високою питомою ударною в'язкістю полістирол (УМС). Освоєно також виробництво сополімерів стиролу з метилметакрилатом (МС), метилметакрилатом та акрилонітрилом (МСН) та інших похідних стиролу, піно- й поропластів на основі полістиролу.

Полістирол стійкий до дії кислот (крім азотної), лугів та озону, має високу прозорість (близько 95 %) і коефіцієнт заломлення  $n = 1,6$ . Маючи високу вологостійкість, полістирол, однак, жовтіє й легко розтріскується на відкритому повітрі. Недолік – низька нагрівостійкість ( $75 \dots 80\text{ }^\circ\text{C}$ ).

Полістирол використовують як оптичне скло, у виробництві плівок, лаків, електрорадіотехнічних і конструкційних деталей (каркасів котушок, панелей ламп, корпусів приладів, акумуляторних баків та ін.).

*Політетрафторетилен* (фторопласт-4) одержують полімери-



зацією тетрафторетилену водно-емульсійним способом за наявності перекису. Його можна розглядати як поліетилен, у якого всі чотири атоми водню замінені атомами фтору. Це насичений неполярний кристалічний полімер, що має формулу  $(-CF_2-CF_2-)_n$  з макромолекулами у вигляді зигзагоподібних спіралей.

Фторопласт-4 має дуже високу (близько 250 °С) для органічної речовини нагрівостійкість (енергія зв'язку С–F дорівнює 450 кДж/моль, а С–С – усього 80 кДж/моль), за хімічною стійкістю перевершує благородні метали. Це дозволило широко використовувати фторопласт-4 при виготовленні виробів, що працюють в агресивних середовищах. Для цього матеріалу ще не винайдено розчинника, і він зовсім не горючий, майже негігроскопічний, не змочується водою та іншими рідинами.

Унаслідок щільного упакування лінійних молекул питома вага фторопласту-4 як для полімеру є дуже великою і становить  $2,3 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>. До температури 327 °С він перебуває в кристалічному стані зі ступенем кристалічності 60...72 % для незагартованого й 50 % для загартованого стану (нагрівання до 350...365 °С і швидке охолодження у воді).

При температурі 327 °С фторопласт-4 переходить в аморфний стан, що характеризується великою прозорістю й гнучкістю. Причому він, як усі термопласти, не переходить із вискоеластичного стану у в'язкоплинний аж до температури розкладання (415 °С). Оскільки фторопласт-4 не змочується смолами й лаками, то його поверхня перед склеюванням активується (створюється на поверхні губчаста структура). Недоліки – холодноплинність, виділення вторинного фтору при високих температурах, труднощі переробки. Випускають фторопласт-4 таких марок: С (для спецвиробів); П (для виготовлення плівок); ПН (підвищеної надійності); З (для виробів загального призначення); Т (для виготовлення товстостінних виробів і труб).

Через високу вартість і складність технології фторопласт-4 не набув широкого застосування. Фторопласт-4 – високочастотний діелектрик, що набагато перевершує поліетилен і полістирол. Використовується для ізоляції кабелю й проводу, під час виготовлення конденсаторів, друкованих схем і т.д., є гарним антифрикційним матеріалом: його коефіцієнт тертя порівняно з більшістю речовин дуже низький, тому в сполученні з наповнювачами застосовується для виготовлення підшипників, манжет, сальників тощо.

Деталі із фторопласту-4 виготовляють шляхом спікання пресованих порошків із подальшою їх механічною обробкою. Його випускають у вигляді рулонної стрічки, плівки, волокна для виготовлення фільтрувальних тканин.

*Полівініловими* називають термопластичні полімери, які одержують полімеризацією вінілів: хлористого вінілу, вінілацетату й т.д. Залежно від природи радикальної групи R полімери цієї групи мають такі назви: полівініловий спирт; поліхлорвініл; полівінілацетат; полівінілкарбозол тощо. Вони є сировиною для виробництва багатьох якісних полімерів. Найбільше значення має полівінілхлорид (ПХВ).

*Полівінілхлорид* – полярний аморфний полімер  $(-CH_2-CHCl-)_n$ , який одержують шляхом полімеризації газу (хлористого вінілу) як в органічних розчинниках, так і у водних емульсіях за наявності каталізатора. Уперше полівінілхлорид був отриманий 1835 р. французом Реньо, але промисловий спосіб виготовлення з нього виробів був запатентований 1912 р. російським хіміком Остромисленським.

При нормальній температурі поліхлорвініл (полівінілхлорид) – твердий крихкий злегка жовтуватий порошкоподібний матеріал, що характеризується високою хімічною стійкістю. Його нагрівостійкість (близько 70 °С) і морозостійкість (-25 °С) невисокі.

У промисловості використовують два типи полівінілхлориду: такий, що не містить пластифікаторів, – вініпласт; такий, що містить їх, – пластикат. *Вініпласт* одержують шляхом термічної пластифікації зі смоли ПХВ, стабілізатора й мастила. Випускають його трьох марок: ВН (непрозорий), ВП (прозорий) і ВНТ (нетоксичний).

Вініпласт випускають у вигляді плівки, пластин і листів (завтовшки 2...20 мм), прутків, труб і порошку, з якого виріб виготовляють литтям під тиском. Вініпласт використовується для виготовлення трубопроводів, деталей теплообмінників, вентиляційних установок, захисних покриттів і т.д. Його можна фарбувати, склеювати, зварювати (наприклад, у струмені гарячого повітря), піддавати механічній обробці.

Уведення пластифікаторів (густих масляних рідин) сприяє підвищенню еластичності, м'якості й морозостійкості (до -50 °С) поліхлорвінілу. Тому *пластикат* широко застосовується для виготовлення гнучких трубок, ущільнювальних прокладок, штучної шкіри, лінолеуму, клейонки, лаку, клею, емалі зовнішньої ізоляції проводки й кабелю, для консервації автомобільних та авіаційних двигунів, а також для покриття тканин.

*Акрилові пластики* – продукти полімеризації акрилової й метакрилової кислот або частіше їх складних ефірів. Їх одержують в емульсії, суспензії й розчині, а також блоковим методом. Залежно від ступеня полімеризації й природи органічної групи це прозорі безколірні матеріали – від в'язких рідин до твердих, крихких продуктів.

Акрилові пластики у два рази легші за мінеральне скло, характеризуються достатньою хімічною стійкістю, високою морозостійкістю й оброблюваністю. Використовуються для виробництва клеїв, плівок,

листів, нагрівостійких волокон (нітрон). Найпоширеніший з них – *поліметилметакрилат* – полімер метилового ефіру метакрилової кислоти, відомий як органічне скло. Уперше його було отримано 1927 р. у Німеччині.

*Органічне скло* – полярний аморфний полімер, що характеризується високою атмосферостійкістю й прозорістю (близько 92 %). Добре шліфується, обробляється різанням, склеюється полярними розчинниками, фарбується, зварюється й деформується при температурах 110...140 °С. Його недоліки – невисокі показники щодо поверхневої твердості, теплостійкості й ударної в'язкості. Збільшення цих параметрів досягають так: шляхом орієнтування органічного скла (втяжка в пластичному стані); сополімеризацією з іншими полімерами; одержанням частково зшитої структури (термостабільне скло); застосуванням багат шарового скла (триплексів) із двох листів оргскла, склеєних бутварною плівкою. Органічне скло випускають трьох видів: для авіаційної промисловості, технічних цілей, для виготовлення годинників.

Авіаційне оргскло випускають у вигляді листів завтовшки 0,8...8 мм і використовують для застосування кабіні літаків і веж турелей, виготовлення скла кодкових і сигнальних вогнів. Органічне скло, призначене для технічних цілей, називають товарним, або виробничим. Його випускають в листах завтовшки 2...40 мм безколірним, кольоровим і непрозорим, застосовують для виготовлення оптичних систем, скла, шкал і корпусів приладів, конструкційних деталей і т.д. Оргскло для виготовлення годинників поставляють завтовшки 1 і 1,5 мм.

Завдяки здатності виділяти велику кількість газів під дією електричної дуги органічне скло так само, як полівінілхлорид і фібра, є хорошим дугогасильним матеріалом. Додаючи в поліакрилати наповнювач у вигляді світних пігментів, на основі оргскла одержують світні пластмаси.

*Поліаміди* – полярні кристалічні гетероланцюгові полімери (капрон, нейлон, анід та ін.), у складі макромолекул яких є амідна (-NH-CO-) і метиленова (-CH<sub>2</sub>-) групи, що повторюються 2–10 разів. Загальна формула поліамідів має такий вигляд:



Наприклад, при  $m = n$  це формула капрону з границею міцності  $\sigma_s = 559$  МПа, тоді як  $\sigma_s$  алюмінію становить усього 98...190 МПа.

*Капрон* одержують методом формування ниток з розплаву, коли в'язка маса протягується через фільтри зі швидкістю 900...1100 м/хв і обдувається повітрям. Після охолодження нитки розтягують, збільшуючи довжину в сім разів.

Поліаміди – тверді рогоподібні матеріали, які одержують поліко-

нденсацією або східчастою полімеризацією залежно від початкових продуктів. Водневий зв'язок між групами CO і NH підвищує їхню температуру плавлення до 210...264 °С, сприяє утворенню регулярної структури й обмежує їхню розчинність.

Поліаміди стійкі до дії кислот, палива й мастил, характеризуються підвищеною водовбирністю (вода для них є своєрідним пластифікатором). Це найбільш міцні, тверді й в'язкі термопласти з високим опором абразивному зношенню (у парі з металами їхній коефіцієнт тертя становить 0,02...0,05 зі змащенням). Недоліки: старіння на світлі й під дією кисню при нагріванні; низька теплопровідність; значне водовбирання (0,5...10 % за 24 години); втрата еластичності при охолодженні нижче -45 °С.

Поліаміди виготовляють у вигляді рогоподібних гранул, джгутів, порошку, плівки й блоків. Застосовуються як конструкційні й електротехнічні матеріали для виготовлення підшипників, кулачків, зубчастих коліс, муфт, лопаток насосів, гребних валів і т.д. У вигляді плівки поліаміди використовуються як захисні покриття для проводів й антифрикційні – для металів. Крім того, із плівки виготовляють надувні об'єкти антени радарів. Волокна застосовуються для виготовлення міцного корду коліс, канатів, фільтрувальних тканин і т.д.

*Поліуретани* – лінійні гетероланцюгові термопластичні й термоактивні полімери, що твердіють. Містять уретанову (-NH-COO-) і метиленову (-CH<sub>2</sub>-) групи, більш полярні й міцні, ніж поліаміди. Характеризуються кристалічними орієнтованими структурами, високою адгезією до різних матеріалів, гнучкістю й еластичністю, атмосферостійкістю, морозостійкістю (-70...90 °С) і теплостійкістю (170 °С). Їхні властивості близькі до властивостей поліамідів.

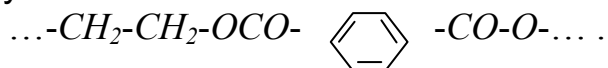
З поліуретанів виготовляють нитки, пряжу, тканини, плівки, лаки, клеї, каучуки, антикорозійні покриття, пінопласти (у сучасному автомобілі половина застосовуваних пластмас – поліуретанові пінопласти).

Через велику швидкість кристалізації й погану розтяжність одержувати волокна з поліуретану складно, тому витрати на їх виготовлення вищі, ніж поліамідних. Однак такі волокна мало гігроскопічні, хімічно стійкі й застосовуються для виробництва фільтрувальних і парашутних тканин.

*Полієфіри* – продукти поліконденсації різних багатоатомних спиртів (гліколю, гліцерину тощо), органічних багатоосновних кислот (фталевої, малеїнової та ін.) або їх ангідридів. До полієфірів належать поліетилентерефталат, полікарбонати, алкідиди, поліформальдегід тощо.

*Поліетилентерефталат* (ПЕТФ) – складний полієфір, який

одержують поліконденсацією терефталевої кислоти й етиленгліколю, з хімічною формулою



Це лінійний термопластичний полімер, непрозорий кристалічний (при повільному охолодженні) або прозорий аморфний (при швидкому охолодженні). Кристалічний полімер містить 65...75 % кристалічної фази, має температуру плавлення 240...260 °С ( $t_{\text{роб}} = 130$  °С) і границю міцності  $\sigma_{\text{с}} = 350\text{...}450$  МН/м<sup>2</sup>. Наявність кисню в основному ланцюзі забезпечує морозостійкість (-70 °С), а бензольне кільце підвищує теплостійкість ( $t_{\text{пл}} = 255\text{...}257$  °С). Поліетилентерефталат, модифікований гліцерином, набуває термореактивних властивостей.

Поліетилентерефталат називають по-різному: лавсан (країни СНД), майлар, дакрон (США), терилен (Англія). Випускається у вигляді волокон і плівок: загального й електротехнічного призначення, для оптики. Використовується для виготовлення тканин, лаків (аморфний ПЕТФ), емальованих проводів, шестерень тощо. У вигляді волокон або плівки застосовується у виробництві електричних машин і конденсаторів, аеростатів, канатів, ременів, шлангів, кордів для покришок, плівки для фотокінотехніки й т.д.

*Полікарбонати* – складні поліефіри вугільної кислоти (за кордоном їх називають макролоном, лексаном, пенлайтом). Це кристалічні полімери, які під час плавлення й подальшого охолодження можуть набути аморфної структури. Полікарбонати гнучкі й водночас міцні й тверді. Характеризуються високою ударною в'язкістю, стійкістю до дії води, солей і кислот, невисокою гігроскопічністю й самозагасанням (не підтримують горіння), стійкістю до старіння й нехолодноплинністю.

Полікарбонати переробляють литтям під тиском, пресуванням у волокна, плівки й різні вироби. За оптичною прозорістю конкурують із оргсклом, а в конденсаторобудуванні – з лавсаном. Полікарбонати застосовуються як конструкційний (шестерні, підшипники та ін.) і електротехнічний (ізоляція в трансформаторах, електричних машинах, кодушках, виготовлення конденсаторів) матеріали.

*Алкіди* – складні ефіри, які одержують поліконденсацією кислот і спиртів. На основі двохосновних кислот і двохатомних спиртів це – лінійні термопластичні полімери, а якщо функціональність одного з компонентів дорівнює двом і більше, іншого – трьом і більше, то це – термореактивні полімери просторової (тривимірної) будови, які називають грифталями або пентафталями залежно від початкових компонентів. Ці матеріали використовуються як основа для клеючих, просочувальних і покривних лаків, а також у виробництві матеріалів на основі слюди.

*Поліформальдегід*  $(-O-CH_2-)_n$  – термопластичний лінійний полімер групи простих поліефірів з високим ступенем кристалічності (75 %). Його одержують полімеризацією формальдегіду в безводному середовищі за наявності каталізатора.

Надзвичайно щільне упакування кристалів забезпечує поєднання таких властивостей поліформальдегіду, як жорсткість і твердість, висока удароміцність і пружність. Цей полімер водостійкий, стійкий до мінеральних масел і бензину, для нього характерна тропіко- й морозостійкість, його властивості залишаються практично незмінними в діапазоні температур  $-260\dots+150$  °С.

Поліформальдегід являє собою білий порошок, який можна переробляти методами пресування, шприцювання й лиття під тиском. Матеріал випускається двох марок: А (для виготовлення виробів литтям під тиском) і Б (методом видавлювання). Його застосовують для виготовлення зубчастих передач, шестерень, підшипників, клапанів, різних електро- й радіотехнічних деталей тощо.

Пластмаси на основі ефірів целюлози – штучні полімери, які одержують хімічною переробкою природного полімеру целюлози.

*Целюлоза*  $(C_6H_7O_2(OH)_3)_n$  – полісахарид, утворений залишками глюкози, який є головною складовою частиною клітинних стінок рослин. Розрізняють прості (етил- і бензилцелюлоза) і складні (нітро- й ацетилцелюлоза) ефіри.

На відміну від целюлози, її ефіри розчиняються в подібних за складом розчинниках, що дозволяє виготовляти з них нитки при витіканні розчинів крізь отвори малих діаметрів (0,04...0,1 мм).

*Етилцелюлоза*  $(C_6H_7O_2(OC_2H_5)_3)_n$  – продукт взаємодії лужної целюлози й хлористого етилу. *Бензилцелюлозу* ( $R = C_6H_5CH_2$ )<sub>n</sub> одержують унаслідок взаємодії целюлози й хлористого бензилу, використовують для виготовлення пластмас, плівок, лаків.

Складні ефіри є більш важливим й мають ширшу область застосування. *Нітроцелюлоза*  $(C_6H_7O_2(ONO_2))_n$  – продукт оброблення целюлози азотною кислотою або нітрувальною сумішшю, що використовується для виготовлення нітролаків і нітроемалей, плівки, пороху, целофану, целулоїду.

*Целулоїд* – напівпрозорий, еластичний пластик, який одержують змішуванням камфори й нітроцелюлози. З целулоїду виготовляють деталі штампуванням, видуванням і механічною обробкою, а на його основі – один з різновидів безосколкового скла – скло типу “триплекс”.

*Ацетилцелюлозу*  $(C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3)_n$  одержують шляхом оброблення бавовняної целюлози сумішшю оцтового ангідриду оцтової й сірчаної кислоти, застосовують для виготовлення ацетатного шовку,

кіно- й фотоплівки, пластмас та ін.

Зі складних і простих ефірів целюлози з додаванням наповнювача (каоліну, сажі), пластифікатора, барвника й стабілізатора виготовляють пластмаси – *етроли*. Етроли випускають у пресованому вигляді й використовують для виготовлення технічних виробів (ручок, кнопок, щитків, штурвалів тощо).

### *Термореактивні пластмаси*

Термореактивні пластмаси – це матеріали на основі реакційноздатних олігомерів, які в процесі твердіння перетворюються на тверді неплавкі полімери, не здатні при повторному нагріванні знову переходити у в'язкоплинний стан. При одержанні полімерних матеріалів з олігомерів утворення полімеру припиняється на початковій стадії й завершується безпосередньо в реактопласті при його твердінні.

*Термореактивні* пластмаси – це полімери з просторовою системою ковалентних зв'язків. Більш нагрівостійкі, тверді й крихкі, ніж термопластичні. Їхній модуль пружності більший, а коефіцієнт лінійного розширення менший, ніж термопластів. Крім того, термореактивні пластмаси неплавкі, нерозчинні у звичайних розчинниках і стійкі до старіння. Більшість із них полярні, однак водостійкі, мають низьку вологовбирність (0,1...0,5 %), широко використовуються як основа пластмас, компаундів, лакофарбових матеріалів, лаків і клеїв.

До найбільш застосовуваних термореактивних полімерів належать фенолоформальдегідна, гліфталева, епоксидна й кремнійорганічна смоли.

*Фенолоформальдегідна смола* – продукт поліконденсації фенолу й формальдегіду. Розрізняють новолачну (термопластичну) і резольну (термореактивну) смоли. Новолачну смолу одержують при надлишку фенолу й за наявності кислого каталізатора. При еквімолекулярних співвідношеннях фенолу й формальдегіду або надлишку останнього й наявності лужного каталізатора утворюється термореактивна резольна (бакелітова) смола.

Залежно від ступеня конденсації розрізняють три форми бакелітової смоли: А (резол), В (резитол) і С (резит). *Резол* – низькоконденсований продукт із лінійними молекулами, що плавиться при нагріванні й розчиняється в розчинниках.

При нагріванні до 90...100 °С резол перетворюється на *резитол* – суміш високомолекулярних неплавких і нерозчинних продуктів і резолів, що зберігають здатність розм'якшуватися при нагріванні й набухати в ацетоні. При подальшому нагріванні (до 150...160 °С) резол перетворюється на *резит* (тривимірний полімер), не здатний розм'я-

кшуватися й набухати в розчинниках.

Діючи на новолаки формальдегідом, можна перетворити їх на резולי, а при дії фенолу резולי перетворюються на новолаки.

Крім фенолоформальдегідних смол використовуються також крезольно-, аніліно- й карбамідоформальдегідні смоли.

*Епоксидні смоли* одержують у вигляді рідких, в'язких або твердих продуктів. Рідкі смоли більш поширені завдяки зручності їх переробки. Їх одержують полімеризацією епіхлоргідрину й багатоатомних фенолів за наявності лугу. У початковому стані вони термопластичні, тому мають обмежене застосування. Використовуються в затверділому стані, що реалізується введенням твердників. Унаслідок виникнення при цьому поперечних зв'язків епоксидні смоли переходять у терморезистивний стан.

Твердниками епоксидних смол є амідни або аміні, при яких твердіння відбувається при кімнатній температурі, і ангідриди кислот, при яких смоли твердіють тільки при нагріванні.

*Кремнійорганічні смоли* (силікони) виготовляють у вигляді розчинів, рідких сумішей і твердих гранул, що твердіють під тиском або без нього при нагріванні до 200...250 °С.

Кремнійорганічні полімери поєднують у собі кращі властивості органічних і неорганічних матеріалів. Органічні речовини характеризуються високою технологічністю, але є недостатньо нагрівостійкими. Неорганічні, навпаки, більш нагрівостійкі, але потребують складних технологічних процесів переробки. Крім того, вони досить тверді й крихкі.

Унаслідок об'єднання в молекули кремнійорганічних полімерів силосанових (з'єднань Si-O) і органічних (з'єднань C) угруповань утворюються речовини, більш нагрівостійкі, ніж органічні, і більш еластичні й легше оброблювані, ніж неорганічні. За своєю будовою вони являють собою лінійні (термопластичні) або сітчасті (терморезистивні) полімери.

На основі терморезистивних смол виготовляють ненаповнені й наповнені пластмаси. Залежно від форми частинок наповнювача терморезистивні пластмаси можна поділити на такі групи: порошкові, волокнисті й складні.

Пластмаси з порошковим наповнювачем називають *прес-порошками*. Вони призначені для перероблення у виробі методом гарячого пресування – звичайного й ливарного (лиття під тиском). Як наповнювачі застосовуються органічні (деревне борошно, порошокоподібна целюлоза) і мінеральні (мелений кварц, тальк, графіт, слюда й т.д.) порошки. Властивості порошкових пластмас: ізотропність, невисока механічна міцність, низька ударна в'язкість і задовільні елект-



ротехнічні параметри.

Епоксидні смоли, наповнені меленим кварцом або фарфоровим борошном, – це пластмаси з абразивними властивостями. Кремнійорганічна смола з азбестом або меленим кварцом має нагрівостійкість близько 300 °С. Крім того, розроблено ряд компаундів на основі наповнених епоксидних і поліефірних смол.

На основі фенолоформальдегідних смол одержують фено-, карбідо- й амінопласти, які використовуються для виготовлення несилкових конструкційних та електротехнічних деталей: рукояток, корпусів приладів, вимикачів, розеток, кнопок і т.д.

Пластмаси з волокнистим наповнювачем – *волокніти* – являють собою композиції з волокнистого наповнювача й фенолоформальдегідної смоли. Наповнювачами можуть бути органічні волокна (волокніт), скляне волокно (скловолокніт), азбест (азбоволокніт), текстильне кришиво або обрізки тканин (текстоволокніт), обрізки паперу й картону (папероволокніт).

Волокніти порівняно з прес-порошками мають трохи підвищену ударну в'язкість. З них не можна пресувати малогабаритні й тонкостінні деталі. Їх використовують для деталей загальтехнічного застосування з підвищеною стійкістю до ударних навантажень, що працюють на вигин і крутіння (рукоятки, стояки, фланці, втулки, шківи, маховики тощо).

Азбоволокніти мають фрикційні властивості й застосовуються в гальмових пристроях (колодки, накладки, диски й т.д.), скловолокніти – для виготовлення деталей складної форми або з металевими арматурами, а волокніти на основі поліефірів – для великогабаритних виробів простих форм (кузовів автомобілів, човнів тощо).

*Шаруваті пластмаси* – це силові конструкційні й виробничі матеріали у вигляді листів, плит, труб і т.д. Складаються із просочених смолою й склеєних між собою листів наповнювача (деревного шпону, паперу, тканини, склотканини тощо), характеризуються найбільшою міцністю, максимальною анізотропією властивостей. До таких належать гетинакс, текстоліт, склотекстоліт, азботекстоліт.

*Гетинакс* одержують на основі модифікованих фенольних, аніліноформальдегідних і карбамідних смол і різних сортів паперу. Просочені смолою шари паперу під тиском і при нагріванні спресовують у листи й плити завтовшки 0,2...40 мм або в труби. За призначенням гетинакс може бути електротехнічним (для панелей, щитків, друкованих схем і т.д.) і декоративним, різних кольорів і текстури, що застосовується для внутрішнього облицювання кабін і салонів літаків, кают і вагонів.

*Текстоліт* одержують пресуванням при нагріванні шарів ткани-

ни (шифону, бязі тощо), просочених смолою. Порівняно з гетинаксом текстоліт здатний поглинати вібраційні навантаження й опиратися розколюванню, має підвищену твердість і міцність при ударних навантаженнях. Текстоліт краще обробляється механічно, але дорожчий від гетинаксу. Використовується як конструкційний та електротехнічний матеріал для виготовлення щитків, панелей, шестерень, підшипників, зубчастих коліс і т.д.

*Азботекстоліт* містить 38...43 % сполучного, інше – азбестова тканина. Його випускають у вигляді листів і плит завтовшки 1...100 мм. Це конструкційний, фрикційний і теплоізоляційний матеріал. Азботекстоліт – дешевий, стійкий до дії кислот матеріал, що поглинає до 2 % води, теплостійкий до 250 °С, а на кремнійорганічному сполучному – до 300 °С.

З азботекстоліту виготовляють лопатки бензонасосів, гальмові колодки, фрикційні диски й т.д. Крім того, він застосовується як кислототривкий, теплозахисний і теплоізоляційний матеріал (короткочасно може витримувати температуру 3000 °С і вище).

*Деревинно-шаруваті пластики* (ДШП) складаються з тонких листів деревного шпону, просочених фенольно- або крезольно-формальдегідною смолою й спресованих у вигляді листів і плит. Розташування листів шпону може бути з паралельним, перпендикулярним або змішаним напрямком волокон деревини, що дає можливість одержувати матеріали різної міцності. ДШП мають високі фізико-механічні властивості, низький коефіцієнт тертя й тому можуть замінити текстоліт і метали. Шестерні із ДШП довговічні, працюють із низьким шумом. Із ДШП виготовляють шківні, втулки, повзуни, корпуси насосів, підшипники й т.д.

Із усіх шаруватих пластиків найпоширенішими є склотекстоліти завдяки поєднанню малої маси з високою міцністю й твердістю.

*Склотекстоліти* – матеріали, у яких як наповнювач використовуються скляні тканини з безлугового скла, а як сполучне – фенольно-формальдегідні, епоксидні, кремнійорганічні або поліефірні смоли.

Властивості склотекстолітів залежать як від типу ткацького переплетення тканин, так і від виду сполучного. Склотекстоліт на тканинах сатинового переплетення міцніший і краще працює в конструкціях, ніж на склотканинах полотняного переплетення.

Склотекстоліт на фенолоформальдегідній смолі недостатньо вібростійкий, але має високу теплостійкість, на основі кремнійорганічних смол – невелику механічну міцність, але високу тепло- й морозостійкість. Найкращі механічні властивості мають склотекстоліти на епоксидних смолах.

Велику твердість і високу ударну в'язкість має скловолокнистий

анізотропний матеріал (СВАМ), у якому скляні нитки відразу після виходу з фільтр склеюються між собою й укладаються, як у фанері.

Склотекстоліти тривалий час можуть працювати при температурах 200...400 °С, а короткочасно витримують температуру порядку кілька тисяч градусів. Мають високу демпфувальну здатність, добре працюють при вібрації. Використовуються як конструкційні матеріали для виготовлення силових деталей літальних апаратів, автомобілів, судів, човнів, а також кожухів, труб, бачків, контейнерів і т.д.

### *Газонаповнені пластмаси*

Газонаповнені пластмаси – це гетерогенні (неоднорідні) полімерні матеріали, що містять тверду, дисперсну або частково неперервну газоподібну фази. Пластмаси цієї групи разом з дуже малою масою мають високі теплозвукоізоляційні характеристики, непогану вібростійкість й високу радіопрозорість.

Їх одержують змішуванням порошкоподібних сполучних з газотвірними речовинами (порофорами), здатними при нагріванні розкладатися з виділенням великого обсягу газоподібних речовин, які фіксуються в матриці у вигляді пор. Газотвірними речовинами можуть бути й самі сполучні, якщо їх перетворення при нагріванні супроводжується виділенням летких речовин. Це так звані матеріали, що самоспінюються. Крім того, піниста структура утворюється внаслідок таких процесів: насичення смоли газами під тиском; опромінення смоли  $\gamma$ -променями або нейтронами з подальшим нагріванням, після чого через деструкцію молекул смоли утворюються речовини, що розкладаються з виділенням газів; механічного диспергування газів у рідкому полімері; випарювання легкокиплячих рідин.

Залежно від фізичної структури газонаповнені пластмаси поділяють на дві групи:

- пінопласти (комірчасті матеріали), пори яких ізольовані одна від одної й від навколишнього середовища тонкими шарами сполучного;
- поропласти (губчасті матеріали), пори яких вільно сполучаються одна з одною і з атмосферою.

За співвідношенням фаз пінопласти поділяють на легкі (гадана густина менше 500 кг/м<sup>3</sup>) і полегшені (гадана густина більше 500 кг/м<sup>3</sup>). За розподілом пор в об'ємі розрізняють матеріали з рівномірним та інтегральним розподілом. Відповідно до напруження стиску при 50 % деформації розрізняють м'які ( $\sigma_{50} \leq 0,15$  МПа), напівжорсткі ( $\sigma_{50} < 10$  МПа) і жорсткі ( $\sigma_{50} > 10$  МПа) газонаповнені пластмаси.

Практично з будь-яких пластмас можна одержувати газонапов-

нені матеріали, однак на цей час промислове значення мають матеріали на основі полістирольних і полівінілхлоридних (пінотермопласти), епоксидних, поліефірних, кремнійорганічних, феноло- й мочевиноформальдегідних (пінореактопласти) смол.

Газонаповнені пластики випускають у вигляді прямокутних листів і плит різної товщини. Їх використовують як легкий заповнювач в авіаційних конструкціях силового, теплозвукоізоляційного й радіотехнічного призначення (елеронів, рулів, кабін і салонів літаків, антен, важкозатоплюваних виробів, амортизаторів). Для забезпечення більшої міцності й твердості їх армують фанерою або металами.

### *Особливості застосування пластмас*

Доцільність застосування пластмас визначається як технічними, так і економічними міркуваннями. Не завжди можливим є оцінювання економічної ефективності їх використання, зокрема, при відмові від імпорتنих поставок, при поліпшенні умов праці й економії дефіцитного матеріалу.

Застосування пластмас є економічним як при їх виробництві, так і протягом експлуатації. Економічність пластмас з технологічної точки зору полягає у зниженні собівартості, маси, матеріало- й трудомісткості виготовлення деталей, скороченні виробничого циклу й строків проектування й освоєння конструкцій.

Економічність пластмас протягом експлуатації визначається зменшенням маси конструкції й зниженням експлуатаційних витрат (на змащення, ремонт), підвищенням надійності роботи виробу та його техніко-економічних параметрів (ККД, терміну експлуатації й т.д.).

Найважливіше народногосподарське завдання – зниження матеріаломісткості виробу, оскільки на цей час витрати на матеріал становлять 40...75 % від сумарних витрат. Тому економія матеріалу – основний шлях зниження собівартості виробу.

Матеріаломісткість пластмасових виробів є значно нижчою від аналогічних металевих виробів завдяки малій масі й більш високому коефіцієнту корисного використання матеріалу (для пластмас  $K_{вук} = 0,89...0,95$ ).

Що стосується трудомісткості виготовлення пластмасових деталей, то вони потребують одного виду обробки – формування, тоді як металеві зазвичай потребують як мінімум трьох – лиття, термообробки й механічної обробки.

Заміна металевих деталей на пластмасові супроводжується зменшенням маси конструкції й трудомісткості виготовлення в чотири-п'ять разів, а кількість технологічних операцій та їх трудомісткість

знижується у п'ять-шість разів. Це скорочує тривалість виробничого циклу й вивільняє оборотні кошти. Капіталовкладення (витрати на будинки, устаткування, інвентар тощо) зменшуються в чотири-п'ять разів, а собівартість – у два-три рази.

Для застосування пластмас характерною є дешева сировинна база – нафтохімічна (нафта, природні й супутні нафтові гази), коксохімічна й рослинна сировина. Найбільшої вигоди досягають при використанні пластмас замість кольорових металів в електропромисловості, хімічному й нафтовому машинобудуванні, а також у будівництві. Одна тонна епоксидної смоли дає економію – понад 4 т міді. Кабельна промисловість при використанні пластмас вивільняє сотні тисяч тонн свинцю.

Основні області застосування пластмас:

1) великогабаритні корпусні вузли й деталі (склопластики, полікарбонат, поліформальдегід, поліаміди, поліпропілен, фенопласти, текстоліт, деревні пластики, сополімери стиролу, вініпласт, поліметилметакрилат);

2) вузли й деталі з високими фрикційними властивостями (азбо-волокніти, каучукоазбестові маси);

3) вузли, деталі й тонкошарові покриття з високими антифрикційними властивостями (поліформальдегід, поліаміди, фторопласти, текстоліт, деревні пластики);

4) вузли, деталі, трубопроводи й покриття з високою хімічною стійкістю (фторопласт, поліпропілен, поліетилен, полівінілхлорид, епоксидні, фенольні, фуранові та інші смоли);

5) вузли й деталі, покриття з діелектричними властивостями (фторопласти, кремнійорганічні смоли, поліетилен, поліпропілен, ПВХ, полістирол і його сополімери, склопластики, фено- й амінопласти);

6) клеї (епоксидні, поліамідні, фенольні, полівінілбутиральні, карбамідні, кремнійорганічні);

7) декоративні вироби (фенопласти, полістирол і його сополімери, поліетилен, поліпропілен, поліаміди, поліакрилати, етроли, амінопласти).

Основними конструкційними матеріалами для виготовлення великогабаритних елементів конструкцій в авіа-, машино- й суднобудуванні є армовані пластики й особливо склопластики, які в 1,5 раза легші за алюміній і в 4,5 раза легші за сталь, а за міцністю не поступаються кольоровим металам і сплавам. При їх використанні на 20...30 % знижується маса деталей та експлуатаційні витрати.

Фрикційні деталі з пластмас забезпечують високий гальмівний ефект, витримують підвищені ударні навантаження й температури.

Термін їх експлуатації збільшується в три–п'ять разів, коефіцієнт тертя – у два рази, маса знижується в чотири рази.

Із пластмас виготовляють різноманітні антифрикційні деталі. При цьому економляться кольорові метали й електроенергія, підвищується термін експлуатації деталей, збільшується продуктивність устаткування.

Висока хімічна й корозійна стійкість багатьох видів пластмас зробила їх незамінними у виробництві різноманітного хімічного устаткування. При цьому різко підвищуються терміни експлуатації, економляться нержавіюча сталь, свинець та інші дефіцитні метали.

Перспективний напрямок використання пластмас – нанесення тонкошарових покриттів (*плакування*).

Широко застосовуються хімічні волокна, які порівняно з природними мають більш високі показники щодо розривної міцності, еластичності, стійкості до стирання, стійкості до агресивних середовищ, теплостійкості, мають малу усадку та є менш гігроскопічними.

## *Каучук і гуми*

### *Каучук*

Назва «каучук» походить від двох індійських слів: «каа» – дерево й «очу» – текти, плакати. Як і пластичні маси, каучук належить до високомолекулярних сполук. Розрізняють два види каучуку – натуральний (НК) і синтетичний (СК).

*Натуральний каучук* – продукт рослинного походження, у хімічному відношенні – це полімер ізопрену ( $C_5H_8$ )<sub>n</sub>. Існує більше 500 різноманітних рослин, що містять каучук. Ростуть як у країнах тропічної, так і помірної зон у вигляді дерев, чагарників і багаторічних трав, а саме: гевея, смоковниця, баньян, фікус, маніока, гуайюла, різні ліани, сагизи (кок-сагиз, тау-сагиз, крим-сагиз) і т.д.

Молочний сік каучуконосних рослин називають *латексом*. Він являє собою водну дисперсію частинок (діаметром близько 1,5 мкм) каучуку. Наприклад, латекс гевеї містить 60 % води, 34 % каучуку, інше – смоли, білки тощо.

Знайомство жителів Європи з каучуком відбулося наприкінці XV століття, у часи відкриття Америки Колумбом. Колумб привіз зразки каучуку до Європи, але вони нікого не зацікавили. Через 200 років, 1738 р. експедиція Академії наук Франції докладно описала видобуток каучуку й привезла зразки – пляшки, непромокальні взуття й плащі. З 1770 р. каучук стали застосовувати для виготовлення олівцевих гумок. Широкого застосування каучук набув 1819 р., коли хімік Макін-

тош запропонував розчиняти каучук у маслі й просочувати цим розчином плащі. 1830 р. англійський хімік Т. Генкок отримав перші калоші.

1909 р. Гарріс визначив, що натуральний каучук – це лінійний полімер, що складається на 90 % з молекул ізопрену ( $C_5H_8$ ) з регулярно повторюваною будовою, а інші 10 % – суміш цукрів, білків, смол і т.д.

Крім НК у техніці застосовуються матеріали на його основі. Унаслідок взаємодії НК із хлором утворюються *хлоркаучук* ( $(C_5H_6Cl_4)_n$ ), що застосовується для виробництва вогнестійких лаків і клеїв. Газоподібний хлористий водень утворює із НК *гідрохлорид каучуку* ( $(C_5H_9Cl)_n$ ), що використовується як пластмаса. Крім того, унаслідок каталітичної дії водню утворюється *гідроккаучук* ( $(C_5H_{10})_n$ ) – замітник *гутапєрчі* (природний ізопрен – твердий продукт коагуляції латексу гутапєрчевих дерев). Під впливом кислот НК видозмінюється (набуває циклічної форми) і перетворюється на *циклокаучук*, що є хорошим плівкотвірним матеріалом.

У розроблення синтетичного каучуку величезний внесок зробили російські вчені: А. М. Бутлеров відкрив способи полімеризації ненасичених сполук; А. Е. Фаворський, провівши дослідження з вивчення взаємних перетворень вуглеводнів, створив хімію ацетилену й метод одержання ізопрену й ацетилену; І. Л. Кондаков 1898 р. одержав СК із диметилбутадієну, а С. В. Лебедев 1909 р. виявив можливість перетворення газоподібного бутадієну на твердий каучук. 1926 р. відбувся міжнародний конкурс на кращий спосіб промислового одержання СК, кращими було визнано два способи – С. В. Лебедева й Б. В. Бизова.

С. В. Лебедев запропонував спосіб виробництва *синтетичного каучуку* зі спирту. При нагріванні спирту за наявності металевого натрію як каталізатора його молекула розщеплюється на водень, воду й дивініл ( $CH_2=CH-CH=CH_2$ ) – основу натрій-бутадієнового каучуку СКБ.

Із однієї тонни спирту можна одержати 400...500 кг каучуку. Сировиною для спирту є зерно, картопля, буряк, тирса, гази нафтовидобутку. Для виготовлення однієї тонни спирту потребується 12 т картоплі, 7 т зерна, 9 т тирси, 3,5 т газу нафтовидобутку, 0,7 т етилену. З тирси гідролізом (обробкою сірчаною кислотою) одержують гідролізний спирт. Целюлоза тирси, з'єднуючись з водою, перетворюється на глюкозу, а після шумування – на спирт.

Мономерами для синтетичного каучуку є гази нафтовидобутку, нафтопереробки й природні. Кожна тонна нафти зі свердловини дає 50...100 м<sup>3</sup> газу, з нього – етилен, а з етилену – спирт.

Б. В. Бизов запропонував виробництво каучуку безпосередньо з газів крекінгу нафти, минаючи стадію етилового спирту, перетворюючи бутан на бутилен, а потім хімічною переробкою на бутадієн. Крім

того, існує спосіб одержання каучуку з вугілля й вапна, з яких спочатку синтезують карбід кальцію  $\text{CaC}_2$ , потім послідовно ацетилен  $\text{C}_2\text{H}_2$ , оцтовий альдегід і дивініл.

У широких масштабах синтетичний каучук став застосовуватися в нашій країні з 1931 р., тоді як у Німеччині – з 1937 р., а в США – з 1942 р. на основі розробок радянських учених. У ХХ столітті використання каучуку подвоювалося кожні 10 років (середньорічне зростання становило 7,4 %). Синтетичний каучук виробляється в 30 країнах. 1980 р. його було отримано близько 10 млн т, що становить 75 % усього випуску каучуку. Частка НК із кожним роком зменшується, тому що середня продуктивність плантацій гевеї становить усього 596 кг/га на рік, а вартість однієї тонни НК, наприклад, 1974 р., – 1042 дол.

На цей час виробляється понад 20 видів СК, які поділяються на такі групи: бутадієнові; бутадієн-стирольні; бутадієн-нітрильні; хлоропренові; поліізобутиленові; бутилкаучук; силіконові, що відносять до універсальних каучуків (для виготовлення масових гумових виробів) і каучук зі спеціальними властивостями.

Поведінка й властивості каучуку визначаються їх будовою, хімічним складом, молекулярною масою, молекулярно-масовим розподілом і розташуванням макромолекул.

Характерні риси всіх каучуків: велика молекулярна маса (порядку  $10^4 \dots 10^6$ ); висока еластичність; здатність вулканізуватися й утворювати просторову сітчасту структуру.

Будова каучуку є такою: молекули каучуку складаються з безлічі ланок – сегментів, які можуть змінювати взаємне розташування в просторі через обертання й повороти один відносно одного, тому молекули перебувають у згорнутому стані. Під дією розтяжного зусилля молекули каучуку розпрямляються, унаслідок чого розтягується й увесь зразок. Після зняття зовнішньої сили молекули прагнуть повернутися в початковий, згорнутий стан. Крім того, мономерні ланки в макромолекулах можуть з'єднуватися за типом «голова до хвоста», утворюючи ланцюг регулярної будови, або «голова до голови» – ланцюг нерегулярної будови.

Каучуки, що мають регулярну структуру, здатні кристалізуватися. За здатністю до кристалізації каучуки поділяють на аморфні, що не кристалізуються ні за яких умов (бутадієн-стирольний, бутадієн-нітрильний і натрій-бутадієновий), і такі, що кристалізуються при охолодженні або розтяганні (натуральний, ізопреновий, хлоропреновий, уретановий та ін.). Частка кристалічної фази каучуків другого типу не перевищує 10...60 %, а інше – аморфна фаза.

Розрізняють пластичність і високоеластичність каучуку. *Пласти-*



*чність* – здатність деформуватися під дією заданого навантаження й зберігати набуту форму після зняття навантаження, тобто пластичність – схильність до необоротних деформацій. *Високоеластичність* – це здатність матеріалу порівняно легко деформуватися під дією заданого навантаження й відновлювати свою початкову форму й розміри після зняття навантаження, тобто високоеластичність – схильність до значних обернених деформацій.

Залежно від хімічної будови мономерів, з яких складається макромолекула каучука, розрізняють насичені (що мають подвійні зв'язки) і ненасичені (що не мають подвійних зв'язків або мають їх у невеликій кількості) каучуки. Ненасичені каучуки є реакційноздатними, легко взаємодіють із галогенами, галогенводнями, воднем, киснем, сіркою, хлоридом сірки та ін., насичені – менш реакційноздатні.

Розрізняють полімеризаційні й поліконденсаційні каучуки загального й спеціального призначення (масло-, тепло- й морозостійкі та ін.).

До групи каучуків загального призначення належать натуральний каучук (НК) і синтетичні каучуки: бутадієн-стирольний (БСК); бутадієновий (СКБ); ізопреновий (СКІ). Усі інші каучуки мають спеціальне призначення.

За еластичними властивостями натуральний каучук переважає над синтетичними. При нормальній температурі НК – це тверда, пружна, аморфна речовина, що втрачає свою еластичність при  $t = -70\text{ }^{\circ}\text{C}$ , стаючи крихкою. НК не набухає й не розчиняється у воді, спирті, ацетоні, але розчиняється в органічних розчинниках (бензині, бензолі, ефірі тощо), легко вступає в реакції з киснем, сіркою, галогенами, має високу стійкість до стирання (перевершує сталь), міцний (гумовий шнур з перерізом площею  $1\text{ см}^2$  може витримати вантаж до 350 кг).

При розтяганні або охолодженні нижче  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  НК частково переходить у кристалічний стан. Ступінь кристалізації НК не перевищує 0,35. При нагріванні до  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  кристали плавляться, і НК переходить в аморфний стан. У кристалічному стані каучук – дуже твердий матеріал, тому при переробці його декристалізують («розпарюють» при температурі вище  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). При окиснюванні в повітрі відбувається старіння каучуку: знижується міцність та еластичність, підвищується його липкість, утворюються тріщини.

Натуральний каучук використовують для виготовлення гумового клею, пористої гуми, ебоніту для акумуляторів і т.д. Цей матеріал досить дорогий і дефіцитний, тому на цей час його практично витіснили синтетичні каучуки.

*Бутадієн-стирольні каучуки (БСК)* – найпоширеніші види синтетичних каучуків. Їх одержують спільною полімеризацією в емульсії бу-

тадієну й стиролу або метилстиролу. Полімеризація може бути гарячою (при 50 °С) або холодною (при 5 °С). Технологічні властивості каучуків, отриманих холодною полімеризацією, вищі. Залежно від призначення їх виготовляють із різним вмістом мономеру. Зі збільшенням стиролу твердість каучуку підвищується, а еластичність знижується. Випускають кілька марок БСК з вмістом стиролу 10, 30, 50 % і більше, які різняться за температурою полімеризації, типом і вмістом наповнювачів, стабілізаторів та інших домішок. БСК мають нерегулярну структуру: мономерні ланки (бутадієн і стирол) розташовані безладно. Для підвищення пластичності в них вводять 15...50 % нафтових масел.

Приклад маркування: СКМС-30 АРКМ-15: МС – метилстирол, А – холодна полімеризація, Р – регульована пластичність, К – каніфольний емульгатор, М – масло; цифри, що стоять після цих букв, відповідають процентному вмісту масла.

Бутадієн-стирольний каучук характеризується підвищеною міцністю й зносостійкістю, використовується у виробництві шин.

*Бутадієновий каучук* (СКБ) застосовується у вигляді сумішей з іншими каучуками для виготовлення виробів підвищеної зносостійкості, що перевершує зносостійкість НК. Бутадієнові каучуки можуть бути стереорегулярними і нестереорегулярними. Такі каучуки використовують для виготовлення шин, кислотостійкої гуми, ебоніту.

*Ізопреновий каучук* (СКІ) – аналог натурального. Одержують СКІ шляхом полімеризації ізопрену в органічному розчиннику за наявності каталізатора. Характеризується високою механічною міцністю й еластичністю.

Якщо в бутадієні замінити один атом водню атомом хлору, то утвориться *хлоропреновий каучук*, який характеризується атмосферо-, бензо- й маслостійкістю. Його застосовують для виготовлення клеїв, тканиногумових матеріалів, ізоляції проводки.

*Бутадієн-нітрильний каучук* (СКН, БНК) – продукт сополімеризації бутадієну з нітрилом акрилової кислоти (акрилонітрилом). Йому властива бензо- й маслостійкість. На його основі освоєно виробництво сальників, тканиногумових матеріалів.

*Бутилкаучук* – продукт полімеризації ізобутилену з невеликою кількістю ізопрену за наявності хлориду алюмінію як каталізатора. Це атмосферостійкий, стійкий до хімічних реагентів матеріал, що має низьку газопроникність і високі електроізоляційні властивості. Використовується у виробництві камер і шин, а також для виготовлення ізоляції проводки й кабелю.

*Етиленпропіленовий каучук* (СКЕП) – продукт сополімеризації етилену з пропіленом, а іноді й із третім мономером – дієном

(СКЕПД). Це атмосферостійкий, хімічно стійкий з високими діелектричними властивостями матеріал, що використовується у виробництві електротехнічних гум і різних прокладок.

*Фторкаучук* (СКФ) – продукт полімеризації фторолефінів, стійкий до дії тепла, масла, бензину, озону, не підтримує горіння. Застосовується у виробництві ущільнювачів, що експлуатуються при температурах вище 200 °С.

*Уретановий каучук* (СКУ) одержують на основі складних поліефірів і діізоціанатів. З нього виготовляють штучну шкіру, гумотехнічні вироби, клеї.

Особливою групою є *термоеластопласти* – полімери, які при звичайних температурах мають властивості гум, а при підвищених – переробляються подібно термопластам. До них належать деякі поліуретани й сополімери бутадієну зі стиролом.

## Гуми

Через малу стійкість до дії підвищених і знижених температур, а також розчинників каучуки в чистому вигляді використовуються рідко. Зазвичай застосовуються у вигляді гум.

*Гума* – штучний матеріал, який одержують вулканізацією каучуку, яка полягає в його нагріванні після введення вулканізатора. Під час вулканізації відбувається розрив подвійних зв'язків лінійних молекул і їх зшивання атомами вулканізатора з утворенням просторової структури.

Гума має багато цінних властивостей: висока еластичність (вистримує 5–10-кратні розтягання), пружність, амортизаційна здатність, опір стиранню й вигину, стійкість до дії рідких палив і масел тощо.

Завдяки цьому гумові матеріали набули широкого застосування. Так, в автомобілі "Жигулі" використовується до 95 кг гумових виробів, в автомобілі "ЗІЛ" – 450 кг, у пасажирському літаку – 600 кг, а у великому морському судні – 70 т.

Крім каучуку й вулканізатора до складу гумової суміші входять різні інгредієнти: прискорювачі й активатори вулканізації; сповільнювачі передчасної вулканізації; речовини, що опираються старінню й утомі; зм'якшувачі й пластифікатори; наповнювачі, барвники, модифікатори, активатори зсуву, порофори, одоранти, антистатики, абразивні й армуючі матеріали.

Як *вулканізатори* застосовують сірку, сірковмісні сполуки, органічні піроксиди, піроксиди й оксиди металів, фенолоформальдегідну смолу й т.д. Найбільшого поширення набула сірчана вулканізація (використовується ромбічна  $\alpha$ -сірка). Із сірковмісних сполук застосо-

вуються різні полісульфіди, що виділяють сірку в процесі вулканізації (наприклад, тіурам – органічна сполука, що містить до 13 % сірки).

Прискорювачі *вулканізації* скорочують її тривалість і поліпшують фізико-механічні властивості вулканізаторів. За активністю поділяються на ультраприскорювачі (тіурами), прискорювачі високої (сульфенаміди), середньої (тіазоли) і низької (альдегідаміни) активності. Вміст прискорювачів становить 0,3...2,5 % від маси каучуку.

У процесі експлуатації й зберігання фізико-механічні властивості гумових матеріалів і виробів поступово погіршуються. На поверхні з'являються дрібні тріщини, гума стає м'якою й липкою або, навпаки, крихкою й сухою. Може початися процес повного руйнування виробу, що має назву *старіння*. Причина старіння каучуків і гуми – їх окиснювання. Старіння внаслідок втоми під дією механічних навантажень називають *утомленістю*. Процес старіння прискорюється під дією світла, тепла, механічних напружень і т.д.

Речовини, що запобігають старінню, поділяють на дві групи: хімічні (вступають у реакцію із продуктами окиснювання) і фізичні (створюють поверхневу плівку, що захищає гуму від доступу повітря). Хімічні – аміни, феноли й ефіри фосфористої кислоти. Фізичні – парафіни, віск, озекерит, церезин, лаки. Зазвичай у суміш додають 1–2 % речовин, що запобігають старінню.

*Пластифікатори* підвищують пластичність гумової суміші, полегшують її перероблення. Пластифікатори поділяють на хімічні (розривають молекулу каучуку) і фізичні (відокремлюють молекули каучуку одна від одної). Хімічні – пентон, феноли й ін., фізичні – масла, мазут, бітум, каніфоль і т.д. Вміст пластифікаторів становить 10...15 % від усієї маси.

*Наповнювачі* поліпшують властивості гумового матеріалу й знижують його вартість. Поділяють на неактивні (не змінюють властивостей гум) та активні. Активні – вуглець, Zn, Mg, каолін та ін., неактивні – крейда, тальк, барит тощо. Зазвичай вміст наповнювачів у гумі – 10...60 %.

Для одержання кольорових гум застосовують неорганічні (*пігменти*) та органічні (*барвники*) матеріали. Пігменти дають бляклі тони, барвники – яскраві. Як пігменти використовують: для білих гум –  $Ti_2$ , Zn, літопон; червоних – Sb,  $Fe_2O_3$ ; жовтих – Cd, охру; зелених – окис хрому; синіх – ультрамарин. Як барвники використовують лаки – бордо, краплак (1–2 %).

*Порофори* надають сумішам пористої структури. Під час вулканізації порофори розкладаються з виділенням  $C_2$ ,  $NH_3$ ,  $N_2$  та інших газоподібних речовин. Як порофори використовують карбонат і бікарбонат амонію.

*Антипірени* застосовуються у виробництві гум, що призначені для роботи в тропічному кліматі. Антипірени захищають їх від впливу тропічних мікроорганізмів. Це ефіри фосфорної кислоти й суміші хлорованих фенолів.

*Одоранти* – запашні речовини для усунення неприємних запахів гуми. Їх вміст становить 0,25 %.

*Антистатики* – речовини, що запобігають утворенню в гумовій суміші статичної електрики (технічний вуглець, полімери етилен-оксиду тощо).

Для одержання деяких видів виробів у суміш вводять абразивні порошки (мелене скло, кварц, пемзу, карбід кремнію й ін.). Для забезпечення міцності, твердості й каркасності виробу з гуми його армують текстильними матеріалами (тканинами, нитками, кордним шнуром і т.д.) або металоарматурою. Для цього застосовують матеріали з бавовни, віскози, поліамідних і поліефірних волокон. Тільки у виробництві шин застосовується більше 25 видів тканин.

Для виготовлення гумових виробів використовують такі процеси формування: шприцювання, каландрування, пресування, лиття під тиском і т.д.

Для *шприцювання* застосовують черв'ячні машини гарячого й холодного живлення. Суміш продавлюється обертовим черв'яком через профільний отвір головки (мундштука). За родом виконуваних операцій машини класифікують на профільні (виготовлення трубок, профілів, шнурів, пластин і т.д.), фільтрувальні (очищення сумішей від домішок) і обкладальні (покриття гумою проводів, кабелю й рукавів). Відмінність машин холодного живлення полягає в тому, що суміш подається без підігріву й розігрівається вже в самій машині.

*Каландруванням* називають процес формування сумішей шляхом прокатування через зазори валків на каландрах. Суміш стискається між валками й розкочується в лист або втирається в тканину. Розрізняють такі операції каландрування: листування, тиснення, профілювання, обкладання, промазування й дублювання (виготовлення здвоєних матеріалів).

*Листування* – процес виготовлення гумових листів завтовшки 0,1...1,5 мм. Листи характеризуються анізотропією механічних властивостей. *Обкладання* – одно- або двостороннє накладання гумової суміші на тканину. *Обмазування* – процес втирання гумової суміші в тканину. *Профілювання* – надання за допомогою каландрування необхідного профілю гумовому виробу. *Тиснення* – вироблення на гумовому листі якого-небудь рисунка.

*Вулканізація* – завершальний етап виробництва гуми, коли виріб набуває остаточної форми, і при цьому поєднуються два процеси:

формування гумової суміші шляхом її запресовування у форму й подальша вулканізація нагріванням виробу в ній. Отримані гумові вироби характеризуються високою густиною, однорідністю структури, гладкістю поверхні й досить точними розмірами. Залежно від способу подачі гумової суміші в порожнину прес-форми розрізняють компресійне, плунжерне й ливарне формування.

При *компресійному формуванні* заготовку певної маси й необхідної форми закладають у порожнину прес-форми. При цьому маса заготовки повинна бути більше маси готового виробу, а надлишок суміші випресовується із прес-форми в канавки, утворюючи облой. Недоліки цього способу полягають у тому, що важко витримувати точні розміри виробу, необхідно розігрівати заготовку до температури вулканізації, вирішувати проблему видалення повітря із прес-форми. Для компресійного формування застосовують гідравлічні, гідромеханічні й механічні преси. Для обігріву використовують гарячу рідину, електропідігрівання дротовими спіралями або індукційне нагрівання.

При *плунжерному формуванні* нагріта заготовка зі спеціальної порожнини передавлюється плунжером у гніздо прес-форми через ливники. Суміш нагрівається від стінок прес-форми, коли міститься в камері циліндра, і додатково під час передавлювання в порожнину прес-форми. Переваги цього методу порівняно з компресійним – менша тривалість вулканізації, менший процент браку, недоліки – вища вартість прес-форми, менша кількість гнізд у ній.

При використанні методу *лиття під тиском* суміш подається в нагріту форму при високому тиску, унаслідок стиску й видавлювання суміш нагрівається. Ливарні машини бувають плунжерними, шнековими і шнеково-плунжерними (шнек подає суміш у циліндр, а плунжер видавлює її в прес-форму), вертикальними й горизонтальними, одно- й багатомісними, карусельними, з об'ємом упорскування гуми 30...6000 см<sup>3</sup>.

Усі гумотехнічні матеріали можна класифікувати таким чином: за призначенням – універсальні й спеціальні; за твердістю – пористі (губчасті), м'які, особоеластичні, середньої твердості, тверді й високої твердості, тверді (ебоніти); за видом сировини – гуми з натурального й синтетичного каучуку; за технологією виготовлення – клеєні, формовані, штамповані, литі; за типом і конструкцією виробів – шинні, камерні, рукавні, протекторні й т.д.

Розрізняють такі гуми: амортизаційні, газонепроникні, губчасті, для антикорозійних покриттів, кислото-, лужно-, масло- й бензостійкі, морозостійкі, світло- й озоностійкі, електроізоляційні, електропровідні (уводиться сажа, графіт) і т.д.

Залежно від основних властивостей і призначення гуми, що за-

стосовуються в авіаційній промисловості, поділяють на класи, а в межах класу – на групи:

- для деталей, що працюють у середовищі повітря й палива при температурах до 100 °С (в основі хлоропреновий і бутадієн-нітрильний каучуки);

- деталей, що працюють у середовищі повітря при температурах до 150 °С (в основі бутадієн-стирольний, натуральний, хлоропреновий і бутадієн-нітрильний каучуки);

- деталей, що працюють у середовищі повітря при температурах до 250 °С (в основі метилвінілсилоксановий, етилсилоксановий і метилфенілсилоксановий каучуки);

- деталей, що працюють у середовищі мінеральних масел, палив і рідин для гідросистем при температурах до 150 °С (в основі бутадієн-нітрильний і фторорганічний каучуки);

- деталей, що працюють у середовищі палив, синтетичних масел і рідин для гідросистем при температурах до 250 °С (в основі фторкаучук, фторсиліконовий каучук);

- гуми амортизаційні (в основі натуральний і бутадієн-стирольний каучуки).

З м'яких гум в електротехніці використовуються електроізоляційні й шлангові гуми.

*Електроізоляційні* гуми призначені для ізолювання струмопровідних жил, а *шлангові* – для зовнішніх захисних оболонок кабелю (шахтного, екскаваторного, суднового, електрозварювального, ліфтного й т.д.)

Нині для ізоляції проводки застосовують тіурамову гуму, для виготовлення якої беруть не чисту сірку, а тіурам ( $C_6H_{12}N_2S_4$ ) – органічну сірчисту сполуку, що при нагріванні передає частину сірки каучуку. Оскільки ця гума не містить вільної сірки, то її можна накладати безпосередньо на мідь, не піддаючи лудінню.

Із твердих гум в електрорадіотехніці застосовують ебоніт, ескапон і азбодин. *Ебоніт* одержують із бутадієнового синтетичного (СКБ) каучуку при високому ступені вулканізації з великою (30...40 %) кількістю сірки. З нього виготовляють акумуляторні баки, панелі, кнопки, розподільні щитки й т.д. *Ескапон* – рогоподібний матеріал, який одержують зі СКБ при температурі 250...300 °С і під тиском близько  $2 \cdot 10^3$  Па без застосування вулканізатора. Його також називають *термоєбонітом*. Оскільки в нього  $tg \delta$  низький, то ескапон використовують для виготовлення каркасів катушок, деталей приладів, ковпачків і т.д., що працюють на високих частотах. *Азбодин* – матеріал на основі суміші каучуку, азбесту й залізного сурику. Хімічно стійкий та удароміцний ізоляційний і конструкційний матеріал.

## Лакофарбові матеріали

*Лакофарбові матеріали* належать до групи плівкоутворювачів і являють собою речовини рідкої консистенції, які після нанесення й висихання здатні утворювати плівки, що зчеплюються з поверхнею виробів.

Серед різних видів захисних і декоративних покриттів лакофарбові матеріали є найпоширенішими завдяки простоті технологічного процесу їх нанесення, високим захисним властивостям, низькій вартості, а також можливості використовувати їх для різних металевих і неметалевих матеріалів.

Лакофарбові матеріали захищають вироби від руйнівного впливу зовнішнього середовища (металеві – від корозії, а неметалеві – від зволоження й загнивання) і механічних навантажень (тертя, вібрації, ударів частинок і т.д.), тобто підвищують їхню корозійну й ерозійну стійкість. Крім того, вони можуть надавати поверхням спеціальних властивостей (теплозахисних, електроізоляційних та ін.), гладкості, блиску, кольору.

Строк експлуатації виробу з нанесеним лакофарбовим матеріалом збільшується, можлива його робота в середовищах з екстремальними параметрами (при високих і низьких температурах, під дією ультрафіолетових променів і т.д.) і при контакті з хімічно агресивними середовищами.

До лакофарбових матеріалів ставляться такі вимоги: висока адгезія до поверхонь, які вони захищають; однаковість коефіцієнтів термічного розширення покриття й матеріалу поверхні; теплостійкість і хімічна стійкість; водонепроникність, світлостійкість, гладкість і рівність покриття; механічна міцність, твердість та еластичність плівки.

В авіації використовують багатошарові покриття (*систему покриттів*) із двох, трьох і більше шарів (до 14), які виконують різні функції. Система покриттів складається із ґрунтувального, проміжних і покривних шарів.

*Ґрунтувальний* шар забезпечує міцне зчеплення, заповнення пор, заглибин, рисок, швів і т.д., *проміжні* шари створюють потрібну товщину покриття, а *покривні шари*, які наносять на ґрунтувальні або проміжні, надають поверхні остаточного вигляду.

Вибір системи покриття визначається типом матеріалу виробу, станом поверхні й умовами роботи деталі (зовнішня поверхня або внутрішня). Кількість шарів зазвичай становить два–шість, а іноді й 14.

До складу лакофарбових матеріалів входять плівкотвірні речовини, розчинники, пігменти, наповнювачі, сикативи, барвники, плас-



тифікатори й ін.

Основа лакофарбових матеріалів – *плівкотвірні речовини*, що створюють захисну плівку з високою адгезією до оброблюваної поверхні та є сполучним для наповнювачів і пігментів (кольорових хімічних сполук). Плівкотвірні речовини можуть бути органічними й неорганічними, твердими або в'язкими рідинами. За розчинністю у воді розрізняють водорозчинні (тваринні й рослинні клеї, рідке скло) і водонерозчинні (рослинні масла, смоли, ефіри целюлози) плівкотвірні речовини.

Залежно від величини молекул при розчиненні плівкотвірних речовин утворюються низько-, середньо- й високов'язкі розчини. Менш технологічними й економічними є високов'язкі речовини.

За механізмом утворення плівки розрізняють плівкотвірні матеріали з утворенням неперетворюваної (через випаровування розчинника) і перетворюваної плівки (унаслідок процесів окиснювання, полімеризації, поліконденсації тощо).

*Розчинники й розрідники* призначені для розчинення плівкотвірної основи й доведення її до робочої концентрації. Їхні основні властивості – розчинювальна здатність, леткість, горючість і токсичність.

*Розчинювальна здатність* розчинника є найбільш ефективною за умови близькості полярності молекул розчинника й плівкоутворювача. Чим вища розчинювальна здатність, тим більша концентрація розчину й товща плівка.

*Леткість* (швидкість випаровування) розчинника визначає процес сушіння покриття. Чим вище леткість, тим швидше здійснюється сушіння, але одночасно утруднюється нанесення матеріалу. Тому оптимальним рішенням є використання середньо-летких розчинників.

Оскільки більшість розчинників більшою або меншою мірою токсичні й горючі, то при їх використанні необхідно дотримувати спеціальних правил техніки безпеки. Тип застосовуваного розчинника залежить від виду плівкотвірної речовини. Так, для масел як розчинники застосовують скипидар, уайт-спірит, сольвент-нафту, для смол – ацетон, спирти, бензол, толуол, ксилол, дихлоретан, для ефірів целюлози – ацетон, етилацетат.

Для підвищення економічності лакофарбових сумішей і раціонального використання дефіцитних розчинників до них додають рідини, що не є розчинниками для певного плівкоутворювача. Такі рідини називають *розрідниками* (спирти, бензин, бензол та ін.).

*Сикативи* – прискорювачі висихання лакофарбових матеріалів. Як сикативи застосовуються продукти взаємодії солей або окисів металів з кислотами. За технологією виготовлення сикативи можуть бути осадженими й плавленими. Одержують їх осадженням або сплавлен-

ням продуктів взаємодії каніфолі, масел та інших речовин з окисами металів.

*Пігменти* – кольорові порошкоподібні речовини із солей та окисів металів, що містяться в матеріалі у зваженому стані. Можуть бути природного або штучного походження. Пігменти надають плівці лакофарбового матеріалу кольору, непрозорості, сповільнюють старіння й підвищують її атмосферостійкість. Для забарвлювання лакофарбового матеріалу застосовують *барвники*, що є органічними сполуками й, на відміну від пігментів, розчиняються в компонентах матеріалу.

З метою підвищення в'язкості матеріалу, зниження його блиску й вартості в нього вводять *наповнювачі* – окиси й солі металів. Найпоширеніші наповнювачі – крейда, гіпс, каолін, тальк та ін. Як наповнювачі, що надають матеріалу матовості, застосовують магнезію, стеарати кальцію й цинку тощо.

*Пластифікатори* підвищують пластичність і гнучкість плівок. Можуть бути розчинними й нерозчинними в плівкотвірній речовині. Типовий розчинний пластифікатор – дибутилфталат, а нерозчинний – рицинова олія.

Асортимент лакофарбової продукції складається із сотень марок матеріалів, що різняться за складом, властивостями, призначенням, методами нанесення й сушіння. В основу їх класифікації й позначення покладено вид (лак, емаль, фарба тощо), хімічний склад (за типом плівкоутворювача), призначення (за умовами експлуатації) і зовнішній вигляд.

За першою ознакою лакофарбові матеріали поділяють на фарби, ґрунтовки, шпаклівки, лаки й емалі. Фарби, лаки й емалі вважаються основними, а інші – допоміжними матеріалами. До допоміжних належать також матеріали, призначені для зняття старих покриттів, підготовки поверхні до нанесення матеріалу, доведення перед використанням до необхідної в'язкості, а саме: змивачі, пасти (полірувальні й шліфувальні), закріплювачі, компаунди, мастики, твердники, прискорювачі та інші речовини (миючі, нейтралізуючі).

За хімічним складом розрізняють матеріали на основі природних (каніфольні, бітумні, бурштинові), поліконденсаційних (гліфталеві, поліефірні, кремнійорганічні й ін.) і полімеризаційних (фторопластові, поліакрилові, полівінілацетатні тощо) смол, а також масляні, масляно-смоляні й ефіроцелюлозні. Для позначення груп лакофарбових матеріалів використовують букви у назвах плівкоутворювачів, наприклад: масляні – МА, гліфталеві – ГФ, фторопластові – ФП і т.д.

Застосовувані у виробництві лакофарбових матеріалів рослинні масла за часом їх висихання при утворенні плівки можна поділити на такі, що висихають (лляна, конопляна й тунгова олія), такі, що висихають

хають частково (соняшникова й бавовняна олія), і такі, що не висихають (олива, рицинова олія). Їх одержують пресуванням або екстракцією з насіння рослин (льону, конопель, бавовни, соняшника). Тунгова олія – продукт переробки горіхів тунгового дерева, а рицинова – насіння рицини (багаторічної деревоподібної рослини родини молочних).

Щоб використати масла, що частково висихають і не висихають, їх за допомогою хімічних способів перетворюють на такі, що висихають. При варінні олій, що висихають (видалення води й часткова полімеризація), одержують оліфу, що і є плівкоутворювачем.

Як плівкоутворювачі в ефіроцелюлозних матеріалах застосовують як прості, так і складні ефіри целюлози. Найбільш широко використовуються нітро- й ацетилцелюлоза.

За умовами експлуатації лакофарбові матеріали можуть бути атмосферостійкими, консерваційними, водостійкими (до прісної й морської води), спеціальними, хімічно стійкими (до дії агресивних середовищ, розчинів кислот і лугів), термостійкими, електроізоляційними. Існує спрощена класифікація лакофарбових матеріалів: стійкі до впливу різних факторів, стійкі в особливих випадках.

За зовнішнім виглядом, що характеризується кольором, фактурою, блиском та якістю виконання покриттів, лакофарбові матеріали поділяють на сім класів: від вищого I до нижчого VII, яким властива наявність або відсутність вкраплень, потьоків і волокнистості.

На практиці прийнято також поділяти лакофарбові матеріали за додатковими ознаками:

- за прозорістю утворених плівок – прозорі (лаки) і непрозорі (усі інші);
- за ступенем блиску – глянцеві (Г), напівглянцеві (НГ), напівматові (НМ), матові (М) і глибоко матові (ГМ);
- за умовами сушіння – матеріали холодного (ХС) і гарячого (ГС) сушіння;
- за методом нанесення – щіткові, пульверизаційні;
- за типом покриття – просочувальні, ґрунтувальні, проміжні й покривні;
- за цільовим призначенням – автомобільні, меблеві, для приладів і т.д.

*Фарбами* називають суспензії пігментів або їх суміші з наповнювачем у маслі, оліфі, емульсії, латексі, клеї або іншій плівкотвірній речовині, що характеризуються утворенням після висихання (твердіння) непрозорої твердої однорідної кольорової плівки.

Фарби мають різну консистенцію – від рідкої до пастоподібної. Залежно від природи сполучного, на якому розтерто (дисперговано)

пігменти, фарби поділяють на *масляні* (на оліфі або маслі), *алкідні* (на алкідній оліфі), *емалеві* (на лаку), *водоємільсійні* (на водних емульсіях або латексах), *клейові* (на клеях) та ін. Художні фарби – масляні, акварельні, гуашеві, емульсійні й синтетичні.

У промисловості широко застосовуються емалеві фарби (емалі), у будівництві й побуті – масляні, водоємільсійні й клейові. У будівництві також використовуються силікатні, цементні та інші емалі.

Фарби водоємільсійні – суспензії пігментів або їх сумішей з наповнювачами у водних емульсіях або латексах (полівінілацетатній емульсії, бутадієн-стирольному латексі тощо) з додаванням допоміжних речовин (емульгаторів, стабілізаторів і т.д.), що утворюють після висихання (твердіння) непрозору тверду кольорову матову плівку.

Водоємільсійні фарби призначені для зовнішніх і внутрішніх опоряджувальних робіт і придатні для фарбування дерева, заґрунтованого металу, штукатурки та інших пористих матеріалів, а також для нанесення на старі покриття. Фарби розбавляють водою, а наносять їх щіткою, валиком або фарборозпилювачем.

*Емалями* (фарбами емалевими) називають суспензії пігментів або їх суміші з наповнювачами в лаку із введенням сикативів, твердників, розчинників та інших домішок, що утворюють після твердіння непрозорі тверді кольорові плівки з різним блиском і фактурою поверхні.

Асортимент емалей та область їх застосування досить широкі. Їхні назви визначаються типом застосовуваного лаку, наприклад: емаль вінілова, акрилова, кремнійорганічна й ін.

*Фарби порошкові* – це сухі композиції полімерних сполук (синтетичних смол та ін.) з пігментами, наповнювачами, твердниками й іншими домішками, але без розчинників, що утворюють після розплавлювання й охолодження тверде кольорове покриття (плівку).

Ці фарби на основі епоксидних та інших смол наносять на поверхню спеціальними методами: струминним, вихровим, плазмовим, фарбуванням в електричному полі високої напруги.

*Лак* – колоїдний розчин плівкотвірної речовини (смола, масел, бітумів, ефірів целюлози) у швидковипаровуваних розчинниках. Таке означення характеризує більшість існуючих лаків. Однак окрему групу становлять водоємільсійні лаки, у яких лакова плівка утворюється після випаровування води. Крім того, існують лаки без розчинника, що тверднуть при полімеризації.

Назва лаку зазвичай визначається видом плівкотвірного матеріалу: масляні, бітумні, масляно-бітумні, ефіроцелюлозні, полімерні й ін. Полімерні лаки за видом полімеру або смоли поділяють на полістирольні, поліхлорвінілові, ескапонні, епоксидні, кремнійорганічні тощо.

*Бітуми* – це рідкі або тверді водонерозчинні суміші вуглеводнів та їх похідних. Розрізняють природні бітуми, що утворюються при вивітрюванні залишків нафти (*асфальти*), і штучні, що являють собою залишки після відгону від нафти паливних і масляних фракцій (*гудрони*).

Лаки на природних смолах можуть бути *світлими* (масляні й масляно-смоляні) і *чорні* (бітумні). Зі смоляних лаків найпоширенішими є алкідні, перхлорвінілові й нітролаки. За вмістом масла масляні лаки поділяють на жирні (більше 60 % масла), середньої жирності (40...45 %), пісні (35...44 %) і дуже пісні (менше 35 %). Жирні лаки застосовують для зовнішніх робіт, а пісні – для внутрішніх.

Стосовно температури розрізняють *термопластичні* й *термоактивні* лаки, а за режимом сушіння – лаки гарячого (пічного) і холодного (*повітряного*) сушіння. За призначенням бувають електроізоляційні, меблеві, кабельні лаки й т.д.

*Електроізоляційні* лаки застосовуються у виробництві електричних машин, апаратів і приладів, для виготовлення електроізоляційних матеріалів (лакотканин і лакопаперу) і кабелів. Розрізняють просочувальний, покривний і клеючий лаки.

*Просочувальні* лаки застосовують для просочення обмоток електроустаткування з метою збільшення їхньої механічної й електричної міцності, теплопровідності, а також для виготовлення шаруватих пластиків.

*Покривні* лаки захищають виріб від впливу масел, механічних навантажень, атмосфери, щіткового пилу, хімічних реагентів і т.д. На їх основі утворюють напівпровідні покриття, емальовані обмотувальні проводки. Цими лаками покривають деталі з пластмас, листи електротехнічної сталі в магнітопроводах (розшарованих).

Покривні лаки з уведеними барвниками (окиси Zn, Ti, Fe та ін.) називають емаллями. Уведення в емалі барвників (пігментів) збільшує твердість покриття, нагрівостійкість, вологостійкість і дугостійкість. Їх використовують для тих самих цілей, що й покривні лаки, крім того, для декоративної обробки виробів. Спеціальну групу емалей застосовують для виготовлення ізоляції обмотувальних проводів.

*Клеючі* лаки використовують як сполучну речовину при виготовленні безкаркасних обмоток, шаруватих пластиків, матеріалів на основі слюди, а також для склеювання пластмас і пакетів електротехнічної сталі.

*Компаундами* називають суміші й сплави смол, бітумів, воскоподібних речовин, ефірів целюлози й масел, які переводять у рідкий стан найчастіше шляхом розігрівання до достатньо високої температури. Для поліпшення механічних властивостей компаундів до їх

складу включають пластифікатори, твердники й наповнювачі (кварцове борошно, тальк тощо).

Компаунди призначені для захисту ізоляції від зволоження, збільшення  $U_{пр}$ , поліпшення тепловідведення й підвищення механічної міцності.

Залежно від складу компаунди можуть бути термопластичними (на основі бітумів, воскоподібних речовин і термопластичних смол) і термореактивними (на основі епоксидних, поліефірних та інших смол).

За призначенням розрізняють два основні види компаундів: просочувальні – для просочення пористих і волокнистих матеріалів і різних обмоток; заливальні – для заповнення порівняно великих порожнин і проміжків між деталями.

*Грунтовки* – це суспензії пігментів або їх суміші з наповнювачами в оліфі, лаку або іншій плівкотвірній речовині з уведенням домішок і без них, що характеризуються утворенням після висихання непрозорої плівки з хорошою адгезією до підкладки й покривних шарів. Грунтовки мають хорошу адгезію (зчеплення) до поверхні виробів і наступних шарів покриття й високі протикорозійні властивості. Залежно від наявних пігментів грунтовки поділяють на три групи: *запобіжні*, що надають покриттю протикорозійних властивостей завдяки наявності в їх складі сурику свинцевого, крону цинкового й алюмінієвої пудри; *нейтральні*, що мало впливають на корозійні процеси й містять сурик залізний, крон свинцевий, двоокис титану, барит, крейду; *стимулятори*, що прискорюють корозійні процеси й містять сажу, охру, графіт.

Крім того, існує така класифікація ґрунтовок: *пасивувальні* (утворюють окисну плівку, що сповільнює корозію матеріалів); *фосфатувальні* (реагують із поверхнею деталі, утворюючи захисну плівку складного складу); *ізолювальні* (містять інертні пігменти, що запобігають корозії металів).

*Шпаклівкою* (шпаклювальною масою, підмазкою) називають густу, в'язку масу, що складається з пігментів, наповнювачів або їх сумішей в оліфі, лаку або іншій зв'язувальній речовині з уведенням домішок або без них і призначена для заповнення нерівностей та заглибин і згладжування поверхні. З пігментів і наповнювачів до складу шпаклівок входять білила цинкові, литопон, сурик залізний, охра, крейда, барит тощо. Шпаклівки, виготовлені на основі оліф і клеїв, застосовуються для внутрішніх робіт, а на основі лаків (перхлорвінілових, епоксидних, алкідних та ін.) – для зовнішніх.

### *Клеї, герметики, клеючі матеріали*

Одна з характерних тенденцій розвитку авіаційно-космічної техніки – розширення області застосування клеїв. Склеювання як один зі

способів нерознімного з'єднання матеріалів широко використовується в техніці починаючи з 30–40 років. На цей час розроблено велику кількість різних синтетичних клеючих матеріалів, що перевершують природні за багатьма параметрами.

*Клеями* називають колоїдні розчини плівкотвірних матеріалів, що здатні при затвердінні утворювати плівки, що міцно прилипають до різних матеріалів.

Нині можливим є склеювання фактично всіх існуючих матеріалів. Оскільки склеювання потребує невеликих трудових й капітальних витрат, то очевидною є прогресивність і перспективність цього способу з'єднання.

Клейові з'єднання порівняно з іншими видами нерознімних з'єднань (заклепочними, болтовими, зварними) мають такі переваги: можливість з'єднання різних матеріалів як між собою, так і в різних комбінаціях; атмосферостійкість і корозійна стійкість клейового шва; герметичність з'єднання; можливість з'єднання досить тонких матеріалів. Заміна клепаання склеюванням сприяє підвищенню міцності виробу на 30...45 % та значному зменшенню його маси. Завдяки більш високій границі утоми клейового з'єднання подовжується термін експлуатації виробу. Слід також зазначити здатність клейового шару поглинати вібрації й забезпечувати високі аеродинамічні характеристики з'єднаних поверхонь (не виступають головки болтів і заклепок).

Основні недоліки клейових з'єднань: низька тривала теплостійкість (до 350 °С), що зумовлено органічною природою більшості плівкотвірних матеріалів, низька міцність при нерівномірному відриві й схильність до старіння (зниження міцності з часом).

Клеї являють собою індивідуальні речовини або суміші органічних, елементоорганічних або неорганічних сполук, які мають хорошу адгезію, є когезійно міцними, достатньо еластичними й довговічними.

При контакті клеючої речовини (адгезиву) і матеріалу склеюваних поверхонь (субстрату) між ними виникають різні зв'язки – міжмолекулярні, хімічні, водневі. Природою цих зв'язків визначається міцність клейових з'єднань. Крім того, на міцність клейового з'єднання впливають хімічна природа й структура адгезиву й субстрату, стан поверхні склеюваних матеріалів, умови формування клейових з'єднань та інші фактори.

На цей час не існує загальної теорії, яка б задовільно пояснювала процес склеювання. Однак для його опису використовують деякі теоретичні положення.

Уважають, що міцність склеювання залежить від явищ адгезії й когезії, а також від механічного зчеплення поверхонь, що склеюються.

*Адгезія* (зчеплення) – здатність клейової плівки міцно втримува-

тися на поверхні матеріалів. Адгезія умовно визначається зусиллям (у кілограмах на квадратний міліметр), необхідним для того, щоб відірвати плівку клею від матеріалу. Існує кілька теорій, що пояснюють суть адгезії, – адсорбційна, електрична й дифузійна.

*Адсорбція* – поглинання речовини з газового або рідкого середовища поверхневим шаром твердого тіла або рідини. *Адсорбційна теорія* розглядає адгезію як суто поверхневий процес, відповідно до якого плівка клею втримується на поверхні завдяки міжмолекулярним силам, що діють між молекулами клею й матеріалу.

В основі *електричної теорії* адгезії лежать електричні сили міжмолекулярної взаємодії (сили Ван-дер-Ваальса), гомеоплярного зв'язку й електростатичні сили, що виникають унаслідок утворення в місці контакту подвійного електричного шару.

За *дифузійною теорією* припускають, що адгезія обумовлюється переплетенням макромолекул поверхневих шарів унаслідок їх взаємодифузії.

*Когезія* – зчеплення молекул у фізичному тілі, спричинене міжмолекулярною взаємодією або хімічним зв'язком, тобто когезія являє собою власне міцність плівки клею.

Міцність склеювання залежить також від механічного зчеплення плівки клею з поверхнею склеюваних матеріалів. Для збільшення зчеплення забезпечують шорсткість поверхонь, для чого їх фрезерують або зачищають. Дуже важливо, щоб поверхні були чистими, оскільки це впливає на змочування, для цього попередньо їх знежирюють. На процес склеювання впливає й природа склеюваних матеріалів. Так, полярні матеріали потребують застосування полярних клеїв, а нейтральні – нейтральних.

Крім того, міцність клейового шва залежить від його товщини: чим вона більша, тим нижча міцність шва. Однак при дуже малій товщині виявляються мікронерівності поверхні, що порушують суцільність плівки клею. Товщина клейового шва 0,1...0,6 мм є оптимальною.

Показники міцності клейового з'єднання не є константою клею. Вони істотно залежать від температури, вологості, конфігурації, форми й розмірів зразка, а також інтенсивності старіння клею.

Основні властивості клеїв: в'язкість, усадка клейової плівки, робоча життєздатність, водостійкість, теплостійкість і міцність зчеплення.

*Робоча життєздатність клею* – тривалість збереження необхідної в'язкості й міцності з'єднання. Залежить від складу клею й умов його зберігання (температури, вологості й т.д.).

*В'язкість клею* визначається часом витікання (у секундах)



50 см<sup>3</sup> клейового розчину при температурі 60 °С через сопло з певним діаметром. В'язкість вимірюють з допомогою віскозиметра.

*Усадка клейової плівки.* У процесі затвердіння клейової плівки має місце її усадка. Інтенсивне сушіння може призвести до значної усадки й розриву плівки.

*Водостійкість* визначається зміненням границі міцності клейового шва після його витримки у воді протягом 24 ч при температурі 20 °С.

*Теплостійкість* характеризується температурою, при якій спостерігається різке зменшення границі міцності клейового з'єднання.

*Міцність зчеплення* – з'єднувальна здатність клею. Клейові з'єднання добре працюють на сколювання (зсув), гірше – на відрив і віддирання. Випробування зводиться до визначення границі міцності при статичному зсуві. Міцність клейових з'єднань може перевищувати міцність склеюваних матеріалів.

Клеї випускають у вигляді рідин, порошоків і плівок. До складу клеїв входять плівкотвірні матеріали, розчинники, пластифікатори, наповнювачі й ін.

Основою клею, що визначає адгезійні, когезійні й основні фізико-механічні властивості, є *плівкоутворювачі* – смоли й каучуки. *Розчинники* (спирти, ацетон, бензин та ін.) створюють певну в'язкість клею й видаляються (випаровуються) у процесі склеювання або вступають у реакцію зі сполучними (поліефірні клеї).

Розчинники можуть бути пасивними й активними (реактивними): пасивні (спирти, бензин, ацетон тощо) – випаровуються в процесі склеювання; реактивні – не випаровуються, а вступають у реакцію із плівкоутворювачами; активні – забезпечують більш високу якість клейового шва (відсутність усадки й пористості плівки).

Для усунення усадочних явищ у плівці й підвищення її еластичності застосовують *пластифікатори* (деякі термопластичні смоли). Однак їх уведення спричиняє зниження міцності й теплостійкості клею. Тому доцільніше знижувати коефіцієнт усадки шляхом уведення *наповнювачів* (порошків, волокон та ін.), які підвищують міцність клейового шару й надають йому спеціальних властивостей. Як наповнювачі використовуються мінеральні (кварцове борошно, мелений фарфор, граніт тощо) і металеві (срібло, мідь, нікель та ін.) порошки. Мінеральні наповнювачі підвищують міцність на зсув клейового шару, а металеві – надають плівці тепло- й електропровідності.

*Твердниками* клеїв є різні аміни (продукти заміщення водню в аміаку NH<sub>3</sub> органічними радикалами R), феноли (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH) та ін., *каталізаторами* – перекиси (містять групу O<sub>2</sub>).

Клеї класифікують за різними ознаками: за клейовою основою,

видом плівкоутворювача, призначенням, поведінкою під час нагрівання, умовами твердіння, зовнішнім виглядом й теплостійкістю.

За клейовою основою клеї поділяють на органічні, неорганічні й змішані. Органічні клеї можуть бути природними й синтетичними. Серед природних розрізняють клеї рослинного (крохмаль, натуральний каучук) і тваринного походження.

*Неорганічні* клеї мають неорганічну основу (цемент, глина, розчинне скло й т.д.), *змішані* клеї одержують при одночасному використанні органічних і неорганічних сполучних речовин (наприклад, органічної смоли й рідкого скла).

За видом плівкоутворювача розрізняють *білкові*, *смоляні* й *гумові* клеї, які у свою чергу можуть бути термореактивними й термопластичними: перші – дають міцні, теплостійкі плівки й набули застосування у виробництві силових конструкцій з металів і неметалів, а другі – використовуються для несилових з'єднань. Призначення гумових клеїв – склеювання гуми з гумою й гуми з металами.

За застосуванням клеї можна поділити на *універсальні* (з високою адгезією до різних матеріалів) і *спеціальні* (з вибірковою адгезією).

За поведінкою під час нагрівання всі клеї поділяють на оборотні (термопластичні) і необоротні (термореактивні), а за умовами твердіння – на клеї холодного (повітряного) і гарячого (пічного) склеювання.

За станом при поставці клеї можуть бути рідкими (розчини й дисперсії), пастоподібними й твердими (порошкоподібні або плівкові). Порошкоподібні клеї наносять на поверхню напилюванням або попередньо їх розчиняють. Клеї, що випускають у вигляді прутка, наносять натиранням нагрітих поверхонь. Плівкові клеї – це просочені клеєм плівки тканин, паперу тощо.

За складом клеї можуть являти собою розчин клеючої речовини в певному розчиннику або суміш рідких компонентів без розчинника (клеї-розплави).

*Клеї-розплави* складаються з основного полімеру (поліаміди, сополімери етилену з вінілацетатом та ін.), пластифікатора (фталати, рицинова олія), речовини, що регулює в'язкість розплаву (каніфоль, камфора, ментол, воски, парафіни), наповнювача (гіпс, каолін, мелений кварц і т.д.).

Залежно від призначення розрізняють клеї для силових (сприймають навантаження) і несилових з'єднань. За теплостійкістю клеї поділяють на групи: з інтервалами температур 60...80, 100...150 і 250...300 °С при тривалому впливі; 700...1200 °С при короткочасному впливі.

Залежно від області переважного застосування клеї поділяють на такі групи:

- для склеювання металів і неметалів;
- клеєзварних з'єднань;
- склеювання стільникових конструкцій;
- склеювання пористих неметалевих матеріалів;
- склеювання органічного скла;
- приклеювання спеціальних матеріалів до металів і неметалів;
- гумові.

До *білкових клеїв* належать *казеїнові* (на основі казеїну – продукту звурдження молока), *альбумінові* (на основі альбумінів – простих білків, що містяться в яєчному білку, сироватці крові, молоці й насінні рослин) і *глютинові* (на основі білків, що одержують з насіння злаків).

З білкових клеїв найчастіше використовують казеїновий. Казеїн легко розчиняється в слабких лугах, даючи в'язкі розчини, що мають клеючі властивості. Приготування клею полягає в змішуванні казеїну із лужними сполуками, вапном, мідним купоросом і гасом. Казеїновий клей надходить у вигляді порошку, який потім розчиняють у воді, паливо- й маслостійкий. Застосовується для склеювання деревини й виробів з неї.

*Неорганічні клеї* – клеї на основі природних або синтетичних неорганічних сполук: силікатів натрію й калію – розчинне або рідке скло ( $R_2O \cdot mSiO_2$ , де  $R_2O$  – оксид лужного металу); свинцево-силікатного скла; металів та їх оксидів; алюмохромофосфатних (АХФС), алюмофосфатних (АФС), магнійфосфатних (МФС) і кремнійфосфатних (КФС) сполук. Крім того, до неорганічних належать клеї-фрити й колоїдний цементний клей.

*Клеї-фрити* – композиції на основі високоплавких окисів Mg,  $Al_2O_3$ ,  $Si_2$  ( $t_{пл} = 1700 \dots 2800$  °C) і окисів лужних металів ( $t_{пл} = 300 \dots 400$  °C). У складі колоїдного цементного клею – портландцемент і пластифікатор.

Неорганічні клеї не містять розчинників і являють собою водні системи. Наповнювачами в них є оксиди, метали, волокна, тканини. Це високотемпературні клеї для склеювання скла, кераміки, скла з металом, азбесту, повсті, графіту й т.д.

На основі неорганічних клеїв виготовляють різні покриття (антикорозійні й декоративні), світні фарби (з люмінофорами), радіопрозорі пластики (АФС +  $Si_2$ ), поропластики (АХФС + фенольна смола + спінювач), електроди для зварювання, маркірувальні з'єднання по кераміці, склу й т.д., ізоляційні шари ніхромових спіралей, кріплення скляних балонів ламп і т.д.

У *смоляних клеях* як плівкоутворювачі застосовуються феноло-,

меламіно-, мочевиноформальдегідна, епоксидна, поліефірна й кремнійорганічна смоли.

Серед *фенолоформальдегідних клейових композицій* широкого застосування набули клеї типу ВІАМ-БЗ, КБ-3 та інші, які містять як розчинник ацетон або спирт, як твердник – контакт Петрова (продукт реакції гасу із сірчаною кислотою), а як плівкоутворювач – резольну смолу. Склеювання виконують холодним способом протягом 3–5 год або гарячим (при  $t = 50 \dots 60 \text{ } ^\circ\text{C}$ ) протягом 1,5–2 год. Ці клейові композиції використовують для приклеювання пінопластів і деревини до металевих конструкцій.

Шляхом модифікації фенолоформальдегідних смол каучуком або полівінілбутиралем одержують еластичні й теплостійкі клейові композиції. Так, клей типу ВК-25 на фенолокаучуковій композиції характеризується теплостійкістю до  $350 \text{ } ^\circ\text{C}$  і застосовується для склеювання металів і неметалів у силових конструкціях.

Найбільш відомими є клеї марки БФ, які являють собою спиртові розчини фенолоформальдегідної смоли в суміші з полівінілбутиралем (бутваром). Клей БФ-2 містить резол і бутвар у співвідношенні 1:1, а БФ-4 – 1:5,7. Клей марки БФ-6 характеризується підвищеним вмістом пластифікаторів і використовується для склеювання металів, пластмас, кераміки, деревини та інших твердих матеріалів, приклеювання пінопластів, обклеювання лопатей гвинтів і т.д. Клей БФ-6 призначений для склеювання тканин і приклеювання їх до металів. Оскільки клей не містить твердників, то склеювання виконують гарячим способом.

Клеї на основі *епоксидних смол* твердіють під дією твердників (складні аміни) при застосуванні як холодного, так і гарячого способів. Можуть містити наповнювач (наприклад, портландцемент). Ці клеї випускають таких марок: ВК-32, К-153, ФЛ-4С та ін. Для них характерними є висока механічна міцність, атмосферостійкість, стійкість до палива й масел, можливість роботи при температурах до  $300 \text{ } ^\circ\text{C}$ . Область застосування – склеювання металів і неметалів.

*Поліуретановий клей* має більшу токсичність порівняно з епоксидним, має більш високі міцнісні властивості, швидше твердне й краще заповнює зазори. Має універсальну адгезію, високу вібростійкість і міцність при нерівномірному відриві, стійкість до дії палива й масел. До його складу (наприклад, ПУ-2) входить поліефірна смола, поліізоціанат і наповнювач (найчастіше портландцемент). Поліуретанові клеї можуть бути холодного й гарячого твердіння. Область застосування – склеювання металів, пластмас, гуми з металом. Оскільки поліуретановий клей густий, то цим клеєм можна склеювати деталі з погано припасованими поверхнями. Крім того, він не спричиняє корозії мета-

лів, стійкий до дії авіаційних палив і масел, має теплостійкість 100...120 °С.

Найбільш теплостійким (до 1200 °С) є клей на основі кремнійорганічних сполук (наприклад, ВК-2). До його складу входить кремнійорганічна смола, розчинник і мінеральні наповнювачі, наприклад азбест. З метою підвищення адгезійних властивостей до складу клею вводять й інші органічні смоли. *Кремнійорганічний клей* стійкий до дії масел, бензину, не спричиняє корозії металів, використовується для склеювання сталей, титану, пластиків і неорганічних матеріалів.

Дуже часто пластмаси склеюють за допомогою розчинника, що приводить до набрякання поверхні. Зазвичай розчиняють 2...4 % смоли, деталі з якої необхідно склеїти. Так, органічне скло склеюють ди-хлоретаном, полістирол – бензолом, целулоїд – ацетоном і т.д.

*Гумові клеї*, призначені для склеювання гум між собою й для приклеювання гум до металів і неметалів, являють собою в'язкі розчини натуральних і синтетичних каучуків (СКБ, СКС, СКН і хлоропренового) або гумових сумішей в органічних розчинниках (бензин, ди-хлоретан, бензол, толуол та ін.).

Здебільшого клеї містять різні інгредієнти: сірку, прискорювачі вулканізації, активатор, жирні кислоти (зм'якшувачі), наповнювачі й барвники.

Залежно від концентрації (процентного вмісту каучуку) клеї під-розділяють на густі (1–5 частин розчинника на одну частину каучуку), рідкі (10–20 частин розчинника) і середньої концентрації.

Гумові клеї залежно від вмісту сірки й прискорювачів поділяють на три групи: такі, що не вулканізуються; такі, що вулканізуються при нагріванні; такі, що самовулканізуються.

*Клеї, що не вулканізуються*, складаються з натурального каучуку (іноді в суміші із синтетичним), розчиненого в бензині. Характеризуються невисокою міцністю склеювання. *Клеї гарячої вулканізації* містять компонент, що вулканізує, а вулканізація відбувається при температурах 140...150 °С. Клеї, що самовулканізуються, містять активатор та прискорювач і не потребують підвищених температур для вулканізації. Наприклад, клей 88НП, що являє собою розчин гумової суміші й бутилфенолоформальдегідної смоли в суміші етилацетату й бензину.

Гумові клеї мають різноманітне призначення. У виробництві гумових виробів їх застосовують у таких випадках: при складанні гумових виробів з окремих деталей для додання їхній поверхні достатньої клейкості; для промазування тканин при їх прогумлюванні; для виготовлення тонкостінних гумових виробів методом занурення; для ремонту вулканізованих гумових виробів.

Клеї бувають однокомпонентними й багатокомпонентними. Однокомпонентні клеї надходять до споживача в готовому вигляді, виготовляються на спеціалізованих підприємствах. Багатокомпонентні клеї готують перед застосуванням у кількостях, які можуть бути використані протягом строку життєздатності клею. Способи їх приготування залежать від складу композицій та їхнього фізичного стану (рідкі, пастоподібні, тверді, плівкові).

Тверді порошкоподібні клеї одержують здрібнюванням і перемішуванням компонентів у кульових млинах або шляхом нагрівання із порошку клею до 100...120 °С у прес-формах з подальшим запресуванням під невеликим тиском і при охолодженні. Неармовані плівкові клеї й такі, що містять розчинники (наприклад, фенолокаучукові й епоксидно-поліамідні), одержують шляхом поливу розчинів рідких клейових композицій з фільтр, найчастіше на машинах стрічкового типу. Плівкові клеї, що не містять розчинників, наприклад модифіковані епоксидні клеї, також можна отримати різними методами. Так, плівкові клеї на основі епоксидно-новолачних смол і полівінілбутиралу одержують екструзією гранульованого порошку, приготовленого змішуванням і вальцюванням порошкоподібної смоли й полівінілбутиралу при 140...160 °С. Відомо також спосіб одержання епоксидних плівкових клеїв прокаткою розплаву клейової композиції гарячими (70...100 °С) вальцями між двома шарами поліетилентерефталатної плівки.

Специфічний різновид клеючих матеріалів – липкі стрічки. Їх виготовляють зазвичай шляхом нанесення розчинів липкого клею на підкладки із плівок, тканин, металевої фольги, паперу. Для цього використовують шпрединг-машини, оснащені спеціальними сушками, або спеціалізовані машини для виробництва липких стрічок.

Технологічний процес склеювання визначається такими факторами: особливостями виробу, його призначенням та умовами експлуатації; типом клейового з'єднання; властивостями вибраного клею; природою склеюваних матеріалів; масштабами виробництва; економічною доцільністю та ін. Цей процес складається з таких основних стадій: підготовка клею й поверхонь матеріалів, що підлягають склеюванню; нанесення клею; запресування елементів, що склеюються; твердіння клею й контроль якості готового виробу.

До клеїв, що використовують у приладобудуванні, ставляться такі основні вимоги: клеї повинні склеювати метали, кварц, скло, кераміку та інші неметалеві матеріали; витримувати одночасний вплив вакууму й підвищеної температури; склеювати матеріали з різними термічними коефіцієнтами лінійного розширення; не виділяти газоподібних продуктів у процесі роботи при високих температурах та у ва-

куумі.

У приладобудуванні широкого застосування набули епоксидно-кремнійорганічні клеї на основі смоли Т-111 з різними твердниками. Клей К-400 використовується при температурах до 320 °С. Прилади, виготовлені із застосуванням цього клею, зберігають вакуум протягом 30 місяців після їх відкачування. Епоксидно-кремнійорганічні клеї призначені також для з'єднання постійних магнітів з валом у конструкціях роторів електродвигунів, для наклеювання фірмових планок на корпуси приладів і для інших цілей.

Для склеювання корпусів електровакуумних приладів використовують кремнійорганічні клеї-герметики, наприклад герметик В-2-28. Прилади, виготовлені з його застосуванням, здатні працювати при температурі 250 °С і зберігати вакуум протягом року.

У приладобудуванні застосовуються також алюмофосфатні й алюмохромофосфатні клеї для кріплення витків рамкових сіток у лампах-підсилювачах, деталей вузла підпалювання в газорозрядних приладах, деталей і підігрівників катода у НВЧ-приладах, дроту до металів та діелектриків і для склеювання внутрішніх деталей електровакуумних приладів. Клейові з'єднання здатні працювати в інтервалі температур -60...1400 °С і не виділяють токсичних летких продуктів.

У приладобудуванні використовуються магнітопроводи, які виготовляють шляхом склеювання в пакет пластин з магнітних матеріалів. Клеї для склеювання магнітопроводів повинні бути однокомпонентними й мати низьку в'язкість. Їх наносять дуже тонким шаром, що не змінює магнітних властивостей пакета. Для виготовлення магнітопроводів використовують клеї БФ-2 і БФ-4 (для роботи при температурах до 80 °С) і клей БФР-2 (для роботи при температурах до 200 °С).

Для допоміжних операцій (кріплення етикеток, бандажа та ін.) можна застосовувати липкі клеї, наприклад клей КЛЛ-1, а для маркування проводів – липкі стрічки.

У радіоелектроніці клеї застосовуються під час виробництва фольгованих діелектриків, багатошарових друкованих плат, для кріплення радіодеталей у мікромініатюрному виконанні (транзисторів, діодів, мікроіндуктивностей і т.д.) на мікроплатах, склеювання деталей і вузлів складної геометричної форми на основі феритів та інших крихких матеріалів нескладних заготовок, а також для інших цілей, характерних і для інших галузей промисловості (контровка нарізних з'єднань, приклеювання неметалевих матеріалів до металів і т.д.). Використання клеїв у радіоелектронній апаратурі дає можливість знизити трудомісткість складальних робіт на 20...30 %.

У радіоелектронній промисловості застосовуються епоксидні клеї (ВК-9, К-300-61, К-400), з допомогою яких з'єднують різномірні ма-

теріали. Ці клеї мають високі міцнісні характеристики, витримують динамічні навантаження, а деякі зберігають свої властивості в інтервалі температур  $-196...+300\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Широко використовується клей ЕПК-1, що являє собою епоксидно-поліамідну композицію з наповнювачем та активним розрідником (епоксидна низькомолекулярна аліфатична сполука). Інтервал робочих температур –  $-196...+250\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Клей призначений для виготовлення друкованих схем, магнітних стрічок, металевих деталей вимірювальної апаратури, їм можна склеювати інертну поліамідну плівку ПМ-1 з металами (сталлю, міддю, алюмінієвими сплавами).

Для виготовлення фольгованих діелектриків застосовують клеї БФ-2, БФ-4, БФР-2, БФР-4. Це однокомпонентні клеї, і їх можна розбавляти до низької в'язкості й наносити на поверхні, що склеюються механізованими способами. Клеї БФ-2 і БФ-4 використовують у виробках, що працюють в умовах впливу температур до  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , клеї БФР-2 і БФР-4 – до  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

В електронній промисловості зарубіжних країн застосовуються кремнійорганічні клеї-герметики (RTV-силікони) для склеювання кераміки між собою, з металами й склом. Ці матеріали, які поставляються в готовому для застосування вигляді, твердіють при кімнатній температурі. У процесі роботи зберігають високу еластичність. Їх використовують також для приклеювання мікрострічок на підкладки зі скло-тканини, для ізоляції катушок електродвигунів. Робочі температури з'єднань становлять  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Для з'єднання різних матеріалів у радіоелектронній апаратурі застосовують галієві клеї, які мають назву «клеї-припої». З'єднання, що одержують на їх основі, мають високі тепло- й електропровідність, механічну міцність, підвищену стабільність розмірів у процесі експлуатації. Витримують вплив температур  $-196...+800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , твердіють при кімнатній температурі. Галієві клеї застосовують замість паяння й зварювання під час монтажу виводів апаратури, виготовлення п'єзокерамічних датчиків, мікромініатюрних схем, високотемпературних штепсельних рознімів, створенні металізованих переходів у діелектриках при виготовленні плат зв'язків, а також при ремонті трубчастих запобіжників для склеювання металевих ковпачків зі скляними або фарфоровими трубками.

Важливе місце у виробництві радіоелектронної апаратури займає електромонтажне паяння, однак воно не завжди є прийнятним, оскільки при температурі, при якій здійснюють паяння, нерідко порушується режим роботи термочутливих елементів. У зв'язку із цим все частіше використовуються струмопровідні клеї – *контактолами*. Основне їх призначення – монтаж термочутливих напівпровідникових



приладів, одержання внутрішніх з'єднань у важкодоступних для паяння місцях, кріплення активних елементів на мікроплатах у процесі виробництва гібридних мікросхем, відновлення провідних ділянок друкованих плат, радіочастотне екранування, заземлення конденсаторів та інших радіоелементів, що встановлюються безпосередньо на шасі.

### *Герметизувальні матеріали*

У зв'язку з розвитком сучасної техніки й появою нових конструкцій машин, апаратів і виробів, що експлуатуються в умовах впливу високих і низьких температур, тиску або вакууму, різного роду агресивних середовищ і випромінювань, проблема ущільнення набуває надзвичайно важливого значення. Так, розвиток авіаційно-космічної техніки, створення надшвидкісних літальних апаратів, здатних виконувати висотні польоти, потребує якісної герметизації конструкцій, що забезпечує нормальний тиск усередині кабіни. Збільшення дальності й тривалості польотів приводить до необхідності зберігання значного запасу палива, що транспортується, а це потребує в свою чергу створення герметично ізольованих ємностей для розміщення палива у відсіках крила, призначених для цього, і фюзеляжу.

От чому, особливо останніми роками, в авіаційно-космічній техніці широко застосовуються різноманітні герметизувальні матеріали. Герметизації підлягають клепані, болтові й зварні (точкове зварювання) місця з'єднань конструкцій, виконаних з дуралюмінію, нержавіючої сталі, магнієвих або титанових сплавів.

Основні види деформування, якого зазнають герметики в різних умовах експлуатації, – зсув і розтягнення (стиснення). Цим обумовлені дві основні вимоги до герметиків: еластичність і адгезія до різних конструкційних матеріалів (металів, дерева, пластмас, скла, бетону, каменю й ін.). Крім того, герметики повинні бути масло-, паливо- й вологостійкими, стійкими до дії температур від -60 до 300...350 °С, а також бути простими у виготовленні й застосуванні. Вони не повинні помітно збільшувати масу конструкції.

*Герметизація* – технологічні способи захисту виробів від впливу параметрів середовища. Традиційні способи герметизації – корпуси з металу, скла й кераміки (наприклад, корпуси конденсаторів, напівпровідникових приладів, інтегральних схем). Протягом останніх років стали застосовувати герметизацію спеціальними матеріалами.

*Герметики* – полімерні й неорганічні композиції, що наносять на з'єднання для забезпечення їхньої непроникності. До герметиків ставляться такі вимоги: еластичність, висока адгезія до матеріалів, тепло- й морозостійкість, не повинні спричиняти корозії й потребувати три-

валого сушіння або застосування високих температур, мають легко наноситися на поверхні.

Велика кількість рецептур і широка область використання герметиків утруднюють їх систематизацію й класифікацію. Протягом останніх років у багатьох країнах учені роблять спроби узагальнити накопичені про них відомості й створити класифікацію за різними ознаками. Герметики можна класифікувати за видом процесу вулканізації, типом початкового полімеру, станом у момент поставки або випускною формою, у момент експлуатації, пружними властивостями, кількістю компонентів в умовах поставки, областями застосування, температурними умовами вулканізації (або твердіння), теплостійкістю й стійкістю до різних середовищ, методами нанесення.

Залежно від природи початкового полімеру (по відношенню до вулканізації) герметики підрозділяють на такі, що вулканізуються (твердіючі), такі, що висихають, і такі, що не висихають (нетвердіючі), – замазки, мастики, плівки, пасти й шпаклівки.

*Замазки* – в'язкі пластичні матеріали, що складаються з полімерів (тіокол, поліізобутилен та ін.).

*Пасти* – рідкі або в'язкоплинні композиції, що складаються з рідких полімерів і мінеральних наповнювачів. Під впливом агентів, що вулканізують, здатні перетворюватися при кімнатній температурі на еластичні гумоподібні матеріали. Наносять їх шпателем, шприцом або щіткою. Герметики, які самовулканізуються на основі рідких тіоколів і полісилоксанів, набули широкого застосування в авіаційній, ракетній, суднобудівній, автомобільній та інших галузях техніки. Їх використовують також у радіоелектроніці для захисту електронних схем.

*Плівкові* герметики застосовують у вигляді плівок з полімеру, які закладають між деталями, або у вигляді розчинів полімерів в органічних розчинниках, які наносять щіткою.

За формою випуску герметики можуть бути формовими (або профільованими) і неформовими (у вигляді рідкої або пастоподібної маси). Відформованими у вигляді джгутів, смуг або шнурів з різними перерізами й довжиною можуть бути тільки герметики, що не висихають. Такі герметики використовуються в конструкціях з невеликими допусками й строго регламентованими геометричними розмірами. В інших випадках (наприклад, за наявності відколів, викришування країв панелей і т.д.) доцільно застосовувати в'язкоплинні або пастоподібні герметики, які легко заповнюють будь-які зазори.

За пружними властивостями герметики умовно поділяють на чотири групи: еластичні (пружні), пластичні, еластопластичні й пластоеластичні. У дійсності немає герметиків, що мають тільки еластичні або пластичні властивості. В еластопластичних матеріалах перева-

жають пружні властивості, а в пластоеластичних – пластичні. У деяких випадках наявність пластичних властивостей – позитивний фактор, тому що при кожній наступній деформації (розтягненні або стисненні) у процесі експлуатації загерметизованої конструкції напруження, що виникають у шві, зменшуються.

Герметики класифікують також за теплостійкістю (50...70 °С, 100...150 °С і вище 200 °С) і методами нанесення шару залежно від в'язкості (*шпательні й щіткові* – використовують шпателі, кельми, лопатки, стамески, щітки й т.д.; *поливальні й заливальні* – застосовують методи поливу, занурення, розпилення й заливання в зазор).

За кількістю компонентів у момент поставки герметики можуть бути однокомпонентними й багатокомпонентними (частіше двокомпонентними).

*Однокомпонентні* герметики можуть бути використані споживачем відразу ж після одержання з заводу-виробника, зберігають життєздатність протягом трьох–шести місяців.

Герметики, що висихають і не висихають, – тільки однокомпонентні. Однокомпонентними можуть бути й герметики, що вулканізуються. Вони містять так званий прихований або потенційний вулканізаційний агент, здатний взаємодіяти з полімером тільки за наявності вологи, кисню або при підвищеній температурі.

*Багатокомпонентні* герметики складаються із двох-трьох і більше компонентів. Ці компоненти змішують один з одним у певній пропорції безпосередньо перед застосуванням. Життєздатність їхня у підготовленому для нанесення стані є обмеженою й становить зазвичай 1–24 год. Окремі компоненти герметика до змішування зберігають свої властивості протягом 3–12 місяців. Головний компонент – герметизувальна паста – складається з полімеру, наповнювача й деяких інших домішок. Другий обов'язковий компонент – вулканізаційний агент (твердник або каталізатор). Як третій компонент, якщо це потрібно, застосовують прискорювач вулканізації. Герметики, що вулканізуються, зазвичай є багатокомпонентними.

За областями застосування герметики підрозділяють на будівельні, автомобільні, побутові, авіаційні, радіотехнічні, за температурними умовами вулканізації – на такі, що самовулканізуються при кімнатній температурі або на холоді, і такі, що вулканізуються при підвищених температурах (від 70 до 150...200 °С).

Оскільки характеристик пружних властивостей герметиків недостатньо для оцінювання їх поведінки під час експлуатації, останнім часом запропоновано класифікувати герметики за величиною так званої практичної деформації. Під цим терміном розуміють здатність герметиків постійно деформуватися при значенні модуля пружності

0,2...0,5 МПа.

Залежно від призначення й умов роботи розрізняють атмосферо-, водо-, масло- й паливостійкі герметики, за характером застосування в місцях з'єднань – поверхневі й внутрішньошовні. *Поверхневі* герметики використовуються у вигляді паст або в'язких розчинів як ущільнювач між поверхнями, що з'єднують деталі (конструкції), а *внутрішньошовні* – у вигляді стрічок, джгутів, паст або в'язких рідин, що легко заповнюють нещільності зварних, клепаних або болтових з'єднань.

Про ступінь прилипання (адгезії) до поверхонь, які підлягають герметизації, усі герметики поділяють на такі, що безпосередньо наносять на поверхні (з високим ступенем адгезії), і такі, що наносять за допомогою підшарових клеючих плівок (з невисоким ступенем адгезії).

Залежно від роду основного компонента розрізняють смоляні й каучукові герметизувальні матеріали.

*Смоляні* герметики мають високе зчеплення з металом, тому їх застосовують без підшарових клеючих плівок у вигляді паст, стрічок і т.д. Смоляні герметики можуть бути виготовлені на основі термопластичних (так звані оборотні герметики, наприклад марки В-20) і термоактивних (необоротні герметики) смол. Необоротні смоляні герметики можуть бути холодного (наприклад, герметик марки ВІ-32-3) і гарячого (наприклад, стрічка НІАТ-1) твердіння.

Так, герметик В-20 являє собою термопластичну композицію поліізобутилену з порошкоподібним наповнювачем у вигляді пластичної замазки, що не висихає, у зелених тонах. Цей герметик випускають у вигляді джгута, він не твердіє, не спричиняє корозії магнієвих та алюмінієвих сплавів, не висихає й не змінює своїх фізико-механічних властивостей, не є токсичним.

Стрічку НІАТ-1 виготовляють на основі фенольно-формальдегідної смоли й бутвару, використовують для герметизації заклепочних з'єднань.

Паливостійкий герметик марки ВІ-32-3 – це поліуретанова композиція холодного твердіння, що складається із плівкової лакотканини (капронової тканини з покриттям із клею ПУ-С), пастоподібних мас клею ПУ-С, а також ґрунтовки ПГ-11. Застосовується для герметизації виробів, що працюють у середовищі гасу при температурі 70 °С.

*Каучукові герметики* мають високі герметизувальні властивості. Їх одержують на основі тіоколового або полісилоксанового каучуку.

*Тіоколові* герметики мають високу водо-, бензо- й маслостійкість, їх вулканізація може здійснюватися при низькій температурі. Усе це забезпечує широке застосування тіоколових герметиків для герметизації металевих клепаних та інших конструкцій, що працюють у

повітряних і паливних середовищах. Тіоколові герметики випускають у вигляді розчинів, стрічок, джгутів і паст. До таких належать ущільнювальна тіоколова замазка, герметики типів В-30 і В-30м, а також ВТУР.

*Полісилоксанові* герметики, що мають вищу теплостійкість, ніж тіоколові, призначені для герметизації конструкцій, що працюють при високих температурах у повітряному середовищі. Випускають їх у вигляді паст, джгутів і стрічок.

До неорганічних герметиків належать керамічні герметики й скломаси, які використовуються у виробництві паперових і електролітичних конденсаторів, напівпровідників та інтегральних схем. Наносять їх шляхом поливання, занурення й заливання.

У радіоелектроніці й електротехніці герметики застосовують для захисту різного роду приладів, датчиків і рознімів від впливу пар, води тощо в умовах вібрації й коливання температур; у виробництві форм для виливання виробів із пластмас; для захисту чутливих елементів конструкцій (з пермалою, фериту тощо) перед їх заливанням твердими матеріалами; для заливання місць зрощування кабелів.

Герметики широко використовуються у сучасному машинобудуванні й електротехніці для ущільнення болтових, заклепочних, нарізних, фланцевих та інших з'єднань, а також як антифрикційна речовина для заміни бронзових і бабітових деталей машин, що працюють на стирання.

### **4.3.3. Волокнисті матеріали**

*Волокнисті матеріали* – це матеріали, які складаються переважно або цілком із частинок подовженої форми – волокон, що характеризуються великим значенням відношення довжини до товщини. В одних матеріалах волокниста будова є очевидною, в інших – є помітною тільки при збільшенні.

Перевагами волокнистих матеріалів є низька вартість, високі показники щодо механічної міцності і гнучкості, зручність оброблення, а недоліками – невисокі електрична міцність і теплопровідність, гігроскопічність.

Розрізняють органічні й неорганічні волокнисті матеріали. До органічних належать: матеріали рослинного (деревина, папір, картон, бавовняне волокно) і тваринного (натуральний шовк, вовна) походження. Штучні й синтетичні волокна належать до неорганічних матеріалів.

*Деревина* завдяки поширеності, дешевині й легкості механічної обробки є одним із перших електроізоляційних і конструкційних

матеріалів, які стали використовувати в електротехніці. На цей час її застосування обмежене. У просоченому вигляді (парафіном, рослинними маслами й різними смолами) деревину використовують для виготовлення деталей рознімів і вимикачів, рукояток рубильників, опорних і кріпильних деталей трансформаторів, пазових клинів електричних машин і т.д.

### *Паперові матеріали*

До паперових матеріалів належать папір, картон, фібра, вироби паперового лиття. Папір, картон – це листові або рулонні матеріали коротковолокнистої будови, які виготовлено шляхом переробки шмаття, соломи, деревини й іншої органічної сировини. Складаються здебільшого із целюлози.

Папір має важливе значення в житті суспільства. Існує вираз: «Сучасний світ повністю обернутий у папір». Папір було винайдено в Китаї на початку нашої ери. Спочатку його виготовляли із шовковичного дерева або бамбука, піддаючи варінню в казанах із золою або гашеним вапном. У Росії перше паперове виробництво було засновано 1565 року. У СРСР існувало 677 паперових комбінатів, які випускали 400 видів паперу й до 90 видів картону (у середньому по 45 кг паперової продукції на одного жителя). Нині існує близько 5000 сортів (типів) паперу. Рівень його споживання за рік на людину становить від 160 кг (Іспанія) до 347 кг (США). В Україні 2001 р. було вироблено 473, 2 тис. т паперу й картону.

В історії існує велика кількість прикладів різноманітного застосування паперу. Ще в минулому столітті в Норвегії виготовляли паперові труби для органа, паперові рейки й колеса для залізничних вагонів, телеграфні стовпи й прогулянкові човни, меблі й черепицю. У Бельгії за допомогою паперу висушують болота, в Архангельській області існують ділянки доріг з паперовим покриттям. У США був споруджений міст завдовжки 11 м, завширшки 3,3 м і масою 4 т, що витримує вантаж 5,5 т.

Папір намагалися виготовляти з різних матеріалів: торфу, кропиви, хмелю, проса, бузини, соломи (2,5 т соломи – 1 т целюлози), листя дерев, бадилля й стебел сільськогосподарських культур, очерету й т.д.

Одні види паперу виготовляють тільки з деревної маси, інші – із чистої целюлози, треті – комбінованими. Так, наприклад, у газетному папері 75...85 % деревної маси й 15...25 % целюлози. Чим більше целюлози, тим якіснішим є папір, але дорожчим.

Для виробництва паперових матеріалів придатні будь-які

волокнисті речовини, довжина волокон яких значно перевищує їхню товщину. На цей час для виготовлення паперових матеріалів використовують хвойну й листяну деревину, целюлозу, волокна бавовни, льону, соломі злаків, макулатуру (одна тонна макулатури заміняє 3...4 м<sup>3</sup> деревини). Папір може містити наповнювачі, барвники, клеючі речовини.

Процес виготовлення паперу складається з декількох операцій: підготовки волокнистої сировини, приготування паперової маси й виготовлення паперового матеріалу.

Деревну масу одержують розпилюванням, обкоруванням (зняттям кори) і рубанням у тріску на рубальних машинах або стиранням керамічними або цементними каменями (*дефібруванням*). Крім механічного існують хімічний (оброблення хімічною речовиною) і термомеханічний (оброблення паром з подальшим розмелюванням) способи.

Целюлозу одержують із деревини, яка складається з волокнистої (целюлози) і неволокнистої (лігніну й смол) частин. Лігнін надає волокнам твердості, знижує їхні атмосферостійкість і міцність, а також, руйнуючись під дією сонячного світла й кисню повітря, забарвлює матеріали в жовті кольори. Вартість та обсяги випуску целюлози невпинно збільшуються. Так, тільки в жовтні 2001 р. світове виробництво целюлози становило 2,8 млн т вартістю 409–470 дол. за тонну, тоді як вартість, наприклад, газетного паперу в тому ж році – 612 євро.

Целюлозу виготовляють одним зі способів – кислотним, лужним, киснево-лужним (варіння із застосуванням кисню), окисно-лужним і азотно-кислим. Серед кислотних способів найбільшого застосування набув сульфатний, при якому використовується розчин солей сірчистої кислоти – сульфатна целюлоза. При лужному способі деревину обробляють варильним лугом (суміш їдкого натру NaOH і сульфату натрію Na<sub>2</sub>S) і одержують сульфатну целюлозу. Потім целюлозу допрацьовують: промивають водою, очищають від непроварених частинок, якщо необхідно, розмелюють на млині й відбілюють (обробляють хлором або його складовими), уводять клеючі речовини (забезпечують гладкість) і барвники, перемішують. Паперову масу (7...10 г деревних волокон на 1 л води) подають на машину, що виробляє папір (яку 1799 р. винайшов француз Л. Робер).

Сучасна машина має сітку з металу або синтетичного волокна, яка постійно рухається. На цю сітку подається паперова маса. У міру просування паперової маси вода з неї відсмоктується підсітковими пристроями. Потім маса подається в пресову частину паперової машини, де папір проходить через три-чотири пари обертових

гранітних або металевих валів. Якщо папір після сітки має вологість близько 90 %, то після пресів – 70 %. Подальше сушіння відбувається на сушильних циліндрах (каландрах) – порожніх металевих пристроях, розігрітих зсередини паром до температури 45...95 °С.

Продуктивність сучасних машин – близько 15 тис. т на місяць (175...900 м/хв). Габарити: довжина – до 120 м, ширина – до 12 м, висота – до 20 м.

В електротехнічних пристроях авіаційно-космічної техніки використовуються різні папери й картони: листові й рулонні матеріали коротковолокнистої будови, які одержують з деревної целюлози, бавовняного й лляного волокна.

Розрізняють такі паперові матеріали: високоміцні, еластичні й крихкі; гігроскопічні, такі, що не змочуються й не промокають; стійкі до бензину й масла; повітронепроникні, електропровідні й т.д.

У виробництві електротехнічних паперів і картонів застосовують сульфатну целюлозу  $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$ , де  $n = 1000...2000$ , яка є полярним аморфно-кристалічним полімером. Її одержують шляхом варіння малосмолистої хвойної або листяної деревини в розчині сірчистого ( $Na_2S$ ) та їдконого ( $NaOH$ ) натру. При варінні домішки деревини (лігнін, смолисті речовини, солі тощо) перетворюються на розчинні у воді сполуки.

Із целюлози виробляють електротехнічний картон і такі види паперу: конденсаторний, кабельний, телефонний, просочувальний, намотувальний, провідний й т.д.

*Електротехнічний картон* виготовляють двох марок: марки ЕМ для роботи в трансформаторному маслі й марки ЕП – у повітряному середовищі. Картон випускають у вигляді рулонів завтовшки 0,1...0,8 мм або листів завтовшки 1...3 мм. Картон ЕП характеризується пробивною напругою 10...13 МВ/м, застосовується для виготовлення прокладок пазової, міжшарової й виткової ізоляції в електричних машинах і для захисту різних обмоток від механічних впливів. Картон ЕМ у просоченому вигляді має електричну міцність 30...50 МВ/м і використовується в маслонаповнених трансформаторах і вимикачах.

*Конденсаторний папір* випускають двох марок: КОН-I (сім різновидів за товщиною) і КОН-II (дев'ять різновидів за товщиною). Товщина цього паперу становить 4...30 мкм, а щільність – 300...1300 кг/м<sup>3</sup>. Завдяки малій товщині паперу забезпечуються високі значення питомої (на одиницю об'єму) ємності конденсатора й пробивної напруги, яка після просочення становить 240...680 В. Цей папір використовують для виготовлення паперових і металопаперових (із застосуванням металізованого паперу)



конденсаторів.

*Кабельний* папір застосовують у просоченому вигляді для ізоляції силових кабелів. Порівняно з конденсаторним кабельний папір має більшу товщину (0,08...0,17 мм), але меншу щільність (близько 700 кг/м<sup>3</sup>). Марки кабельного паперу: К – низьковольтний, КВУ – високовольтний ущільнений, КВ – високовольтний.

*Просочувальний* папір має невелику щільність (близько 500 кг/м<sup>3</sup>) для кращого поглинання смоли, товщина становить 0,12 мм. Використовується для виготовлення гетинаксу й матеріалів на основі слюди (мікафолію й міканітів) і плівкового клею.

*Телефонний* папір виготовляють завтовшки 0,04 і 0,05 мм чотирьох кольорів: червоного, синього, зеленого й жовтуватого (натурального) для забезпечення різного забарвлення жил телефонного кабелю.

*Провідний* папір одержують уведенням у паперову масу порошоків металів (алюмінію, заліза, свинцю), а також сажі й графіту. Використовується для виробництва мембран телефонів, антивібраційного кабелю тощо.

*Намотувальний* папір застосовують для приготування намотаних трубчастих виробів (трубок, циліндрів). Виготовляють цей папір із невибіленої сульфатної целюлози, з одного боку наносять клеючий розчин.

В електрорадіотехніці застосовуються також такі види паперу:

– *азбестовий* – теплоізоляційний, гідроізоляційний, електроізоляційний – для міжвиткової ізоляції й виготовлення пластиків;

– *діаграмний* (у бобінах, рулонах, листах), що застосовується в самописних приладах;

– *перфокарточний* – для виготовлення перфокарт обчислювальних машин;

– *обклеювальний* – для обклеювання пластин електротехнічної сталі.

На цей час використовують деякі методи модифікації целюлози, що дають можливість підвищити нагрівостійкість паперу й знизити його гіроскопічність. Один із таких методів – *ацетилювання* паперу, тобто обробка оцтовою кислотою. При цьому об'ємний питомий опір ацетилюваного паперу на два порядки вищий, ніж звичайного. Крім того, нагрівостійкість такого паперу відповідає класу Е (120 °С).

Шляхом оброблення паперу водним або спиртовим розчином ціанаміду (CN<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) одержують *стабілізований* папір з підвищеною нагрівостійкістю (на 10...25 °С) і стабільними властивостями. Просочення паперу розчином борної кислоти на порядок підвищує

його питомий опір і в кілька разів зменшує діелектричні втрати.

Крім того, у техніці використовують папір зі слюди й синтетичних волокон. *Папір зі слюди* виготовляють із відходів слюди шляхом термообробки при температурі до 900 °С, обробкою спучених кристалів лужними та кислотними розчинами й виливанням водослюдяної маси (*пульпи*) на машину, що виробляє папір.

*Папір із синтетичних волокон* є найменш гігроскопічним, порівняно зі звичайним папером має більш високу нагрівостійкість. Оскільки зчеплення між синтетичними волокнами є незначним, то в паперову масу вводять деяку кількість целюлозного волокна або сполучного й одержують папір. Застосовується як діелектрик та у виробництві композиційних матеріалів і шаруватих пластиків.

*Фібру* виготовляють із тонкого паперу. Папір пропускають через теплий розчин хлористого цинку  $ZnCl_2$ , потім намотують на барабан для одержання шару потрібної товщини, зрізають із барабана, промивають водою для видалення залишків хлористого цинку й пресують. Листову фібру випускають завтовшки 0,5...50 мм. Колір фібри визначається кольором паперу, узятим для її виготовлення. Фібра характеризується високою міцністю (границя міцності  $\sigma_B$  при поздовжньому розтяганні листа становить не менше 75 МПа), задовільно піддається обробленню (ріжеться, пиляється, стругається й т.д.). Під дією електричної дуги фібра розкладається, виділяючи велику кількість газів, що сприяють гасінню дуги, тому її застосовують як дугогасний матеріал.

*Паперовим литтям* називають процес одержання паперових виробів (елементів електрорадіоапаратури) на сітчастих формах шляхом нашаровування паперових волокон під дією тиску пуансона або стисненого повітря, а також відсмоктуванням води з паперової маси. На сітках одержують плоскі, складної форми вироби з товщиною стінок до 10 мм. З метою підвищення міцності виливки ущільнюють пресуванням, для зменшення гігроскопічності в паперову масу вводять водостійкі речовини (наприклад, каніфольне масло), з метою надання спеціальних властивостей додають порошкові синтетичні смоли. Готові деталі піддають просоченню фенольно-формальдегідною або гліфталевою смолою для підвищення атмосферо-, водо- й теплостійкості.

### *Текстильні матеріали*

Текстильні матеріали – це різні волокна й матеріали, одержані з волокон методами спеціальної обробки (прядінням, в'язанням, тканням). На відміну від паперів, волокна яких розташовані

безладно, тканини мають цілком певну будову. Тканини мають більш високі механічну міцність, особливо щодо перегинання й стирання, і вологостійкість, однак є дорожчими й мають меншу електричну міцність.

*Волокно* – тонка, міцна, легкодеформівна нитка, що має довжину, значно більшу від поперечних розмірів.

Оскільки волокна часто не мають правильної циліндричної форми, то товщина волокон, пряжі й ниток визначається масою в грамах одного кілометра довжини нитки (текс). Товщина пряжі, скрученої, наприклад, із трьох ниток завтовшки 50 текс, визначається як 50 текс x 3.

Розрізняють органічні й неорганічні волокна. Органічні волокна класифікують так: натуральні (природні) – рослинного (бавовна, льон, прядиво, сизаль, джут, рамі, кенаф, кендир та ін.) і тваринного (натуральний шовк, вовна) походження; хімічні – штучні й синтетичні. Хімічні волокна виробляються у вигляді ниток нескінченної довжини (*філаментне волокно*) або коротко нарізаних волокон (*штапельне*).

*Прядиво* – луб'яне волокно зі стебел конопель; *джут* – волокно з однолітньої трави родини липових; *сизаль* – волокно з листя агави; *рамі* – волокно багаторічних рослин родини кропив'яних; *кенаф* – волокно з однолітньої трав'янистої рослини роду гібіскус родини мальвових; *кендир* – волокно з багаторічної рослини родини кутрових.

Поряд зі звичайними природними волокнами використовують і *модифіковані*, які виготовляють *етерифікацією* (одержанням складних ефірів) целюлози, *ацетилюванням* бавовняного волокна, *ціанетилюванням* волокон льону, конопель і бавовни, *карбосилметилуванням* бавовняних тканин.

*Штучне* волокно одержують шляхом хімічної переробки природних високомолекулярних органічних гетероланцюгових сполук: із вищих вуглеводнів (гідратцелюлози) – *віскозне*, *мідно-аміачне*, *ацетатне*; зі складних ефірів целюлози – *діацетатне* й *триацетатне*; з поліамідів (білків) – *казеїнове* (з молока або рослинних білків сої, люпину тощо), *зеїнове* (з білка кукурудзи), *альпінове* (з полімеру, який міститься в морських водоростях), волокно з білка, який одержують з відходів м'ясної й рибної промисловості.

Спосіб виготовлення віскозного волокна, відомий з 1891 р., полягає в обробленні деревної сульфїтної целюлози сірковуглецем, одержанні складного ефіру й розчиненні його в лузі. Зараз обсяг виробництва віскозного волокна становить більше половини всього світового виробництва хімічних волокон.

Віскозне волокно може бути *кордним* і *штапельним*. Кордне

волокно – звичайне, зміцнене, високоміцне, надміцне – використовується для виготовлення кордної тканини. Порівняно з бавовняним кордом характеризується меншим тертям і тепловиділенням і більшим терміном експлуатації.

Штапельне волокно випускають у вигляді пучка певної довжини або у вигляді джгута. Виробляють звичайне, зміцнене, блискуче, матоване й фарбоване волокно.

Ацетатне волокно виготовляють із розчину ацетилцелюлози в ацетоні, діацетатне й триацетатне – з розчину відповідно діацетату й триацетату целюлози в суміші метилендихлориду й спирту. Останні два види волокна мають більш високі електроізоляційні властивості і є дешевшими від ацетатних. Ацетатні волокна за еластичністю вдвічі перевершують віскозні й мідно-аміачні, мають низьку стисливість.

Мідно-аміачне волокно виготовляють шляхом видавлювання через фільтри розчину целюлози (деревної або з бавовняного пуху), аміаку й гідроксиду міді. Його промислове виробництво розпочато 1916 р. Порівняно з іншими штучними волокнами мідно-аміачне краще фарбується, а його виробництво є менш шкідливим. Випускають його у вигляді ниток (під назвами *купрез*, *берберг*) і штапельного волокна (*купрам*). Характеризується хімічною стійкістю, високою теплопровідністю, низькою стійкістю до дії мікроорганізмів і низькою світлостійкістю. Це волокно не плавиться, а відразу згоряє. Робочий інтервал температур – 40...120 °С.

До штучних волокон належать і *неорганічні волокна*: зі сполук кремнію (скловолокно, базальтове, азбестове та інші волокна), кераміки, металів, їх сплавів і солей.

*Скляне волокно* одержують із розплавленого скла або розігрітого штабика витягуванням через фільтри, дуттьовим способом – роздмухуванням струменя скла повітрям або паром. Скловолокно може бути безперервним (завдовжки близько 20 км) і штапельним (5...50 см).

Для одержання скловолокна використовують здебільшого безлугове скло. Найбільш міцним є скляне волокно з безлугового алюмоборосилікатного скла, а високу температуру плавлення мають кварцове (100 %  $\text{Si}_2$ ), кремнеземне (96...98 %  $\text{SiO}_2$ ) і каолінове (50 %  $\text{Si}_2$ , 50 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Питомий об'ємний опір змінюється від  $4 \cdot 10^{12}$  для натрієво-кальцієво-силікатного скловолокна до  $3 \cdot 10^{17}$  кварцового й кремнеземного волокон.

Скляне волокно й вироби з нього застосовують як армуючий матеріал для виготовлення склопластиків і скловолокнистих матеріалів – джгутів, кручених ниток, нетканих стрічок, полотна й тканин (як сполучне використовують епоксидну, поліефірні, фенольну

й епоксидно-фенольну смоли).

Скляні пряжа, стрічки, тканини, шнури й чулки використовують для ізоляції проводки, кабелю й електричних машин; скломіканіти (скловолокно + слюда) – для ізоляції статорних обмоток; скляні тканини – фільтри, освітлювальна апаратура, екрани для кінотеатрів, драпувальні й оббивні матеріали, скляна повсть; вата й мати – теплоізоляція й фільтри, акумуляторні сепаратори; композити на основі скловолокна – конструкційні матеріали, ізоляція труб; металізоване скловолокно – напівпровідні й провідні матеріали.

*Керамічне волокно* – тонкі нитки (завтовшки 3...20 мкм) з розплавів мінералів або окисів та їх сумішей. Їх одержують із  $\text{Si}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Zr}_2$ , муліту, каоліну й різних сумішей у вигляді довгих і коротких (штапельне) ниток, з яких може бути виготовлена пряжа й тканини, повсть і вата.

Керамічне волокно й вироби з нього застосовують для виготовлення амортизаційних прокладок, ізоляції температурних швів, звукової ізоляції, фільтрів гарячих газів, жароміцних перегородок, захисного одягу, конвеєрних стрічок, жаростійкого паперу (містить до 10 % целюлози і є стійким до 1500 °С).

*Азбестове* (азбест – від гр. *asbestos* – негасимий) волокно роблять трьох типів – тіпане, чесане й фільтр-волокно. *Тіпане* волокно застосовують для виготовлення ізоляційних матів і теплової ізоляції апаратури. *Чесане* волокно має велику довжину волокон і характеризується високим ступенем розщеплення. Використовується як наповнювач для пластмас. *Фільтр-волокно* являє собою суміш волокон азбесту й сульфатної целюлози. Крім того, на основі азбесту виготовляють папір, картон, *електроніт* (на основі азбесту, каучуку й наповнювача).

Інші види неорганічних волокон – *кварцові, кремнеземні, каолінові й базальтові* – характеризуються високою нагрівостійкістю. З них виготовляють вату, мати, папір, картон, нитки, тканини, повсть, фільтри тощо, які застосовують у виробництві тепло- й електроізоляційних матеріалів, теплостійких деталей і т.д.

*Синтетичними* називають волокна, які виробляють із високомолекулярних сполук, одержаних шляхом синтезу з найпростіших молекул у вигляді філаментної нитки, штапельного волокна або моноволокна. Розрізняють такі волокна: поліамідні – капрон, найлон, анід; поліефірні – лавсан, терилен; із полімеру й сополімерів акрилонітрилу – орлон, нітрон, акрилан, віньйон, верел та ін.; із сополімерів вініліденціаніду й вінілацетату – дарван; із полімерів і сополімерів вінілхлориду – ровіль, хлорин, саран та ін.; із полівінілового спирту – вінілон, куралон, мьюмен та ін.; із полістиролу

– стирофлекс, шалон; із поліетилену – політен, рефон; із поліпропілену – пролен, моплен; із фторвмісних полімерів – тефлон, поліфен, фторлон тощо.

Синтетичні волокна характеризуються великою розривною довжиною й еластичністю, високою стійкістю до циклічних навантажень і відсутністю усадки.

За деякими властивостями (модулем пружності, нагрівостійкістю, еластичністю, вологостійкістю й механічною міцністю) синтетичні волокна перевершують природні й штучні. Їх застосовують для ізоляції обмотувальних проводів і виготовлення тонкошарового паперу, локотканин і шаруватих пластиків, що використовуються для ізолювання кабелю, обмоток електричних машин і трансформаторів.

За зростанням складності виготовлення й структурою всі текстильні вироби можна розташувати в такій послідовності: повсть, пряжа, нитки, шнури, мотузки, канати, тканини.

*Повсть* одержують ущільненням вати з волокон вовни, іноді з домішкою целюлозного або капронового волокна. Завдяки низькій об'ємній вазі й високим тепло- й звукоізолювальним властивостям повсть застосовується як амортизаційний, тепло- й звукоізолювальний матеріал. Крім того, з неї виготовляють фільтри.

*Пряжа* – скручені короткі волокна, *нитки* – скручені між собою безперервні довгі волокна. Бавовняна пряжа за системою прядіння може бути кардною, гребінною й апаратною.

*Кардне прядіння* застосовується для виробництва середньої за товщиною й міцністю пряжі з нерівномірних по довжині волокон. За цією системою виготовляють бязь і міткаль, що використовуються у виробництві клейонки, дерматину, ситцю, мусліну.

*Гребінна пряжа* виробляється з довгих волокон. Є більш тонкою й гладкою, ніж кардна, з більшою питомою міцністю. З гребінної пряжі виробляють полотно, призначене для обклеювання фанерних деталей і обшивання літаків, виготовлення вантажних парашутів та оболонки аеростатів, а також локотканини. У прядінні вовни ця пряжа має назву камвольної.

*Апаратну* пряжу одержують прядінням коротких волокон, волокнистих відходів та їх сумішей. Це товста, пухната пряжа, яку застосовують для виготовлення тканин з начосом (байки, бумазеї й т.д.).

Пряжу використовують також для виготовлення кручених виробів – ниток, шпагату, шнурів, мотузок і канатів.

*Нитки* – кручена пряжа з можливою спеціальною обробкою – *апретуванням*: просоченням або нанесенням апретів (крохмалю,

клею, смоли) для надання твердості, вогнестійкості й т.д.

*Шпагат* – товста нитка, виготовлена скручуванням двох ниток конопляної пряжі (іноді з додаванням лляної) і піддана апретуванню й поліруванню.

*Шнур* – кручений виріб діаметром 1...3,6 мм, отриманий скручуванням кількох ниток крученої пряжі в напрямку, протилежному напрямку скручування ниток пряжі.

*Мотузки* – три- або чотирирядні кручені вироби діаметром 3...19 мм із прядива, лляної або бавовняної пряжі.

*Канати* – кручені, некручені й плетені вироби діаметром до 65 мм, виготовлені з конопель і сизалю, манільського прядива (волокна із тропічної рослини абака) або бавовняної пряжі. Розрізняють канати правого та лівого скручення, непросмолені й просочені гарячою смолою. Протягом останніх років для виготовлення канатів використовують синтетичні волокна (капрон, терилен та ін.). Канати застосовують для буксирування планерів, мішеней, плавучих якорів гідролітаків і т.д.

*Тканина* – виріб, виготовлений на ткацькому верстаті переплетенням поздовжніх (основа) і поперечних (уток) ниток. Товщина виробу становить 0,1...5 мм, ширина – до 1,5 м (іноді до 12 м). Тканини класифікують так: за видом сировини – вовняні, лляні й т.д.); за однорідністю ниток – однорідні (із ниток однієї природи), змішані (із суміші різних волокон), неоднорідні (природа основи й утку різна); за видом обробки – вибілені, гладкофарбовані й набивні; за призначенням – побутові й технічні.

Основні технічні характеристики тканини: тип волокон; вид переплетення; спосіб обробки; габарити (товщина, ширина, маса квадратного метра); щільність тканини по основі й утку; границя міцності при розтяганні й відносне подовження при розриві; об'ємна вага; пористість.

*Переплетення* – порядок послідовного перекриття на лицьовому боці тканини ниток основи нитками утку. Розрізняють полотняне (гарнітурне), саржеве (кіперне) і сатинове (атласне) переплетення.

Для *полотняного* переплетення характерним є перекриття ниток під кутом 90° при однаковій щільності по основі й утку. Цим способом виготовляють найбільш використовувані тканини: міткаль, марлю, бязь, перкаль, батист, парусину й т.д. Тканина полотняного переплетення має велику механічну міцність.

У *саржевому* переплетенні перекриття ниток ідуть у вигляді похилих вузьких смужок при однаковій щільності по основі й утку під кутом 45°, унаслідок чого на тканині утворюються діагональні рубчики.

До тканин саржевого переплетення належать саржа, кашемір, бумазея та ін.

*При сатиновому* переплетенні утворюється найменша кількість перекриттів ниток на одиницю поверхні тканини й забезпечується найбільша гладкість поверхні й м'якість тканини. До тканин такого переплетення належать атлас, сатин та ін.

Виготовлені тканини використовуються як у необробленому (тканину називають *суровою*), так і в обробленому вигляді. Найпоширеніші процеси обробки тканин: видалення пуху обпалюванням або стрижкою; варіння; біління; фарбування; начісування; просочення (водотривке, протигнільне, вогнезахисне тощо); розгладжування й т.д.

Розрізняють легкі (до 100 г/м<sup>2</sup>), середньої важкості (до 500 г/м<sup>2</sup>) і важкі (понад 500 г/м<sup>2</sup>) тканини. Щільність їх по основі й утку характеризується кількістю ниток відповідного напрямку на довжині 100 мм. За відносною щільністю (за ступенем заповнення поверхні нитками основи й утку у відсотках) розрізняють рідкі (нижче 65 %), середньої щільності (65...85 %) і щільні (85 ... 100 %) тканини.

Границя міцності при розтяганні тканин становить 10...1200 МПа залежно від виду тканини, а подовження при розриві – 2...40 %.

В електрорадіотехнічних виробках авіаційно-космічної техніки використовується велика кількість різних текстильних матеріалів, умови експлуатації яких є різними й залежать від місця застосування – усередині конструкції чи поза нею.

Матеріали всередині конструкції захищені від руйнівної дії сонячного випромінювання й складових атмосфери, тому вимоги щодо їхньої атмосферо- й світлостійкості можуть не ставитися. Але оскільки на елементи конструкції виробу можливий вплив як низьких (на великих висотах до -60 °С), так і високих (до +1200 °С у зоні камери згоряння й вихлопу двигунів) температур, а самі двигуни є джерелами значного шуму, то ці матеріали повинні мати підвищені тепло- й звукоізолювальні властивості.

Як тепло- й звукоізолювальні матеріали найчастіше застосовуються пухкі матеріали з волокон бавовни, вовни, капрону, скла й азбесту, тому що порівняно з губчастою гумовою пробкою й пінопластами вони мають меншу масу, більш високу теплостійкість, здатні повторювати складні форми ізолювальних поверхонь.

За методом виготовлення розрізняють повстяні, стьобані й крихкопроклеєні матеріали. *Повстяні* матеріали виготовляють із овечої або оленячої вовни й застосовують в ізоляції підлоги кабін, трубопроводів і т.д.



*Стьобані* матеріали мають пухкий шар органічного волокна розміром 110x350 мм, простьобаний з одного або обох боків разом з марлею або склотканиною. Як волокно використовується оленяча вовна, бавовна, відходи капрону, скловолокно тощо. Стьобані мати застосовуються для ізоляції трубопроводів, обшивання крил і т.д.

*Крихкопроклесні* матеріали мають пухкий шар короткого скловолокна, просоченого фенольно-формальдегідною або кремнійорганічною смолою.

Текстильні матеріали, призначені для роботи поза конструкцією літального апарата, виготовляють із атмосферостійких природних волокон рослинного походження (бавовни й льону) з водотривким і протигнільним просоченням та лакофарбовим покриттям.

В електрорадіотехніці текстильні матеріали використовуються безпосередньо для виготовлення виробів або як силовий каркас у композиційних, прогумлених і просочених матеріалах.

Більшість проводів, шнурів і кабелів мають електроізолювальні захисні покриття (обмотки й обплетення) з бавовняного, шовкового й хімічного волокна в просоченому або непросоченому вигляді.

Тканини й стрічки широко застосовуються як верхній захисний шар ізоляції котушок електричних машин, трансформаторів та інших виробів.

Просочені тканини використовують у вигляді лакотканин, липких електроізоляційних стрічок, бакелітованих тканин (текстолітів), лакованих трубок.

Розрізняють світлі (просочені світлими масляними лаками) і темні (просочені масляно-бітумними лаками) лакотканини. Липкі ізоляційні стрічки являють собою бавовняну тканину, просочену гумою або бітумною масою. Лаковані трубки – бавовняні або шовкові чулки, просочені лаками.

#### **4.3.4. Неорганічні діелектрики**

##### *Керамічні матеріали*

Назва *кераміка* походить від грецького слова “керамос” – глина, тому що її виготовляли на основі гончарної глини. Виготовлення кераміки – одне з найдавніших виробництв, якому не менше 12–13 тисяч років. Протягом довгого часу керамічні матеріали виготовляли тільки на основі природних глин та їх сумішей з мінеральними домішками (зараз – група *кераміки загального призначення*). Пізніше в зв'язку з розвитком техніки було створено нові види кераміки на основі окисів і безкисневих сполук металів (група *спеціальної*

*технічної кераміки).*

*Кераміка* – неорганічний штучний матеріал, який одержують спіканням глиновмісних матеріалів або окисів і безкисневих сполук металів, попередньо відформованих у виріб.

Будь-який керамічний матеріал – це багатофазна система, що складається із кристалічної, склоподібної й газової фаз. *Кристалічна фаза*, що є основою кераміки, являє собою різні хімічні сполуки або тверді розчини й визначає фізико-механічні властивості кераміки.

*Склоподібна фаза* (1...40 % від об'єму) має вигляд прошарків скла, що зв'язують кристалічну фазу. Зі збільшенням її об'ємної частки механічні властивості кераміки знижуються, але підвищується технологічність переробки кераміки у виробі.

*Газова фаза* в складі кераміки – це гази в порах, поява яких спричиняється неповним видаленням повітря з керамічної маси перед її відпалюванням і газовиділенням у процесі відпалювання. Газова фаза є небажаною, тому що вона погіршує механічні й електричні властивості кераміки. Усі види кераміки – більш-менш пористі матеріали. Якщо пори не виходять на поверхню (закрита пористість), то матеріал відносять до щільної кераміки (об'єм пор 2...6 %), якщо виходять – до пористої (об'єм пор 15...25 %). Тому для характеристики густини кераміки використовують термін «середня густина».

Середня густина керамічних матеріалів змінюється в межах від 2300...2800 (на основі силікатів) до 9000...10000 кг/м<sup>3</sup> (на основі окисів важких металів). Пружність кераміки залежить від пористості, фазової будови, виду кристалічних решіток і становить 40...370 ГПа, границя міцності при стисненні – 20...10000 МПа.

Більшість керамічних матеріалів стійкі до дії води й розчинів кислот. При нагріванні на повітрі вони не окиснюються аж до температури плавлення.

Процес виготовлення деталей із кераміки складається з трьох основних етапів: приготування керамічної маси; формування деталей; випалювання. Крім зазначених етапів залежно від вимог керамічні деталі можуть піддаватися механічній обробці, глазуруванню й нанесенню металевих і неметалевих покриттів.

Приготування керамічної маси полягає в сортуванні й очищенні початкових матеріалів, розмеленні й змішуванні за заданою рецептурою. Як початкові використовуються глинисті матеріали, а також оксиди, карбіди, сульфідні, солі й гідрооксиди металів, ступінь придатності яких визначається їхньою чистотою, дисперсністю, структурними характеристиками й активністю. Властивості кераміки залежать від якості початкових матеріалів.

Сировина для кераміки містить як пластичні (глини, каолін), так і непластичні (польовий шпат, кварц, шамот і т.д.) компоненти. Глини – механічні суміші двох або більше глинистих матеріалів або глинистого матеріалу й порожньої породи (глинозему, тальку, вапняку й т.д.). Непластичні матеріали прискорюють процес сушіння кераміки. До складу керамічної маси для зниження температури спікання часто вводять спеціальні домішки – *плавні*.

Для виготовлення кераміки загального призначення використовують основні й допоміжні компоненти неочищеними, а для виготовлення відповідальних виробів технічної кераміки – хімічні реактиви високої чистоти.

Залежно від способу, яким формують напівфабрикат виробу, керамічну масу готують у вигляді рідкої водної суспензії – *шлікера*, порошку або пластичного тіста.

Спочатку проводять глибоке розмелення компонентів на бігунах, потім матеріал пропускають через металеві сита й магнітний сепаратор (очищення від магнітних домішок). Наступна операція – приготування шихти, що полягає в підборі необхідного співвідношення й зважуванні компонентів для одержання кераміки заданого складу.

Після приготування шихти виконують вторинне (тонке) розмелення в кульових млинах, що поєднується зазвичай зі змішуванням її компонентів. Існують сухий і мокрий (з додаванням води в млин) способи змішування. Сухе змішування є більш практичним, ніж мокре, оскільки при цьому не потребуються додаткові операції зневоднювання й сушіння готової шихти. Однак мокре змішування є більш ефективним, тому що зерна мають менший діаметр, а інтервал їх розподілу є більш вузьким.

Після змішування, зневоднювання й сушіння (для мокрого змішування) керамічну масу знову піддають магнітній сепарації й пропускають через сито. Дуже часто після перемішування керамічну масу попередньо випалюють, після чого її знову подрібнюють і розсіюють по фракціях. Така технологія сприяє зменшенню усадки й деформації заготовки в процесі її основного випалювання.

Для кращого заповнення форм керамічну масу гранулюють. *Гранулювання* – це операція надання речовині (у вигляді порошку, кусків або рідини) форми гранул (зерен) із приблизно однаковими розмірами. Існує кілька способів гранулювання, але найпоширеніші – пресування й сушіння.

При *пресуванні* в порошок початкових компонентів вводять зв'язуюче (крохмаль, полівініловий спирт), а потім суміш пресують у формі. Гранулювання *розпилюваним сушінням* полягає в розпиленні шлікера форсункою у верхній частині вежі, що гранулює. Краплі, що

утворюються, під час падіння висихають і перетворюються на гранули.

Перед формуванням у керамічну масу додають зв'язувальні речовини, які поділяються на мастила й зв'язуючі (пластифікатори). *Мастила* зменшують тертя між частинками матеріалів у процесі пресування й забезпечують швидкість і цілісність при витягуванні виробу з форм, а *зв'язуючі* збільшують густину й сили зчеплення в керамічній масі, зменшують тиск пресування й підвищують рухливість частинок. Як зв'язуюче використовують полівініловий спирт, парафін, віск, воду й т.д.

Застосовуються такі методи формування напівфабрикату виробу: холодне й гаряче пресування; видавлювання через мундштук; ізостатичне пресування; лиття в гіпсові форми; гаряче лиття; формування на гончарному колі.

Вибір способу формування напівфабрикату залежить від особливостей керамічної маси, форми й розмірів виробу, необхідної точності виготовлення й величини партії. Якщо керамічна маса містить пластичні компоненти, то формування можливе будь-яким способом, а у випадку їх відсутності або малої кількості застосовують гарячі методи формування. Великогабаритні вироби виготовляють литтям у форми або на гончарному колі. Останнім методом виготовляють одиничні (дослідні) зразки. Деталі подовженої форми оформляють екструзією через мундштук.

Розрізняють *сухе* (вміст вологи 5...12 % від маси), *напівсухе* (до 15 %) і *мокре холодне пресування*, кожне з них може бути одно- й двостороннім. При двосторонньому пресуванні зусилля на заготовку прикладається з двох боків, що забезпечує одержання виробів з великою густиною, рівномірною по об'єму виробу.

*Гаряче пресування* виконують без введення пластифікаторів. Порошок або попередньо спресовану заготовку поміщають у прес-форму й установлюють у піч, розміщену на пресі. Потім із заданою швидкістю нагрівають форму до необхідної температури й після короткочасної витримки прикладають на певний час необхідний тиск.

Гаряче пресування – один із способів виготовлення однорідних керамічних матеріалів з високою твердістю, густиною й малою пористістю. Проблема цього техпроцесу – виробництво якісних прес-форм, які б не реагували при підвищених температурах з матеріалом заготовки й характеризувалися високою механічною міцністю. На цей час прес-форми виготовляють із кераміки, карбїду кремнію й жароміцних сплавів нікелю.

*Ізостатичне пресування* ґрунтується на всебічному обтисненні рідиною або стисненим газом заготовки або засипаного в еластичну

форму прес-порошку. Ізостатичне пресування в гумових формах шляхом прикладання гідростатичного тиску рідини називають *гідростатичним*. Методом ізостатичного пресування одержують щільні й однорідні заготовки.

Існують й інші способи пресування: штампування на ударних пресах, вибухове й вібраційне пресування й т.д.

*Процес протягання (видавлювання) через мундштук* подібний до процесу лиття під тиском. У мундштуковому пресі керамічна маса, що містить 20...46 % вологи з домішками декстрину й масла, видавлюється поршнем через мундштук, установлений в отворі робочої камери. Залежно від форми мундштукового отвору можна одержувати напівфабрикати різного профілю, у тому числі й трубчасті. Так, протяганням через мундштук виготовляють стрижні діаметром 0,5...200 мм і труби діаметром 2,5...300 мм.

*Лиття в гіпсові форми* застосовують для формування виробів великих розмірів (наприклад, антенних обтічників) і виробів, що мають внутрішні порожнини. Рідку керамічну масу (шлікер) наливають у гіпсові форми з конфігурацією заданого виробу. Стінки форми всмоктують вологу зі шлікера, і на них осаджується щільний шар керамічної маси необхідної товщини. Потім зливають залишки шлікера, виріб сушать у гіпсовій формі, витягають із неї й піддають сушінню й випалюванню. Це так званий *зливальний спосіб лиття*. При іншому способі – *наливному* – керамічною масою заповнюють усю порожнину форми, а за умов необхідності оформлення внутрішніх порожнин заготовки у форму вставляють пористе осердя.

*Гаряче лиття* використовують переважно для виробництва з непластичних матеріалів при температурі 70...80 °С виробів складної конфігурації з точними розмірами. Шлікер складається з керамічного порошку, термопластичного зв'язуючого (10...40 %) і поверхнево-активних речовин (3...6 %). Зв'язуюче (парафіни, пеки, полівініловий спирт і т.д.) утворює на поверхні частинок порошку тонкі плівки, що відокремлюють частинки одна від одної й забезпечують їх взаємну рухливість. Поверхнево-активні речовини (наприклад віск), адсорбуючись на поверхні частинок, зменшують їхню вільну енергію.

Основні методи виготовлення заготовок гарячим литтям: заморожування, лиття в кокіль (у металеву форму), зливальне, відцентрове, безперервне лиття й лиття під тиском.

*При заморожуванні* металеву форму, що має температуру, нижчу від температури твердіння шлікера, занурюють у його розплав. Унаслідок охолодження на поверхні форми нарощується (наморожується) шар шлікера, що твердне. Коли шар набирає певної товщини, форму з нарощеною заготовкою витягають зі шлікера й

охладжують. Таким чином, форма й розміри заготовки залежать від часу витримки й температур форми й шлікера.

Виготовлення заготовок *зливальним литтям* відрізняється від методу заморожування тим, що при заморожуванні одержують вилівок з точною внутрішньою конфігурацією, а при зливальному литті – із точною зовнішньою.

При *безперервному литті* в формі створюється градієнт температури: рідкий шлікер безупинно подається з боку більш гарячої її частини, а оформлена заготовка також безупинно відводиться з іншої, більш холодної частини. Наприклад, щоб одержати заготовку у вигляді довгого циліндричного стрижня, формувальну трубку опускають у розплавлену керамічну масу, знизу під дією стисненого повітря в трубку подається рідкий шлікер, який переміщується вгору по трубці, твердіє в її холодній частині, зберігаючи надану трубкою форму.

*Лиття під тиском* виконують на спеціальних напівавтоматичних машинах шляхом заповнення прес-форми розплавленим шлікером під дією тиску стисненого повітря (0,1...1 МПа) та охолодження його у формі до повного затвердіння. Спосіб є високопродуктивним і забезпечує точність розмірів за сьомим–дев'ятим класами. Перевагою лиття під тиском є можливість одержувати міцні вироби складної форми з однорідною щільністю по їхньому об'єму.

Керамічні маси при оформленні виробів зазвичай містять деяку кількість надлишкової вологи (до 18 %), що видаляється в процесі сушіння напівфабрикатів. Мета *сушіння* напівфабрикатів – досягнення залишкової вологості 0,2...2 %, при якій заготовку можна легко різати інструментом і глазурувати (наносити склоподібні покриття).

Заготовки піддають природному сушінню, а також сушінню в сушильних шафах при температурі 60...70 °С. Розрізняють такі види штучного сушіння: конвективний, радіаційний, радіаційно-конвективний, а також струмами промислової й високої частоти. Сушіння приводить до усадки виробу (від декількох до десяти відсотків залежно від виду матеріалу та його вологості).

Невипалені напівфабрикати обробляють на механічному устаткуванні із застосуванням твердосплавного інструменту з попереднім просоченням їх у парафіні або бензині при температурі 80...100 °С. Випалені заготовки піддають шліфуванню, ультразвуковому свердлінню й розрізанню алмазними пилками або вольфрамовим дротом разом з абразивною суспензією на спеціальних верстатах.

*Випалювання* виробів – основний і здебільшого завершальний

процес виробництва кераміки. Головна його мета – одержання монолітного полікристалічного керамічного матеріалу. Остаточна придатність виробу визначається параметрами випалу: температурою, тривалістю випалювання, характером газового середовища в печі (окисне, відновлювальне, нейтральне).

Напівфабрикати виробів випалюють у періодично діючих камерних печах (горнах) або в тунельних конвеєрних печах безперервної дії. Періодичні печі працюють на електричному або полуменевому обігріві з використанням рідкого палива.

Сучасні тунельні печі опалюються генераторним газом (одержують газифікацією палив), нафтою або мають електричний обігрів. Вироби, установлені на підкладках з вогнетривкого матеріалу, переміщуються на конвеєрі через піч і попадають поступово в зони все більш високих температур. Пройшовши через зону найвищої температури (зону спікання), вироби в міру переміщення до виходу з печі попадають у зони все більш низьких температур. Весь процес випалювання складається із двох етапів – видалення технологічного зв'язуючого й спікання. Перший етап відбувається при температурах плавлення й випаровування зв'язуючого (800...1000 °С) і завершується при температурі початку спікання частинок, другий – від початку й до моменту повного завершення процесу спікання (1000...1750 °С).

*Глазурування* проводять для захисту поверхні керамічної деталі від забруднення, надання гарного зовнішнього вигляду й т.д. Глазурі одержують із речовин, близьких до керамічної маси, з додаванням скла, наносять їх шляхом занурення або обливання.

Для забезпечення в електричних колах електричних контактів і з'єднань деталей проводять *металізацію* кераміки. Металеві шари наносять шляхом впікання, вакуумного розпилення, ультразвукового лудіння, а також електролізом.

Назва кераміки визначається назвою сировини – шамотна, каолінова, глиноземна й т.д.

За призначенням кераміка може бути будівельною, побутовою й технічною, технічна, у свою чергу, – конструкційною, електротехнічною, спеціальною. Така класифікація є якоюсь мірою умовною, оскільки багато видів конструкційної й спеціальної кераміки використовуються в електрорадіотехніці.

Існує поділ кераміки на *грубу* (здебільшого будівельна) і *тонку*, до якої належить спеціальна, конструкційна й електротехнічна. За ступенем ущільнення вироби з тонкої кераміки можуть бути спеченими, твердими, дуже твердими, частково спеченими, пористими, малотвердими.

В електрорадіотехніці застосовуються такі види конструкційної й спеціальної кераміки: вогнетривка, вакуумна, кислототривка, окисна, термоізоляційна й ін.

*Вогнетривка* кераміка використовується в контрольно-вимірювальних приладах пристроїв, що працюють при температурах вище 1000 °С.

*Вакуумна* кераміка характеризується великою густиною, її можна спаювати з металами й сплавами, для чого мають бути узгоджені коефіцієнти температурного розширення кераміки й металів.

*Кислототривка* кераміка має високу хімічну стійкість до дії хімічних реагентів і застосовується для виготовлення апаратури, що працює в середовищі кислот, лугів і солей.

*Окисну* кераміку одержують спіканням порошків окисів металів. Використовується для виготовлення ізоляторів, піротехнічних трубок і т.д.

*Термоізоляційна* кераміка характеризується штучно створеною підвищеною пористістю, низьким коефіцієнтом теплопровідності й застосовується для термоізоляції виробів.

За призначенням види електрорадіоізоляційної кераміки можна поділити на три основні групи: установлювальна, високовольтна й конденсаторна, а за частотними властивостями – на низько- й високочастотну.

*Установлювальна* кераміка призначена для виготовлення встановлювальних деталей: ізоляторів ліній передач, плат, панелей, каркасів котушок і т.д.

До встановлювальної кераміки належать електрофарфор, радіофарфор, корундомулітова й стеатитова кераміка, ультрафарфор, алюмініоксид тощо.

*Електрофарфор* складається з каоліну (близько 30 %), вогнетривкої глини (20 %), кварцового піску (25 %) і польового шпату (близько 25 %). Температура випалювання електрофарфору становить 1320...1360 °С,  $tg\delta = 200 \cdot 10^{-4}$ ,  $E_{np} = 25$  МВ/м. З нього виготовляють лінійні, штирові, опорні й прохідні ізолятори, ролики, вимикачі, розетки й каркаси реостатів.

*Радіофарфор* – високочастотний мулітокремнеземистий матеріал, створений 1938 р. Від електрофарфору відрізняється зниженими діелектричними втратами на радіочастотах. Його хімічний склад – 30 %  $Al_2O_3$ , 58 %  $Si_2$ , 8 % Ва, 2 % Са, інше – окиси інших елементів. Тангенс втрат  $tg\delta = (35...50) \cdot 10^{-4}$ ,  $E_{np} = 18...20$  МВ/м, частотний діапазон – до 5 МГц. Застосовується для виготовлення встановлювальних деталей, основ недротяних резисторів і різних ізоляторів.



*Ультрафарфор* – керамічний високочастотний матеріал з підвищеним вмістом окису алюмінію. Його хімічний склад – 78...95 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2...15 %  $\text{SiO}_2$ , 3 %  $\text{BaO}$ . Порівняно з електрофарфором має більшу міцність, вищу термостійкість, хімічну стійкість. Тангенс втрат  $\text{tg}\delta = (1...12) \cdot 10^{-4}$ ,  $E_{np} = 23...30$  МВ/м. З ультрафарфору виготовляють високовольтні ізолятори, різні встановлювальні деталі, конденсатори, мікроплати тощо.

*Корундомулітову* кераміку одержують шляхом розкладання суміші каолініту  $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$  і глинозему, підібраних відповідним чином у процесі термічної обробки. Для зниження температури спікання додають окиси барію, стронцію й кальцію.

*Корундова* кераміка із вмістом глинозему 95...99 % має назву алюмін оксиду. Має низькі діелектричні втрати в діапазоні радіочастот, високу нагрівостійкість (близько 1600 °С), а також велику механічну міцність й високу теплопровідність (у 10–20 разів вищу, ніж фарфору). Кераміка з алюмін оксиду використовується як вакуумно-щільні ізолятори в корпусах напівпровідникових приладів і як підкладки мікросхем. З неї також виготовляють внутрішньолампові ізолятори з пористою структурою.

*Глиноземну* кераміку виготовляють на основі оксиду алюмінію  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Цей вид кераміки має найбільшу механічну міцність, твердість, високі хімічну стійкість, теплопровідність та електроізоляційні властивості ( $\varepsilon = 7...9,8$ ;  $\text{tg}\delta = (1...18) \cdot 10^{-4}$ ;  $\rho = 10^{15}...10^{17}$  Ом·м;  $E_{np} = 20...45$  МВ/м).

*Стеатитову* кераміку одержують на основі тальку ( $3\text{MgO}_4 \cdot \text{Si}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Характеризується малою абразивністю й незначною усадкою (1,0...1,5 %). З неї виготовляють дрібні деталі високого класу точності: високочастотні ізолятори, опорні плати, що ізолюють кільця, деталі корпусів напівпровідникових приладів і т.д.

Основні вимоги, що ставляться до конденсаторної кераміки: високі значення діелектричної проникності для зменшення габаритів і маси конденсаторів, а також мале значення температурного коефіцієнта діелектричної проникності  $\alpha_\varepsilon$ .

Існує два види *конденсаторної кераміки*: з підвищеною діелектричною проникністю ( $\varepsilon = 10...230$ ) – кераміка на основі рутилу ( $\text{Ti}_2$ ); з високою діелектричною проникністю ( $\varepsilon > 900$ ) – *сегнетокераміка* (див. підрозд. 2.1). На основі конденсаторної кераміки виготовляють низько- й високочастотні конденсатори низької й високої напруги.

*Електрорадіокераміку* залежно від призначення виготовляють трьох типів – А, Б, В, об'єднаних десятьма класами (I–X), кожний з яких за величиною  $\varepsilon$  й значенням температурного коефіцієнта

діелектричної проникності  $\alpha_\varepsilon$  поділяється на групи а, б, в, г, д.

До типу А належать високочастотна конденсаторна кераміка з  $\varepsilon = 14 \dots 250$  і низьким значенням тангенса кута діелектричних втрат ( $\operatorname{tg} \delta \leq 6 \cdot 10^{-4}$ ). За величиною температурного коефіцієнта діелектричної проникності кераміку типу А поділяють на три класи:

1. Клас I – *нестабільна* кераміка з  $\alpha_\varepsilon = (-3300 \dots -1500) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , призначена для виготовлення високочастотних конденсаторів, до яких не ставляться вимоги щодо стабільності ємності. Це *стронцієва* (на основі титанату стронцію  $\text{SrTi}_3$ ) і *перовськітова* (на основі титанату кальцію  $\text{CaTi}_3$ ) кераміка.

2. Клас II – *термокомпенсувальна* кераміка з  $\alpha_\varepsilon = (-750 \dots -150) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , призначена для виготовлення контурних, розділових і термокомпенсувальних (компенсують частоту контуру) конденсаторів. Це кераміка на основі рутилу з невеликою домішкою оксиду цирконію й магнію та на основі композиції  $\text{CaTi}_3\text{-LaAl}_2\text{O}_3$ .

3. Клас III – *термостабільна високочастотна* кераміка з  $\alpha_\varepsilon = (-75 \dots +33) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , призначена для виготовлення термостабільних конденсаторів. Це *станатна* (на основі станату  $\text{CaZr}_3$ , титанату  $\text{CaTi}_3$  і цирконату  $\text{CaZr}_3$  кальцію) і *лантанова* (на основі  $\text{LaAl}_2\text{O}_3$  і  $\text{CaTi}_3$ ) кераміка.

До типу Б належить низькочастотна конденсаторна кераміка з  $\varepsilon = 900 \dots 8000$  і  $\operatorname{tg} \delta = 2 \cdot 10^{-3} \dots 5 \cdot 10^{-2}$ .

Кераміка типу Б – матеріали IV і V класів. До IV класу належить СВТ-кераміка на основі титанатів стронцію й вісмуту, що використовується для виготовлення низькочастотних ( $f \leq 10$  кГц) і однополярних відеоімпульсних конденсаторів.

Кераміка V класу – матеріали на основі твердих розчинів титанатів, цирконатів і ніобатів барію, вісмуту, свинцю, стронцію й кальцію. Ці матеріали застосовуються для виготовлення розділових і блокувальних конденсаторів.

До типу В належить високо- й низькочастотна встановлювальна кераміка, що використовується для виготовлення різних установлювальних деталей електрорадіоапаратури, яка працює на високих або низьких частотах і разом з тим витримує механічне навантаження.

Високочастотна встановлювальна кераміка типу В характеризується низьким  $\operatorname{tg} \delta$ , малою залежністю від температури й частоти. Це кераміка трьох класів – VI, VII і VIII. До VI класу належить *форстеритова* (містить кристали форстериту  $2\text{Mg} \cdot \text{Si}_2$ ) і *шпінелево-форстеритова* (містить кристали шпінелі  $\text{Mg} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  і форстериту) кераміка. Характеризується досить малим значенням

$tg\delta = 10^{-4} \dots 2 \cdot 10^{-4}$  і використовується для одержання вакуумно-щільних узгоджених металокерамічних сплавів у радіолампах і напівпровідникових приладах, а також для виготовлення конденсаторів малої ємності.

До VII класу належить *стеатитова* кераміка, а до VIII – *глиноземна* (фарфор, ультрафарфор, корундомулітова кераміка та ін.)

*Низькочастотна встановлювальна кераміка* типу В – матеріали класів IX і X. Має низькі електричні й механічні властивості. До IX класу належать стеатит з підвищеним вмістом глинистих речовин і кераміка на основі ВаО, а до X класу – радіофарфор. Цей тип установлювальної кераміки застосовується для виготовлення різних ізоляторів і встановлювальних деталей.

За величиною допустимих робочих температур електрорадіокераміку підрозділяють на чотири категорії: перша –  $t = -60 \dots 85$  °С; друга –  $t = -60 \dots 125$  °С; третя –  $t = -60 \dots 155$  °С; четверта –  $t = -60 \dots 300$  °С.

Крім цих видів кераміки в електрорадіотехніці використовуються металокераміка (спечені композиції метал – кераміка), керамічні фарби й покриття. *Керамічні фарби* – забарвлені сполуки силікатів, алюмінатів та іншого, що застосовуються для декорування керамічних виробів, нанесення клейма й умовних знаків. Розрізняють *підглазурні* (протистоять розчиненню матеріалів під дією глазури) і *надглазурні* (наносяться на глазури). *Керамічні покриття* – тонкі керамічні плівки, що наносять на поверхню виробу для підвищення його хімічної, термічної й механічної стійкості, а також для теплової ізоляції й захисту від корозії. З *металокераміки* виготовляють розривні контакти, металокерамічні магніти тощо.

### *Склад, властивості й класифікація скла*

*Скло* – неорганічний штучний аморфний матеріал, який отримують шляхом швидкого охолодження розплаву складних систем різних оксидів. Швидке охолодження скломаси необхідне для того, щоб запобігти процесу кристалізації. Функції оксидів у складі скломаси різні. Одні з них (Si, B, Al та ін.) є склоутворювачами, інші (Na, K, Li, Mg, Be, Fe, Pb, Ti, Cd та ін.) вводяться з технологічних міркувань або для надання скла спеціальних властивостей. На цей час розроблено й досліджено близько 75000 видів скла різного складу.

Крім штучного існує й природне вулканічне скло – склоподібна вивержена гірська порода (червоного, чорного й сірого кольорів) вулканічного походження. Залежно від складу (вмісту води)

розрізняють *обсидан* (до 1 % води) і *перліт* (до 6 %). Вулканічне скло використовується для одержання штучної пемзи, є заміником кварцу, застосовується як абразив, у виробництві дзеркал телескопів та іншої оптичної апаратури.

Скло людина використовує давно. Існує версія, що близько 5000 років тому його випадково одержали (зварили) у багатті фінікійські купці, що перевозили соду ( $\text{NaCO}_3$ ) і вапняк ( $\text{CaCO}_3$ ). При високій температурі карбонат натрію (сода) і карбонат кальцію (вапняк, або крейда) розпадаються, утворюючи оксиди натрію й кальцію, які, сполучаючись із піском ( $\text{Si}_2$ ), утворюють натрієво-кальцієве скло, що становить приблизно 90 % усього виплавлюваного у світі скла.

Скло – це аморфні речовини, які одержують охолодженням високов'язких розплавів різних окисів. Основний різновид аморфного стану – склоподібний, у якому речовина, маючи в'язкі властивості твердих кристалічних тіл, характеризується здатністю плавитися й повертатися в початковий стан після охолодження.

Процес поступового переходу охолодженого розплаву в склоподібний стан називають *склуванням*, а температурний інтервал між температурою склування  $T_c$  і температурою розм'якшення  $T_p$  – *інтервалом склування*. Величина інтервалу склування залежить від хімічного складу скла й становить від десятків до сотень градусів.

Донедавна скло через невпорядкованість структури відносили до матеріалів із суто аморфною (склоподібною) структурою. Порівняно із кристалічним станом склоподібний – менш стійкий і за певних умов може мимовільно перетворюватися на кристалічний. Оскільки цей процес супроводжується виділенням теплової енергії, мимовільний зворотний перехід неможливий.

Тому всередині багатьох видів скла є мікрокристалічні утворення – *кристаліти*, які мають порівняно правильну будову, але в міру наближення до периферії їхня кристалічна структура все більше й більше порушується, і прошарки між ними набувають уже аморфної будови.

Властивості скла визначаються його хімічним складом і структурою, зовнішніми (поверхневими) і внутрішніми дефектами. Густина скла становить 2200...8000 кг/м<sup>3</sup>. Його механічні властивості характеризуються високим опором стиску (500...2000 МПа), низькою границею міцності при розтяганні (30...90 МПа), високим модулем пружності (45...100 ГПа). Твердість скла за шкалою Мооса дорівнює п'яти–семи одиницям, ударна в'язкість є низькою й становить у середньому 1,5...2,5 кДж/м<sup>2</sup>. Скло має низьку теплопровідність ( $0,7...1,25 \cdot 10^3$  Вт/(м·°C)) і невеликий коефіцієнт теплового розширення  $\alpha_l = (5... 150) \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ .

Скло є газо- й водонепроникним, а його хімічна стійкість в агресивних середовищах висока (за винятком плавикової й фосфорної кислот і лугів). Вода взаємодіє зі склом, утворюючи лужні розчини. Стійкість скла до дії вологи оцінюється масою його складових частин, що переходять у розчин з одиниці поверхні скла при тривалому контакті з водою (*гідролітична стійкість*).

Для скла характерні високі електричні й оптичні властивості. Звичайне незабарвлене листове скло пропускає близько 90 %, відбиває близько 8 % і поглинає близько 1 % видимого й частково інфрачервоного світла. Що стосується ультрафіолетових променів, то вони поглинаються майже повністю.

Скло – складна багатокомпонентна система. На цей час до складу скла введено більшу частину елементів Періодичної системи Д. І. Менделєєва. За походженням усі сировинні скляні матеріали підрозділяють на природні й штучні (технічні). Технічні чистіші від природних і багатші на основні речовини.

За своїм призначенням у процесі склоутворення й за положенням у структурі скла всі окиси поділяють на три групи:

1. *Оксиди-склоутворювачі* – окиси, кожний з яких у чистому вигляді здатний сам утворювати скло (наприклад,  $\text{Si}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ge}_2$  та ін.). За їхніми назвами називають й саме скло. За хімічною ознакою (видом оксидів, що вводять) їх поділяють на три групи: для введення кислотних оксидів ( $\text{Si}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Zr}_2$  тощо); лужноземельних металів (Ca, Mg, Ba, Sr тощо); лужних металів ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2$ ). Якщо вміст окисів лужних металів не перевищує 2 %, то скло називають *безлужним*, а якщо більше 2 % – *лужним*.

2. *Оксиди-модифікатори* вводять до складу скла з технологічних міркувань, наприклад для зниження температури варіння (плавлення), підвищення в'язкості й т.д. До таких належать Ca, Ba,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  тощо.

3. *Проміжні оксиди* (наприклад,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ti}_2$ , Pb, Zn) самі собою не утворюють скла, але здатні покращити його властивості. Так, оксид  $\text{B}_2\text{O}_3$  (10...12 %) підвищує теплостійкість,  $\text{Li}_2$  – ударну в'язкість і т.д.

Технологічні домішки, що вводять до складу скла, – це барвники, глушники, окисники, просвітлювачі, знебарвлювачі й прискорювачі варіння.

Для виробництва кольорового скла, емалей і глазурей до складу скла вводять молекулярні й дисперсні *барвники*. Молекулярні барвники, розчиняючись у склі, утворюють іонно-молекулярні сполуки, а дисперсні – містяться в склі у вигляді дрібних колоїдно-дисперсних частинок.

Приглушене (опалове або молочне) скло одержують шляхом

додавання *глушників* – слабозрочливих речовин, що виділяються в склі у вигляді частинок. Змінюючи вміст глушника, можна одержати скло від мутнуватого до зовсім непрозорого.

Для регулювання умов варіння скла в шихту вводять різні технологічні домішки: окисники, відновники, просвітлювачі, знебарвлювачі й прискорювачі варіння.

*Окисники* входять до складу такого скла, для варіння якого необхідні окисні умови. Окисники, розкладаючись при нагріванні, виділяють кисень, що запобігає відновленню барвних оксидів і зберігає колір скла. Навпаки, застосування відновників знижує ступінь окиснення. Як відновники використовуються сполуки Sn, Sb, As, Al і Mg.

До *просвітлювачів* належать речовини, що розкладаються з виділенням газів і сприяють просвітленню скломаси під час варіння.

*Знебарвлювачі* (хімічні й фізичні) усувають небажані кольорові відтінки в склі, обумовлені вмістом у ньому шкідливих домішок закису й оксиду заліза. Хімічні знебарвлювачі внаслідок виділення кисню переводять Fe у менш інтенсивний окисник Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, фізичні – доповнюють своїм кольором синьо-зелений колір оксидів заліза, переводячи його в нейтральний білий.

*Прискорювачі варіння* (0,5...3 %) вводять у шихту для утворення низькоплавких евтектик і зменшення в'язкості розплаву, що полегшує процес варіння й збільшує продуктивність печей.

Сировину для одержання скла за технологічною ознакою можна поділити на такі матеріали: для введення склотвірних оксидів; для введення барвників і глушників; для введення технологічних домішок.

Сировинні матеріали очищають, подрібнюють до оптимального зернового складу, відважують і потім ретельно перемішують для одержання однорідної шихти. Від її однорідності залежить процес варіння і якість скломаси. Для усунення розсіювання й пилоутворення шихту зволожують або проводять брикетування й гранулювання.

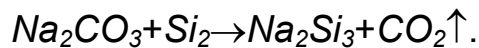
Отриману шихту завантажують у скловарну піч. Для варіння скла застосовують два види печей: горщиківі (періодичної дії) і ванні (безперервної або періодичної дії). *Горщиківі* печі дають можливість варити одночасно скло з різним складом і призначенням. Основна частина горщиківі печі – робоча камера, у якій установлені вогнетривкі посудини (горщики) місткістю 0,1...1 м<sup>3</sup>, де плавиться шихта й скляний бій. Залежно від призначення печі можуть бути одно-, дво-, восьми-, дванадцяти- й шіснадцятигорщиківими.

*Ванні печі безперервної дії* є більш досконалыми й поділяються за продуктивністю на великі (60 ... 300 т скломаси на добу) і малі (3...5 т на добу). Басейні печі постійно заповнені скломасою. На

одному їхньому кінці з готової скломаси безупинно виготовляються вироби, а на іншому – завантажується шихта й бій так, щоб рівень заповнення басейну скломасою увесь час залишався незмінними.

При варінні скла відбуваються складні й різноманітні фізико-хімічні процеси, характер яких визначається складом шихти й температурою варіння. Весь процес варіння складається з таких стадій: силікатоутворення, склоутворення, просвітлення й студка.

Процеси *силікато-* й *склоутворення* відбуваються майже одночасно. При *силікатоутворенні* компоненти шихти вступають між собою в хімічну взаємодію, унаслідок чого карбонати, сульфати та інші речовини перетворюються на силікати. Процес силікатоутворення починається при температурах 400...600 °С і відбувається спочатку з невеликою швидкістю, що збільшується з підвищенням температури й появою рідкої фази. Приклад процесу силікатоутворення – реакція утворення силікату натрію:



Газоподібні продукти реакції перемішують розплав, поліпшуючи однорідність скломаси.

*Склоутворення* супроводжується процесом розчинення твердих залишків шихти в розплаві силікатів і прискорюється внаслідок зниження в'язкості розплаву й збільшення ступеня здрибнювання твердого матеріалу, що розчиняється (піску).

*Просвітлення скломаси* – найбільш відповідальна й тривала стадія варіння скла. У процесі просвітлення відбувається видалення пузирів газу зі скломаси й вирівнювання її складу. У скломасі присутні вуглекислий і сірчистий газ, пари води, азот і кисень. Газові пухирі, піднімаючись до поверхні, механічно перемішують розплав і сприяють його гомогенізації. Просвітлення інтенсифікується внаслідок уведення спеціальних матеріалів (просвітлювачів), що викликають бурхливе газоутворення, перемішування спеціальними мішалками й подачі газів за допомогою сопел у дні ванни печі.

*Студка* – процес охолодження скла до тієї в'язкості, при якій його можна формувати. Охолодження скломаси має бути швидким, оскільки при повільному охолодженні збільшується ймовірність розкльовання (нерівномірної кристалізації) скла, а при швидкому частинки не встигають утворити кристалічні решітки.

На цей час вироби зі скла виготовляють п'ятьма основними методами: видуванням, витягуванням через фільтри, пресуванням, прокатуванням і литтям.

На формувальну здатність скла впливає його в'язкість, яка залежно від температури змінюється від 10 (при температурі варіння)

до  $10^{12}$  Па·с (при температурі склування). Крім того, в'язкість скла визначається його хімічним складом. Одні компоненти скла підвищують його в'язкість, інші – знижують. Від в'язкості скла залежить температура варіння, формування, відпалювання, гартування. Усі ці процеси мають відбуватися при певних значеннях в'язкості. Так, провітлення необхідно виконувати при в'язкості  $10^2 \dots 10^8$  Па·с, а відпалювання – при  $10^{12}$  Па·с. Скломасу, що має відносно невеликий інтервал формування, називають “короткою”, а великий – “довгою”.

На рис. 4.13 зображено температурні криві в'язкості  $\mu$ : 1 – для “довгої” скломаси з інтервалом формування 600 °С; 2 – для “короткої” з інтервалом 300 °С.

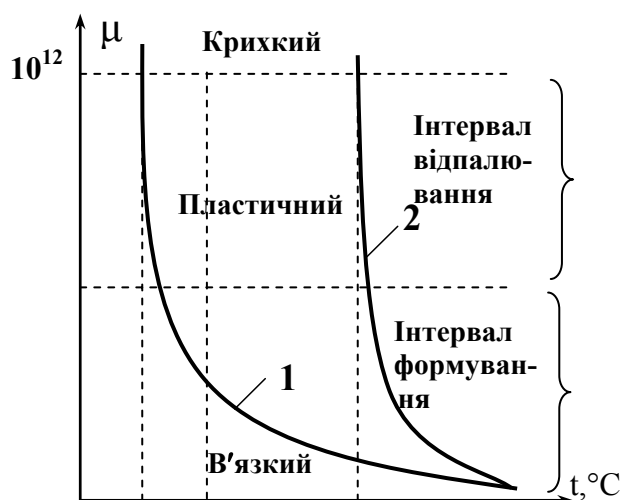


Рис. 4.13. Залежність в'язкості скла від температури

Для одержання виробів зі скла використовують швидкодіючі автоматичні машини, що працюють за принципом видування й пресування у форми або витягування й прокатування.

Так, у машину для видування балонів електронних ламп подається заготовка у вигляді скляної стрічки, а потім стисненим повітрям у ній видувається балон.

Відносно плоскі вироби виготовляють гарячим пресуванням у форму. Заготовку з потрібними розмірами й масою поміщають у форму, установлену під пуансоном преса, і пресують.

Листове скло одержують витягуванням і прокатуванням. Відносно тонке листове скло виготовляють, витягаючи скломасу за допомогою “човника” з вільної поверхні й пропускаючи її між роликками, що регулюють товщину скла. Потім скляну стрічку охолоджують у водяних холодильниках. Відносно товсте плоске скло одержують методом прокатування. Розплав скломаси по похилій площині подають між водоохолодженими валиками, що формують стрічку рівномірної ширини й товщини.

Скляні трубки й профілі виготовляють також методом витягування. Для цього використовують камери відповідної конструкції, у центрі яких є вогнетривкі порожні вкладиші. Виріб



витають зі строго контрольованою швидкістю при заданому тиску стисненого повітря, що подається у внутрішню порожнину. Потім його пропускають через калібрувальну втулку, яка формує внутрішню й зовнішню поверхні. Витягування скловолокон відбувається в платинових тиглях (фільєрах) через невеликий отвір з подальшим намотуванням волокон на барабан.

Деталі складної форми одержують різними методами лиття. Можна застосовувати й процес *молірування* – формування виробу шляхом нагрівання скломаси до розм'якшення у формі.

Скло може піддаватися обробці, тобто *матуванню* (оброблення сумішшю плавикової й сірчаної кислот), нанесенню покриттів (металів та їх оксидів, пластмас, люмінофорів тощо), склеюванню двох стекол органічною плівкою й т.д.

Металізацію скла виконують різними способами: нанесенням металу методом сублімації у вакуумі, упалюванням пасти срібла або платини, хімічним осадженням і т.д. Механічна обробка скла в холодному стані полягає в різанні алмазом, шліфуванні, поліруванні. Свердління здійснюється на ультразвукових верстатах твердосплавними інструментами або трубками з м'якого металу (наприклад, мідними) із застосуванням абразивів.

При охолодженні виробу зі скла між його зовнішніми й внутрішніми шарами встановлюється перепад температур, що створює механічні напруження. Щоб запобігти появі або усунути наявні залишкові напруження, здійснюють *відпал* виробу: його нагрівають до температури, близької до  $T_c$ , а потім охолоджують повільно зі швидкістю, яка залежить від складу скла, розміру виробу й значення залишкових допустимих напружень.

Міцні скляні вироби можна одержати внаслідок процесу їх *гартування*, що полягає в нагріванні зразка до температури  $T_c$  або дуже швидкому рівномірному охолодженні шляхом обдування повітрям або занурення в спеціальні рідини.

У техніці використовується велика кількість неорганічного й органічного скла. Класифікують скло за такими ознаками: хімічним складом, склотвірними елементами, вмістом модифікаторів і призначенням.

За хімічним складом скло може бути таким:

1) *елементарним*, що складається з атомів одного елемента; у склоподібному стані можна одержати Se, As, P, C та ін.;

2) *оксидним*, що складається з оксидів: силікатного ( $Si_2$ ); боратного ( $B_2O_3$ ); германатного ( $Ge_2$ ); фосфатного ( $P_2O_5$ ); телуритного ( $TeO_2$ ); алюмінатного ( $Al_2O_3$ ) і т.д.;

3) *галогенідним* – на основі галогенідів (сполук фтору, хлору,

бromу, йоду з іншими елементами);

4) *халькогенідним* – на основі сульфідів, селенідів і телуридів;

5) *змішаним* – на основі різних типів (від першого до четвертого).

За склотвірними оксидами розрізняють силікатне ( $\text{Si}_2$ ), алюмосилікатне ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Si}_2$ ), алюмоборосилікатне ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Si}_2$ ) та інші види скла.

За вмістом модифікаторів розрізняють *кварцове* (містить 99,9 %  $\text{Si}_2$ ), *лужне* (містить оксиди лужних металів) і *безлужне* (не містить оксидів лужних і лужноземельних елементів) скло.

Скло, яке застосовується для виготовлення промислових і господарських виробів, називають *промисловим*. Промислове поділяють на *ходове* й *технічне*: ходове скло – віконне, тарне, дзеркальне й т.д., технічне – оптичне, електротехнічне, світлотехнічне, хімічне, авіаційне й т.д.

При виготовленні виробів скло використовують у вигляді порошку, гранул, волокон, ниток (вата, тканина), плівок, листів, профілю тощо. Скло в порошокподібному стані застосовують для виготовлення емалей, скляних припоїв, пресованих і литих деталей.

*Склоемалі* – склоподібні покриття, призначені для захисту металів, скла й кераміки від впливу середовища й надання гарного зовнішнього вигляду. Нанесення склоемалі можна здійснювати *сухим* (порошок наносять на виріб і випалюють у печі) і *мокрим* (готовлять суспензію порошку у воді, яку потім наносять на поверхню пульверизацією або зануренням) способами.

За температурою спікання емалі поділяють на тугоплавкі (1250...1400 °C) і легкоплавкі (900...1250 °C), а за способом виготовлення – на сирі, які наносять на вироби в сирому вигляді, і фритовані (піддані попередньому сплавленню шихти). Крім того, розрізняють прозорі (глазурі), непрозорі, ґрунтові й покривні емалі. *Ґрунтові* емалі створюють підшар, що забезпечує міцне зчеплення з основою й покривною емаллю, *покривні* – наносять поверх ґрунту для фарбування, захисту поверхні й підвищення її відбивної здатності.

*Скляні припої* – скло, що використовується для з'єднання скляних деталей з деталями зі скла, кераміки або слюди. Як скляні припої найбільш широко застосовується барієво- й цинкоборатне скло.

*Кварцове скло* одержують плавленням кварцу при температурі 1700 °C і застосовують для виготовлення термометрів, оглядових стекол, чохлів термопари, електродігрівачів, ізоляторів, деталей конденсаторів, котушок, ламп і т.д.

*Зміцнене скло* одержують одним із методів: хімічним,

термохімічним, аерозольним, термічним (загартування) і виготовленням багат шарового скла.

*Хімічний метод* полягає в травленні скла плавиковою кислотою, унаслідок чого розчиняється поверхневий шар, що містить дефекти. *Термічний метод* – гартування не обдувом повітря, а зануренням у кремнійорганічну рідину.

*Аерозольне зміцнення* – нанесення на поверхню скла тонкої полімерної плівки з водовідштовхувальними властивостями, що захищає скло від вологи й механічних ушкоджень. *Багат шарове скло* – кілька листів скла, склеєних прозорою полімерною плівкою.

*Склопластики* залежно від виду наповнювача поділяють на склопластики (наповнювач – склопорошок), скловолокніти (наповнювач – скляні волокна, ровниця, джгути) і склотекстоліти (наповнювач – склотканина), орієнтовані склопластики (скляні нитки, волокна, джгути або пасма розташовані в певному напрямку). Як сполучне – поліефірні, епоксидні, фенолоформальдегідні й кремнійорганічні смоли.

До групи *електротехнічного скла* належать: електровакуумне (виготовлення балонів електронних, рентгенівських і газорозрядних ламп, кінескопів і т.д.); установлювальне (виготовлення установлювальних деталей, ізоляторів, плат, уводів, підкладок); лазерне (активні елементи ОКГ); конденсаторне (виготовлення конденсаторів); дозиметричне (визначення величин випромінювання за зміненням прозорості скла); фотохромне (лінзи, ЗП комп'ютерів, голографія й т.д.); електрохромне (прозорість скла змінюється при подачі потенціалу); напівпровідникове; оптичне; для світловодів і з провідною поверхнею.

*Напівпровідникове скло* – це скло з підвищеною об'ємною (халькогенідні, оксидні) або поверхневою (з поверхневим напівпровідниковим покриттям) провідністю. Халькогенідне скло належить до типових напівпровідників з дірковою провідністю й електропровідністю, вищою від електропровідності кристалічних напівпровідників. Напівпровідникове скло добре формується, легко спаюється з металами, має високу прозорість, застосовується в різних напівпровідникових приладах і пристроях як термоопори, фільтри й фотоопори.

*Скло із провідною поверхнею* одержують нанесенням на поверхню скла тонкого шару окисів металів (Sn, In, Ti, Cd, Sb, Pb та ін.). Товщина плівок – від декількох ангстрем до декількох мікронів, а їхній опір – від декількох до сотень тисяч омів. Використовується як електрообігрівне скло у вимірювальних приладах, як джерела ІФ-випромінювання, електроди фотоелементів, високоомні теплостійкі

опори, для зняття зарядів з поверхонь і т.д.

*Світлотехнічне (оптичне) скло* застосовується в оптичних приладах та інструментах, для виготовлення лінз маяків, кінопроекторів і світлофорів, розсіювачів фар і світильників, склотекстолітів, світлодіодів тощо. Цей вид скла поділяють на *крони* (не містять окисів свинцю й характеризуються малим коефіцієнтом заломлення) і *флінти* (з високим вмістом свинцю й великим коефіцієнтом заломлення).

*Скло для світловодів* являє собою двошарове скловолокно діаметром 0,1 мм із різними коефіцієнтами заломлення шарів.

Волоконні світловоди використовуються в телефонних мережах, кабельному телебаченні, бортових системах зв'язку, для зв'язку обчислювальних комплексів і т.д. Їх виготовляють витягуванням через фільтри й вирощуванням з розплаву.

Найбільш перспективні матеріали для волоконних хвилеводів – кварцове скло (на основі окисів важких металів Al, Ca, Pb, As, Sb, Mo, W, La, Ge); фторидне скло (на основі фторидів Zr, Hf, Th, Al, Zn, Cd, Pb, Lu, V); халькогенідне скло; кристали галогенідів Tl, Ag, Na, Ca, K. Ці матеріали забезпечують довжини хвиль 0,5...20,0 мкм. Діаметр світловодів – 50...800 мкм, довжина – до 700 м, вартість – кілька доларів за один метр.

*Світловоди* – основа волоконно-оптичного зв'язку. Лінії зв'язку характеризуються різною пропускною здатністю каналу. Кожна телефонна розмова потребує смуги частот завширшки 4 кГц, а пропускна здатність телефонного проводу становить кілька десятків кілогерців. Радіомережа потребує каналу, рівнозначного трьом телефонним, для передавання газетних смуг необхідно 60 телефонних каналів, а телепрограм – 1300.

Світловоди можуть передавати світловий сигнал на відстань 120 км і більше. Так, побудовано світловодну лінію США – Японія завдовжки 11,5 тис. км із інформаційною місткістю 12 тис. каналів.

По одному світловоду можна передавати одночасно 100000 телефонних розмов і вісім телевізійних програм. Кабель волоконного зв'язку діаметром до 5 мм набирають із 4–8 світловодів, виготовлених у вигляді шестикутників. Підраховано, що замість 10 кг міді в коаксіальному кабелі достатньо одного граму кабелю зі скловолокна. Світловодні комунікації дешевші й економічніші від звичайних, вартість яких становить майже 85 % витрат на будівництво всієї каналізаційної телефонної мережі (один кілометр мідної лінії відповідає витраті 3,5 т міді). Якщо в провідних системах зв'язку сигнал підсилюють через 4...6 км, то в оптичних через 50...100 км. Крім того, для них характерними є висока перешкодозахищеність і

можливість роботи при температурах до 500 °С.

На цей час розроблено волоконно-оптичні датчики температури, магнітного й електричного поля, обертання, переміщення, рівня рідини й т.д. Активні світловоди застосовують для створення лазерів, підсилювачів і перетворювачів, для передавання лазерного випромінювання з медичними, технологічними й військовими цілями.

### *Ситали*

*Ситали* – полікристалічні матеріали, які одержують шляхом регульованої кристалізації скла спеціального складу. Назва «*ситал*» походить від слів «*силікат*» і «*кристал*», що підкреслює факт їх одержання із закристалізованого скла.

У промисловому масштабі ситали почали використовувати з 60-х років ХХ сторіччя. На цей час відомо кілька тисяч їхніх складів. У різних країнах ці матеріали мають різні назви: пірокерам (США), вітрокерам (Німеччина), склофарфор (країни СНД) та ін.

За структурою й технологією виготовлення ситали займають проміжне положення між звичайним склом і керамікою, тому їх називають *склокерамікою*. Від неорганічного скла вони відрізняються кристалічною будовою, а від кераміки – більш дрібнозернистою й однорідною кристалічною структурою.

Ситали характеризуються малою масою, твердістю, міцністю й зносостійкістю в поєднанні з високими діелектричними властивостями, стійкістю до агресивних середовищ й легкістю перероблення на виріб. Ситали в 10 разів міцніші від прокатаного скла й твердіші від високовуглецевої сталі, але, разом з тим, легші від алюмінію, а за нагрівостійкістю не поступаються кварцовому склу.

Якщо врахувати їхню малу густину, то це конструкційні матеріали для надзвукових літальних апаратів. Ситали не пористі, газонепроникні, мають практично нульову вологовбирність. Завдяки недефіцитності основної початкової сировини й можливості виготовляти з них вироби прогресивними способами ситали у два–чотири рази дешевші за кераміку.

Раніше процес часткової кристалізації (*розсклування*) при виробництві скляних виробів уважали небажаним, оскільки це спричиняло появу неоднорідності будови й зниження прозорості скла. Однак завдяки введенню до складу скла, схильного до кристалізації, речовин, що утворюють зародки кристалізації й приводять до кристалізації по всьому об'єму, стало можливим одержання матеріалів з однорідною мікрокристалічною структурою.

Вироби із ситалів виготовляють за технологіями виготовлення

скла й кераміки, а також за хімічною технологією. Найпростішою й найпоширенішою є технологія, що полягає в плавленні скляної шихти спеціального складу з додаванням каталізаторів кристалізації, охолодженні розплаву до пластичного стану й формуванні з нього виробів методами технології виготовлення скла з подальшою ситалізацією (кристалізацією).

Кристалізація ґрунтується найчастіше на двоступінчастій термічній обробці при температурах 500...700 і 900...1100 °С. На першому етапі при  $T < T_c$  відбувається утворення кристалічного каркаса, а при  $T > T_c$  – завершення кристалізації.

За технологією виготовлення кераміки з розплаву скла спочатку одержують гранулят, потім його подрібнюють і сушать, додають термопластичне зв'язуюче й з маси, що утворилася, пресуванням або шлікерним литтям формують виріб. Потім його спікають при високій температурі, одночасно здійснюється кристалізація.

При хімічному способі замість стадії варіння скла використовують реакції гідролізу й конденсації металоорганічних сполук елементів, з яких складається скло, при температурі, нижчій від температури плавлення скляної шихти.

Ситали являють собою багатофазну систему, що складається із зерен однієї або декількох кристалічних фаз, скріплених між собою тонким склоподібним прошарком. Вміст кристалічної фази залежно від умов її одержання становить 30...95 %. Унаслідок дуже високої кількості центрів кристалізації (не менше  $10^{12}$  у кубічному сантиметрі) кристали в ситалах є досить малими (від 0,05...1 мкм).

Нині синтезовано ситали на основі скла: літій-, магній-, барій-, кальцій-, стронцій- й натрій-алюмосилікатний, свинцево-бороалюмосилікатний, калієво-титаносилікатний і т.д. Найпоширенішими є технічні ситали: літієві (СТЛ) із системою  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Si}_2$ ; магнієві (СТМ) із системою  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Si}_2$ ; борно-барієві й борно-свинцеві (СТБ) із системами  $\text{B}_2\text{O}_3-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Si}_2$  або  $\text{B}_2\text{O}_3-\text{PbO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Si}_2$ ; піноситали, що характеризуються наявністю пор (розміром 0,63...10 мм), шлакоситали ( $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Si}_2$ ) на основі шлаків, які характеризуються дешевою сировиною й великими масштабами виробництва.

Як каталізатори кристалізації застосовуються солі світлочутливих металів (Au, Ag, Cu), які належать до колоїдних барвників і містяться в склі у вигляді дрібних дисперсних частинок, або фтористі й фосфатні сполуки, що є глушниками й розподіляються в склі у вигляді слабозрозчинних частинок. Усі вони мають кристалічні решітки, подібні до кристалічних фаз, що виділяються зі скла, і здатні за певних умов утворювати центри кристалізації.

Залежно від способу одержання ситали поділяють на фото- й термоситали.

*Фотоситали* одержують зі скла літєвої системи з використанням як каталізатора кристалізації іонів колоїдних барвників у кількості сотих або тисячних часток відсотка. Відновлення іонів каталізаторів до нейтральних атомів відбувається при опроміненні скла ультрафіолетовими або рентгенівськими променями й при низькотемпературній термообробці.

Опромінують вироби або по всій поверхні, або по рисунку (із застосуванням спеціальних шаблонів). При нагріванні в засвічених ділянках утворюються кристали. Якщо опромінення не проникло, центри ситалізації будуть відсутні. При травленні в кислоті засвічені ділянки розчиняються в 10–15 разів швидше від незасвіченого скла, що дає можливість одержувати на виробі отвори й риски розміром до кількох мікронів.

*Термоситали* виготовляють здебільшого зі скла магнієвої системи з використанням каталізаторів (глушників) і обов'язковою повторною термообробкою.

На відміну від звичайного скла, властивості якого визначаються здебільшого його хімічним складом, для ситалів вирішальне значення має структура й фазовий склад. Властивості ситалів: густина 2,3...3,0 г/м<sup>3</sup>; температура розм'якшення 900...1300 °С; границя міцності при вигині 150...200 МПа, при стиску 500...1200 МПа; теплопровідність 0,8...2,2 Вт/(м·К);  $\alpha_l = (0,1...12) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

Ситали застосовують для виготовлення виробів, що працюють в умовах зношування, дії абразивів та агресивних середовищ, робочих коліс, лопаток і облицювань pomp, що перекачують агресивні рідини з абразивами, фільєр для полімерних волокон. Завдяки малому коефіцієнту тертя з металами (0,2...0,25) їх застосовують для підшипників і пар тертя. Ситали з нульовим термічним розширенням – це матеріали для мірильного інструменту, деталей точних приладів.

У радіоелектроніці ситали застосовуються як підкладки для мікросхем, плат мікромодулів і друкованих схем, масок для напилювання інтегральних схем, сітчастих екранів і т.д. Оскільки ситали радіопрозорі, то їх використовують у виробництві антенних обтічників. З них можна виготовляти деталі двигунів (поршні, деталі вихлопу, муфти зчеплення), лопатки повітряних компресорів, сопла реактивних двигунів, жаростійкі покриття для захисту сплавів і тугоплавких металів, астродзеркала телескопів і т.д.

## Слюда й матеріали на її основі

Слюда – природний матеріал кристалічної структури, характерною рисою якого є здатність легко розщеплюватися (на паралельних площинах спайності) на тонкі (близько 5 мкм) пластинки.

Незважаючи на те, що слюда належить до поширених мінералів і становить 3,8 % від маси земної кори, багаті промислові родовища слюди високої чистоти у вигляді порівняно великих кристалів нечисленні. У природі вона існує разом із кварцом, польовим шпатом та іншими мінералами у вигляді жил. Після добування слюди з жил її очищають від домішок, одержуючи так званий *вибійний сирець*, середній вихід якого з породи становить близько 10 %. Вибійний сирець розбирають на дві частини: кристали, з яких можна одержати *листову* (щипану) слюду, і дрібні кристали (*рудничний скрап*) для *меленої* слюди. Листову слюду сортують за масивністю (площею контуру) на дев'ять розмірів, за товщиною – на чотири групи, за чистотою – на три сорти. Вихід щипаної слюди із вибійного сирцю становить близько 14 %.

Відомо близько 30 різновидів слюди, але в електрорадіотехніці застосовуються тільки два види, що являють собою водні алюмосилікати, – *мусковіт* і *флогопіт*, які мають високі електричні характеристики.

Мусковіт – калієва слюда ( $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$ ) сріблястого кольору, інколи із зеленуватим або червонуватим відтінком. Раніше в Європі для зашклення вікон використовували слюду, яку привозили із Московії, тому її й назвали «мусковіт».

Флогопіт – калієво-магнезіальна слюда ( $K_2O \cdot 6MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot H_2O$ ) від чорного до янтарного кольорів. Порівняно з мусковітом має більш низькі електричні й механічні властивості, однак не змінює своїх характеристик до температури 800 °С, тоді як мусковіт – тільки до 500 °С.

Крім природної слюди, яку видобувають із надр, на цей час у техніці застосовують штучну слюду різноманітного хімічного складу – барієву, титанову, ванадієву, борну, літієву й ін. Однак промислове значення має тільки синтетична слюда – фторфлогопіт  $KMg_3[Si_3Al_{10}]F_2$ , який одержують вирошуванням з розплаву чистих сортів калієвого польового шпату, двоокису кремнію й окису алюмінію, а також фтористих сполук. У фторфлогопіті гідроксильні групи заміщені атомами фтору, і тому він має більш високі механічні властивості й термостійкість (близько 1100 °С) порівняно з природною слюдою.

Розрізняють листову й мелену слюдяну продукцію. Листова



щипана, калібрована, обрізна й штампована слюда, мелена – порошкоподібний мусковіт і флогопіт, що використовуються в гумовій промисловості, у пластмасах, для виготовлення електродів і матеріалів на основі слюди.

*Щипана слюда* призначена для виготовлення всіх видів клеєної слюдяної ізоляції.

*Обрізна слюда* – конденсаторна, телевізійна, стрижнева, екранна тощо.

*Конденсаторна слюда* – прямокутні пластини, що застосовуються при виготовленні слюдяних конденсаторів. Залежно від призначення й електричних властивостей існують такі марки конденсаторної слюди: *зразкова* (З) – для зразкових конденсаторів і еталонів ємності; *фільтрова* (СФ) – для конденсаторів апаратури далекого зв'язку; *низькочастотна* (СНЧ) і *високочастотна* (СВЧ) – відповідно для низько- й високочастотних конденсаторів; *захисна* (СЗ) – для захисних прокладок у конденсаторах.

*Телевізійна слюда* (СТ) – прямокутні пластинки розміром 20x125 мм для мозаїчних фотокатодів і мішеней у передавальних телевізійних трубках.

*Стрижнева й екранна слюда* – прямокутні пластинки, що використовуються для ізоляції центральних електродів та екранів свічок запалювання авіаційних двигунів, а також електричних паяльників.

*Штампована слюда* – штамповані фасонні пластинки складного обрису з великою кількістю отворів, що застосовуються для кріплення й електричної ізоляції внутрішніх арматур електронних та інших ламп; тепловідбивачі – диски для теплового захисту цоколів електричних ламп накаливання; шайби – для авіаційних свічок, що встановлюють на центральному електроді.

На основі природної й синтетичної слюди виготовляють електроізоляційні матеріали – міканіти, мікалекс, слюдиніти й слюдопласти.

*Міканіти* – листові або рулонні матеріали, які одержують склеюванням пластинок щипаної слюди. Рулонні матеріали мають специфічні найменування – «мікастрічка» і «мікафолій».

*Мікастрічку* одержують наклеюванням в один шар листочків щипаної слюди (з перекриттям) на тонкий папір або бавовняну, шовкову, скляну тканину. Підкладка може бути як з одного боку, так і з обох боків. Як клеючий лак використовуються масляно-бітумні, масляно-гліфталеві й кремнійорганічні лаки. Мікастрічки випускають у рулонах і роликах.

*Мікафолій* – рулонний або листовий матеріал, що складається з

одного або декількох шарів щипаної слюди, наклеєних на щільну підкладку з паперу або склотканини, що покриває слюду з одного боку.

Міканіти класифікують таким чином: за видом застосованої слюди – міканіти з мусковіту, флогопіту та їх суміші; залежно від наявності підкладки – обклеєні й необклеєні; за особливостями технологічного процесу виготовлення – пресовані й непресовані; за областю застосування – колекторні, прокладні, формувальні, гнучкі й термоупорні.

*Колекторний* міканіт виготовляють шляхом склеювання щипаної слюди (флогопіту) смолами (шелаковою, гліфталевою, поліефірною) і гарячого пресування під тиском близько  $260 \cdot 10^5$  Н/м<sup>2</sup> і при температурі 155 °С. Після покриття листів міканіту лаком їх знову пресують. Колекторний міканіт застосовують у вигляді штампованих заготовок для міжпластинної ізоляції колекторів електричних машин.

*Прокладний* міканіт виготовляють однократним гарячим пресуванням клеєної слюди й застосовують для виготовлення різних електроізоляційних прокладок, шайб тощо.

*Формувальний* міканіт порівняно з іншими видами має трохи пухкішу структуру, що необхідно для виготовлення гарячим пресуванням виробів складної форми. Його також одержують в листах склеюванням щипаної слюди й використовують у виробництві фланців, каркасів котушок, трубок, колекторних манжет та інших фасонних виробів.

*Гнучкий* міканіт має високу гнучкість при нормальній температурі. Виготовляють в листах зі щипаної слюди шляхом склеювання за допомогою масляно-гліфталевого лаку. Випускають пресованим і непресованим, необклеєним і обклеєним з обох боків папером. Гнучкі міканіти застосовуються як пазова й міжвиткова ізоляція в електричних машинах, а також як гнучкі електроізоляційні прокладки.

*Термоупорний* міканіт застосовують для нагрівостійкої ізоляції. Його виготовляють із флогопіту, використовуючи як сполучне розчин фосфорнокислого амонію або легкоплавкого скла.

У маркуванні міканітів буквами позначено таке: першою буквою – вид слюдяного матеріалу (К – колекторний, Ф – формувальний, П – прокладний, Т – термоупорний, Г – гнучкий, М – мікафолій, Л – стрічка); другою – вид слюди (М – мусковіт, Ф – флогопіт, С – суміш мусковіту й флогопіту); третьою – вид сполучного (Г – гліфталь, Ш – шелак, К – кремнійорганічне сполучне, Ч – бітумно-масляний (чорний) лак, С – масляно-гліфталевий лак, П і Е – поліефірне сполучне, А – амоній фосфорно-кислий, Г – гума, Л – стрічка.

Додаткові літерні позначення: ОБ – обклеєний гнучкий міканіт; Б – паперова підкладка однобічна, а ББ – двобічна; С – склосітка однобічна, а СС – двобічна; ХХ – бавовняна тканина двостороння; ТБ і ТС – комбіновані підкладки: перша зі склотканини, друга з паперу або склосітки; ШБ і ХБ – комбіновані підкладки: перша – із шовку або бавовняної тканини, друга – з паперу.

Цифрами в маркуванні міканітів позначено: I – підвищена електрична міцність; II – нормальна електрична міцність; 1 і 2 – обклеєний з одного боку і з обох боків.

Виробництво міканітів характеризується високою трудомісткістю (одержання щипаної слюди та її наклеювання). Крім того, при виготовленні електроізоляційних матеріалів зі слюди утворюється близько 90 % її відходів, так званий *скрап*.

На основі скрапу виготовляють *мікалекс* і *слюдяні папери*. Існує два основних види слюдяних паперів – *слюдиніти* й *слюдопласти*.

Мікалекс – композиційний матеріал, що містить як сполучне легкоплавке скло, а як наповнювач – мелену слюду. Деталі з нього виготовляють гарячим пресуванням з подальшою термообробкою.

Мікалекс має високу нагрівостійкість, дугостійкість, механічну міцність, піддається механічній обробці. З мікалексу виготовляють лампові панелі, панелі перемикачів, різні гребінки, стояки, колодки й т.д.

При додаванні в мікалекс піноутворювачів одержують *пінослюду*, яку застосовують в обтічниках антен та інших виробках, що працюють при температурах близько 700 °С.

Слюдиніти одержують із водно-слюдяної пульпи на машині, що виробляє папір. Слюду попередньо спучують при температурі до 900 °С, обробляють лужними або кислотними розчинами й промивають водою. Слюдинітовий папір одержують завтовшки 10...15 мкм із електричною міцністю 15...20 МВ/м.

При просоченні слюдинітового паперу лаком і склеюванні його з однією або двома підкладками одержують *листові слюдиніти* (колекторний, формувальний, гнучкий), *слюдинітофолій* (рулонний матеріал зі слюдинітового паперу із целюлозним підшаром, просоченим лаком).

Слюдиніти порівнянно з міканітами мають більшу рівномірність властивостей по площі, але нижчу вологостійкість і менше подовження при розриві.

Виготовлення *слюдопластів* ґрунтується на властивостях кристалів слюди міцно з'єднуватися когезійними силами при їх стисканні. Як і слюдиніти, слюдопласти пористі, тому їх просочують лаками. Порівняно зі слюдинітами слюдопласти мають більш високу

механічну міцність і короностійкість. На їх основі виготовляють колекторний, прокладний, формувальний і гнучкий слюдопласт, склослюдопласти, слюдопластофолій, слюдопластову стрічку та ін.

Для маркування слюдинітової й слюдопластової продукції використовується буквено-цифрова класифікація.

#### **4.4. Активні діелектрики**

*Активні діелектрики* – це матеріали, електричними параметрами яких можна керувати в широкому діапазоні різними енергетичними впливами: світлом, механічними зусиллями, температурою, напруженістю електричного поля.

Діелектрики, керовані світлом, – це речовини з фотоефектом, люмінофори й активні елементи лазерів. Речовини, діелектрична проникність яких залежить від напруженості електричного поля або механічного навантаження, – сегнетоелектрики й п'єзоелектрики.

Активні діелектрики дають можливість здійснювати генерацію, посилення й модуляцію електричних та оптичних сигналів, запам'ятовування або перетворення інформації, вимірювання різних параметрів і т.д.

Якщо основною вимогою, що ставиться до пасивних діелектриків, є стабільність їхніх властивостей при різних впливах, то до активних – зовсім протилежно: чим більшу нестабільність властивостей при різних впливах має матеріал, тим вища його ефективність. Слід також зазначити, що різкої межі між активними й пасивними діелектриками не існує. Той самий діелектрик у різних умовах експлуатації може виконувати пасивні або активні функції.

Властивості активних діелектриків можуть мати не тільки тверді, але й рідкі й навіть газоподібні матеріали. Вони можуть бути органічними й неорганічними, кристалічними й аморфними, нейтральними й полярними діелектриками.

Крім того, активні діелектрики класифікують за родом фізичних ефектів, які використовуються для керування властивостями матеріалів. Однак при цьому необхідно враховувати, що частина активних діелектриків виявляє універсальність у цьому плані, тобто високу чутливість відразу до декількох енергетичних впливів.

До активних діелектриків належать сегнето-, п'єзо- й піроелектрики, електрети, матеріали квантової електроніки, рідкі кристали.

##### **4.4.1. Сегнетоелектрики**

Термін «сегнетоелектрик» походить від назви «сегнетова сіль» – подвійна сіль калію й натрієвої кислоти  $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , яка була

синтезована французьким аптекарем Е. Сеньєтом 1655 р. У ній уперше було виявлено сегнетоелектричні властивості. Клас речовин з сегнетоелектричними властивостями за пропозицією І. В. Курчатова стали називати сегнетоелектриками.

Сегнетоелектрики при температурі нижче точки Кюрі й за відсутності зовнішнього поля розбиті на окремі області – домени, усередині яких електричні диполі однаково орієнтовані й спонтанна поляризація має той самий напрямок. Кожний домен має деякий електричний момент, але сумарна поляризація всього зразка дорівнює нулю. При впливі на сегнетоелектрик електричного поля відбувається поляризація через зміщення електричних зарядів, а також через зсув й орієнтацію цілих областей доменів.

Сегнетоелектрики мають такі своєрідні властивості:

1. Високе значення діелектричної проникності ( $10^2 \dots 10^6$ ).
2. Різка залежність діелектричної проникності від температури з аномально великим (одним або кількома) максимумом при певній температурі, яку називають точкою Кюрі.
3. Досить сильна залежність діелектричної проникності від напруженості електричного поля.
4. Діелектричний гістерезис, тобто відставання поляризації за часом від прикладеної напруги.
5. Прямий і зворотний п'єзоефект.
6. Різке змінення в певному інтервалі температур при нагріванні (охолодженні) теплоємності, температурного коефіцієнта лінійного розширення, модуля пружності й т.д.

До сегнетоелектриків належить велика група матеріалів – моно- й полікристалів (фосфати, арсенати, сульфати, борати, нітрати, подвійні окиси й тверді розчини). Існують і природні сегнетоелектрики – колеманіт (природний мінерал) і тіомочевина (природний молекулярний кристал), у якого сегнетоелектрик зв'язаний зі зсувом молекул відносно одна одної.

Сегнетоелектрики характеризуються різними властивостями й структурою (кубічною, тетрагональною, ромбічною, моноклінною й т.д.). Так, діелектрична проникність змінюється від одиниці до сотень тисяч, а температура Кюрі – у межах від  $-263$  до  $+1213$  °С.

За характером хімічного зв'язку, механізмом фазового переходу й сукупністю властивостей усі сегнетоелектрики поділяють на дипольні й іонні. *Дипольні* сегнетоелектрики характеризуються таким: ковалентний зв'язок; два стани – параелектричний (у розташуванні диполів відсутній дальній порядок) і сегнетоелектричний (диполі впорядковані); фазовий перехід типу порядок – безладдя (I роду),

тобто перехід у сегнетоелектричний стан пов'язаний із просторовим упорядкуванням розташування й напрямку дипольних моментів.

*Іонні* сегнетоелектрики – це здебільшого кристали з іонним зв'язком, що не мають постійного дипольного моменту і в яких багатовалентний катіон нещільно оточений аніонами, унаслідок чого можливими є їх взаємне зміщення й утворення диполя. Таким фазовим переходом є перехід типу зміщення (II роду).

Іонні й дипольні сегнетоелектрики різняться властивостями. Іонні – не розчинні у воді, мають значну механічну міцність, їх легко отримати у вигляді полікристалів за керамічною технологією, мають більш високу температуру Кюрі й більші значення спонтанної поляризованості. Дипольні, навпаки, мають високу розчинність у воді й низьку механічну міцність. Їх великі монокристали легко виростити з водяних розчинів.

Крім сегнетоелектриків існують *антисегнетоелектрики* – кристалічні речовини з антипаралельно напрямленими електричними моментами. Структура їх являє собою сукупність двох або більше вставлених одна в одну підрешіток з антипаралельним напрямком дипольних моментів. Існують сегнетоелектрики, у яких наявними є одночасно антисегнетоелектричні й сегнетоелектричні фази. Так, монокристали  $\text{PdHf}_3$  мають дві антисегнетоелектричні й одну сегнетоелектричну фазу.

До дипольних сегнетоелектриків належать сегнетова сіль, дигідрофосфат калію й нітрат натрію та ін.

*Сегнетова сіль* – подвійна натрієво-калієва сіль винної кислоти із чотирма молекулами води. Характеризується різкою анізотропією властивостей, тобто її сегнетоелектричні властивості виявляються тільки вздовж осі *a*. Уздовж осей *b* і *c* діелектрична проникність має звичайні значення ( $\epsilon < 10$ ) і не залежить від напруженості. Для неї характерні дві точки Кюрі: при 24 °C  $\epsilon = 4000$ , а при –18 °C  $\epsilon = 6000$ .

Сегнетоелектричні властивості *дигідрофосфату калію*  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  було виявлено 1935 р. Для нього характерна тетрагональна структура, високі оптичні властивості, низьке значення температури Кюрі (–151 °C). Використовується в пристроях електростатики, у швидкодіючих електрооптичних модуляторах.

Нітрат натрію  $\text{NaNO}_3$  при температурах 163 °C є сегнетоелектриком, а при інших температурах відбувається фазовий перехід першого роду в антисегнетоелектричну фазу.

До іонних сегнетоелектриків належать титанати (Ba, Sr, Ca, Pb, Cd), танталати (Na, K, Li), ніобати (K, Li, Na), цирконат і гафнат свинцю, а також складні сполуки із загальною формулою  $\text{AB}'_{1/2}\text{B}''_{1/2}\text{O}_3$  (наприклад, скандотанталат свинцю  $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ ) або  $\text{A}_{n-1}\text{Bi}_2\text{Vn}_{3n+3}$

(наприклад,  $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ).

Класичний приклад сегнетоелектрика іонного типу – *титанат барію* ( $\text{BaTi}_3$ ), що одержують за керамічною технологією шляхом випалювання порошкоподібного двоокису титану  $\text{Ti}_2$  і вуглекислого барію  $\text{BaCO}$  при температурі  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  (полікристалічний) або шляхом вирощування (монокристалічний). Титанат барію характеризується високим значенням діелектричної проникності  $\epsilon$  і різко вираженою її залежністю від температури й напруженості електричного поля. Залежність діелектричної проникності від температури має три максимуми при температурах  $120$  (точка Кюрі),  $0$  і  $-80\text{ }^\circ\text{C}$ .

У техніці розрізняють конденсаторну, терморезисторну, електрооптичну сегнетокераміку й сегнетоелектрики для варикондів і з прямокутною петлею гістерезису.

Конденсаторна сегнетокераміка повинна мати найбільшу величину  $\epsilon$  з малим коефіцієнтом  $\alpha_\epsilon$ , високі значення  $\rho_v$  і  $\rho_s$ , малий  $\text{tg}\delta$  і мінімальну залежність  $\epsilon$  і  $\text{tg}\delta$  від напруженості поля.

Найбільше цим вимогам відповідає титанат барію й численна група твердих розчинів титанату барію в інших сполуках, наприклад титанати стронцію, кальцію й свинцю, а також станати й цирконати барію. Змінюючи концентрацію компонентів у твердому розчині, можна регулювати значення  $\epsilon$ , зміщати точку Кюрі, змінювати нелінійність поляризації й т.д.

Для послаблення температурної залежності параметрів конденсаторів до складу сегнетокераміки вводять різні домішки, що згладжують сегнетоелектричний фазовий перехід. Тому серед усіх видів конденсаторної сегнетокераміки можна виділити матеріали зі згладженою, слабо й сильно вираженою температурною залежністю діелектричної проникності.

*Конденсаторна сегнетокераміка* застосовується для виготовлення малогабаритних конденсаторів низької й високої напруг, що мають велику питому ємність.

*Терморезисторну сегнетокераміку* за характером електропровідності можна віднести до напівпровідників. На відміну від останніх вона має позитронний ефект, що спостерігається тільки поблизу точки Кюрі й полягає в різкому збільшенні питомого опору з підвищенням температури. Із твердих розчинів титанатів барію, стронцію, свинцю виготовляють *позистори* – резистори зі стрибкоподібним збільшенням опору від  $10\text{ Ом}$  до  $10\text{ кОм}$  і  $\alpha_\epsilon = 0,1\dots 1,2\text{ K}^{-1}$ . Позистори використовують для вимірювання й регулювання температури, термокомпенсації радіосхем, у малогабаритних термостатах, стабілізаторах струму тощо.

*Сегнетоелектрики для нелінійних конденсаторів* (варикондів)

характеризуються різко вираженими нелінійними властивостями. Основна характеристика вариконда – коефіцієнт нелінійності  $K$ , який дорівнює відношенню діелектричної проникності при максимальній напруженості електричного поля до початкового значення  $\epsilon$  (може змінюватися від 4 до 50). Вариконди призначені для керування параметрами електричного кола шляхом змінення їхньої ємності під впливом постійної й змінної напруг або їх сукупності. Зазвичай у тонкоплівковому виконанні вариконди використовуються в різних підсилювачах, фазоперетворювачах, помножувачах частоти, модуляторах, стабілізаторах напруги, керованих фільтрах і т.д.

*Сегнетоелектрики із прямокутною петлею гістерезису* – це матеріали з коефіцієнтом прямокутності (відношенням залишкового заряду  $Q_r$  до заряду насичення  $Q_s$ ), який дорівнює 0,85...0,95. Оскільки вони застосовуються в запам'ятовувальних пристроях (ЗП), то повинні мати високу швидкодію. Час їх переходу (переполаризації) з одного стану в інший становить десятки наносекунд. Для ЗП найбільш застосовуваною є кераміка на основі твердих розчинів цирконату – титану свинцю (ЦТС) або ЦТС із лантаном (ЦТСЛ).

*Електрооптична сегнетокераміка* має сильно виражений електрооптичний ефект: змінення показника заломлення середовища, спричинене зовнішнім статичним електричним полем. Розрізняють два види електрооптичного ефекту: якщо має місце лінійна залежність показника заломлення від напруженості поля, то це – ефект Поккельса, а при квадратичній залежності – ефект Керра.

Цей вид сегнетокераміки використовують для модуляції лазерного випромінювання, зміщення й перетворення частот оптичних сигналів, перетворення ІЧ-випромінювання лазерів на видиме світло й т.д. Найбільш перспективними електрооптичними сегнетоелектриками є ніобат  $\text{LiNb}_3$  і йодат  $\text{LiIO}_3$  літію, дигідрофосфат калію  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  тощо.

#### 4.4.2. П'єзоелектрики

*П'єзоелектрики* – тверді анізотропні кристалічні речовини, що поляризуються під дією механічних напружень, інакше кажучи, що мають п'єзоелектричний ефект. Цей ефект відкрили 1880 р. брати П'єр і Жюліо Кюрі.

Розрізняють *прямий* і *зворотний* п'єзоefекти. Утворення електростатичних зарядів на поверхні діелектрика й виникнення електричної поляризації всередині нього під дією механічних напружень називають прямим п'єзоefектом, що характеризується п'єзомодулем  $d$  – зарядом, що виникає на одиниці поверхні



п'єзоелектрика при дії на нього одиниці тиску. Для використовуваних на практиці п'єзоелектриків п'єзомодуль становить близько  $10^{-10}$  Кл/Н.

Зворотний п'єзо ефект полягає в змінненні за лінійним законом розмірів діелектрика залежно від величини напруженості електричного поля й також характеризується п'єзомодулем – коефіцієнтом пропорційності між відносною деформацією  $\Delta l/l$  і напруженістю електричного поля. Визначено, що п'єзомодулі  $d$  прямого й зворотного п'єзо ефектів для того самого матеріалу за величиною приблизно однакові.

Зворотний п'єзоелектричний ефект не слід плутати з явищем електрострикції, що характеризується квадратичною залежністю між полем і деформацією, тоді як при п'єзо ефекті ця залежність – лінійна. Крім того, електрострикція не потребує певної структури діелектрика, знак її деформації не залежить від напрямку поля. При п'єзо ефекті знак його деформації прямує за напрямком поля.

Слід зазначити, що п'єзо ефект спостерігається тільки в іонних і сильнополярних діелектриках за умови відсутності в них центра симетрії електричної структури, тому що в протилежному випадку деформація спричиняє симетричне зміщення позитивних й негативних зарядів, і електричний момент не виникає. П'єзоелектриками можуть бути тільки речовини з високим питомим опором, оскільки в сильнопровідних середовищах п'єзоелектрична поляризація швидко компенсується вільними носіями зарядів.

Відомо більше тисячі речовин, що мають п'єзо ефект, у тому числі всі сегнетоелектрики. Однак у техніці практичного застосування набули п'єзокераміка й деякі п'єзоелектричні монокристали.

Звичайна сегнетокераміка п'єзо ефекту не має, стає п'єзокерамікою після поляризації сильним електричним полем, що формує певний напрямок залишкової поляризації, перетворюючи кераміку з ізотропного тіла на анізотропне.

Оскільки сегнетокераміка являє собою полікристалічну речовину, то результуючий п'єзо ефект у ній виражений слабкіше, ніж у монокристалі. Проте сегнетокераміка широко застосовується в п'єзотехніці, що обумовлено можливістю виготовлення з неї виробів практично будь-якої форми й розмірів, вартість яких порівняно з монокристалами є нижчою.

Залежно від призначення п'єзоелектричні матеріали поділяють на чотири класи.

Матеріали I класу застосовують для виготовлення високочутливих п'єзоелектриків, що працюють у режимі приймання або випромінювання слабких механічних коливань. Матеріали II класу

призначені для п'єзоелектриків, що експлуатуються в умовах сильних електричних полів або високих механічних напруг, матеріали III класу – для п'єзоелектриків з підвищеною температурною й тимчасовою стабільністю частотних характеристик, матеріали IV класу – для високотемпературних п'єзоелектриків.

До п'єзоелектричних належать три основні групи матеріалів: титанат барію-свинцю, цирконат-титанат свинцю та його похідні. У маркуванні п'єзокераміки зазвичай позначають основні хімічні компоненти початковими буквами їх назв, наприклад: ТБ – титанат барію, ЦТС – цирконат-титанат свинцю, НБС – ніобат барію-свинцю.

П'єзокераміку використовують для створення потужних ультразвукових випромінювачів у гідроакустиці, дефектоскопії, механічній обробці матеріалів. З п'єзокераміки виготовляють мікрофони, телефони, високочастотні гучномовці, слухові апарати, детонатори й пристрої підпалювання газових сумішей, датчики тиску, деформацій і вібрацій. Крім того, п'єзокераміку застосовують у п'єзорезонансних фільтрах, лініях затримки й п'єзотрансформаторах. П'єзокераміка не використовується на частотах більше 50 МГц через високі значення  $\epsilon$ ,  $tg\delta$  і механічні втрати. У ВЧ- і НВЧ-діапазонах застосовують монокристалічні п'єзоелектрики: кварц, турмалін, дигідрофосфат амонію, виннокислий калій, ніобат літію  $LiNb_3$  тощо.

*Кварц* (від слов'янського «тварц» – твердий) – одна з модифікацій  $Si_2$  кристалічної будови. Плавлений кварц – кварцове скло. При температурі нижче 573 °С – стійкий  $\alpha$ -кварц (тригональна сингонія), а вище – гексагональна модифікація –  $\beta$ -кварц. Безбарвний  $\alpha$ -кварц називають гірським кришталем, фіолетовий – аметистом. Ще існує димчастий кварц – раухтопаз, чорний – моріон, жовтий – цитрин.

Існують дві поліморфні модифікації гірського кришталю: гексагональна  $\alpha$ -модифікація (високотемпературна), стійка при 573...870 °С, і тригональна  $\beta$ -модифікація (низькотемпературна), стійка при температурах, нижчих за 573 °С, що має п'єзоефект. Практичне застосування мають кристали розмірами більше 3...5 см. Монокристали вирощують методом температурного градієнта шляхом розчинення жильного кварцу у водних розчинах  $NaCO_3$  або  $NaOH$  із застосуванням запал-пластинок кришталю. Гірський кришталю широко застосовується в радіотехніці для стабілізації частоти. Пластинки гірського кришталю застосовують також для одержання УЗ-коливачів, вимірювання тиску та ін. З нього виготовляють призми спектрографів, лінзи ультрафіолетової оптики, клини поляризаційних мікроскопів, напівкоштовні камені.

Кварц характеризується твердістю, тугоплавкістю, високими діелектричними властивостями й анізотропністю. Застосовується як природний ( $\beta$ -кварц – одна з модифікацій  $\text{Si}_2$ ), так і штучний, який одержують гідротермальним методом: вирощуванням кристалів при  $t = 350 \dots 400 \text{ }^\circ\text{C}$  із водно-лужного розчину кремнезему  $\text{Si}_2$ .

Природні кристали кварцу мають форму шестигранної призми, увінчаної двома пірамідами. Вісь  $z$ , що проходить через вершини пірамід, називають оптичною, три осі  $x$ , що проходять через сторони шестикутника, – електричними, а три осі  $y$ , що проходять через сторони шестикутника, – механічними.

П'єзокварц застосовують у вигляді пластинок різної форми й розмірів, вирізаних за певними напрямками із кристала. Найбільший п'єзомодуль мають пластинки, вирізані перпендикулярно до осі  $x$  ( $x$ -зріз). Їх використовують здебільшого для генерації ультразвуку в газах, рідинах і твердих середовищах, а пластинки  $y$ -зрізу (вирізані перпендикулярно до осі  $y$ ) – для збудження хвиль зміщення в твердих тілах. Кварц широко використовують для виготовлення кварцових резонаторів і вимірників механічних параметрів.

*Турмалін* – складний алюмоборосилікат змінного складу (до його складу може входити близько 60 елементів). Кольори його (синій, зелений, червоний, рожевий, жовтий) залежать від змінного компонента (Na, K, Ca, Mg, Fe, Li та ін.). Оскільки турмалін притягає до себе попіл, то жителі острова Цейлон назвали його «турмалі», що в перекладі означає «чудо».

Турмалін має статичну електрику, але якщо в янтарі вона виникає від тертя, то в турмаліні – від нагрівання. Його твердість поєднується з високою механічною міцністю. Хімічно стійкий, має піроелектричний (при нагріванні електризується) і п'єзоелектричний ефект.

Турмалін – поляризатор світла. На його основі виготовляють поляризаційні мікроскопи, датчики тиску й температури.

*Дигідрофосфат амонію* має кристали у формі тетрагональної піраміди й призми. Хімічний склад –  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , температура плавлення –  $190 \text{ }^\circ\text{C}$ , розчиняється у воді. Використовується як елемент випромінювачів у гідроакустичній апаратурі, а також у мікрофонах, звукознімачах.

Хімічний склад *виннокислового калію* –  $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , при вологості 80 % він починає розчинятися. Діелектрична проникність дорівнює близько шести. Резонатори із виннокислового калію мають високу добротність і можуть замінити кварц у фільтрах дальнього зв'язку.

*Ніобат літію* – синтетичний кристал, що має хімічну формулу

$\text{LiNb}_3$ . Не розчиняється у воді, не розкладається при високих температурах і характеризується високою механічною міцністю. За електричними властивостями являє собою сегнетоелектрик із точкою Кюрі близько  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ . Діелектрична проникність дорівнює 85.

На цей час п'єзоелектрики широко застосовуються як стабілізатори частоти, для виготовлення ехолотів, п'єзоелектричних телефонів і гучномовців, п'єзоадаптерів, п'єзоманометрів.

#### 4.4.3. Електрети

*Електрет* – діелектрик, що створює в навколишньому просторі довготривале електричне поле внаслідок попередньої електризації або поляризації. На протилежних сторонах електрета виникають різнойменні заряди, тобто електрети є аналогами постійних магнітів.

Термін «електрет» за аналогією з англійським словом *magnet* (магніт) був запропонований англійським дослідником Хевісайдом 1896 р., а зразки електретів були вперше виготовлені японським дослідником Єгучі 1922 р. з охолодженого в сильному електричному полі розплаву полярних діелектриків – пальмового воску й каніфолі.

Електретний стан може бути спричинений як «внутрішньою» (релаксаційною) поляризацією, так і «зовнішньою», тобто захопленими інжекторними зарядами.

До електретних матеріалів належать природні діелектрики (віск, парафін, каніфоль, янтар і т.д.), синтетичні полімери (фторопласт-4, органічне скло, полівінілхлорид та ін.), керамічні полікристалічні матеріали, скло й ситали, органічні сполуки ароматичного ряду (наприклад, нафталін  $\text{C}_{10}\text{H}_8$ ).

Залежно від способу формування заряду розрізняють термоелектрети, фотоелектрети, радіоелектрети, електроелектрети, трибоелектрети.

*Термоелектретами* називають електрети, які одержують охолодженням розплавленого або нагрітого діелектрика в сильному електричному полі. *Фотоелектрети* одержують із матеріалів, що мають фотопровідність (сірка, сульфід кадмію, сульфід цинку й ін.) при спільному впливі електричного поля й світлової енергії, а *радіоелектрети* – при впливі на діелектрик радіоактивного випромінювання. *Електроелектрети* – матеріали, які одержують впливом на діелектрик електричного поля при кімнатній температурі, а *трибоелектрети* – контактною поляризацією, тобто тертям двох діелектриків.

Електрети (незалежно від способу одержання) являють собою джерела постійного електричного поля й використовуються при

виготовленні електростатичних вольтметрів, елементів електричної пам'яті, дозиметрів радіації, датчиків сигналів, а також для запису світлової інформації на діелектричну плівку. Існують електретні фільтри й лінзи, мікрофони, клавіші електричних машин та апаратів, головки звукознімачів і різні датчики.

#### 4.4.4. Піроелектрики

*Піроелектрики* – діелектрики, що мають здатність сильно змінювати спонтанну поляризацію при змінній температурі. Піроелектричний ефект обумовлений, з одного боку, порушенням упорядкованості в розташуванні елементарних дипольних моментів, а з іншого – змінням лінійних розмірів діелектрика під дією температури.

Піроелектричні властивості мають деякі лінійні діелектрики (турмалін, сульфат літію) і всі нелінійні (сегнетоелектрики).

Піроелектричний ефект використовують для створення теплових датчиків і приймачів променистої енергії, призначених для реєстрації ІЧ- і НВЧ-випромінювання. Принцип дії піроелектричних приймачів дуже простий: промениста енергія, потрапляючи на поглинальну поверхню кристала, нагріває його, унаслідок чого змінюється спонтанна поляризованість кристала й виникає імпульс струму. Такі фотоприймачі здатні працювати в частотному діапазоні до 10 МГц, однак за чутливістю поступаються напівпровідниковим.

Максимальні значення піроелектричного коефіцієнта (дипольний момент на одиницю температури) є характерним для сегнетоелектриків із точкою Кюрі, близькою до кімнатної температури (наприклад, для ніобату барію-стронцію). Підвищеною чутливістю на високих частотах характеризуються кристали  $\text{LiNb}_3$  і  $\text{LiTa}_3$ , що мають стабільні піроелектричні властивості.

#### 4.4.5. Діелектрики для оптичної генерації

Принцип дії квантових приладів для генерації й посилення електромагнітного випромінювання ґрунтується на збудженні атомів (молекул) від зовнішнього джерела енергії (накачування) з подальшим одночасним вимушеним випромінюванням унаслідок переходу атомів зі збудженого стану з більшою енергією в стан з меншою енергією. Гостронапрявлене когерентне випромінювання з енергією, розподіленою у вузькій смузі частот, використовується в *мазерах* (приладах НВЧ-діапазону) і *лазерах* (приладах оптичного діапазону).

Як активні елементи квантових приладів поряд з напівпровідниковими матеріалами застосовуються тверді, рідкі й газоподібні діелектрики. Нині відомо більше 100 твердих активних середовищ на основі неорганічних матеріалів. Перші лазери було отримано на рубіні (1960 р.) і на склі з неодимом (1961 р.).

У твердотілих лазерах використовують монокристали оксидів елементів II – IV груп (Zn,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ti}_2$  та ін.), вольфрамати, молібдати, ніобати, фториди елементів тих самих груп Періодичної системи елементів Д. І. Менделєєва ( $\text{Ca}_2$ ,  $\text{Ba}_2$ ,  $\text{Mn}_2$ ,  $\text{La}_3$  та ін.), а також спеціальне активоване скло. Найширшого застосування набули рубін, гранат і флюорит.

*Рубін* являє собою кристал  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , у якому частина іонів алюмінію  $\text{Al}^{3+}$  замінена іонами  $\text{Cr}^{3+}$ . Рубін характеризується високим квантовим виходом (до 70 %), механічною міцністю, високою теплопровідністю й здатністю вирощувати великі оптично однорідні кристали.

*Ітрієво-алюмінієвий гранат*  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , легований неодимом  $\text{Nd}^{3+}$ , – найбільш перспективний лазерний матеріал. Характеризується низькою граничною енергією збудження, що дає можливість використовувати його в лазерах, що працюють у режимі безперервної генерації з початковою потужністю в кілька сотень ватів.

*Флюорит кальцію*  $\text{Ca}_2$  зазвичай активують ураном. Характеризується довжиною хвилі випромінювання, яка дорівнює 2,5 мкм, що в кілька разів більше від довжини хвилі випромінювання рубіну.

Переваги активних елементів на скляній основі (активовані рідкоземельними елементами силікатні, боратні, фосфатні та інші види скла): висока оптична однорідність, малі втрати, технологічність, дешева сировина й можливість масового виробництва.

Як активні середовища в рідких лазерах використовуються розчини дикетонатів рідкоземельних елементів (європію, тербію) в органічних розчинниках, а також розчини неорганічних сполук рідкоземельних елементів.

Переваги рідких активних середовищ: можливість створення будь-якого обсягу середовища (чим більше обсяг, тим вище потужність), відсутність втрат, обумовлених неоднорідністю й дефектністю структури, простота й дешевина виготовлення. Усе це визначає застосування рідин як активних середовищ дуже потужних і недорогих лазерів.

У газових лазерах як активні середовища використовуються пари міді й марганцю, інертні гази, а частіше їх суміші між собою або з парами кадмію й селену, а також вуглекислий газ, аміак. Основна відмінність газових лазерів полягає в тому, що вони мають вузькі

енергетичні рівні, високу монохроматичність і спрямованість. Газові лазери застосовуються при технологічних операціях зварювання, різання, паяння тощо, а також у системах зв'язку й локації.

#### 4.4.6. Рідкі кристали

Рідкими кристалами називають речовини, що перебувають у проміжному стані між ізотропною рідиною й твердим кристалічним тілом. З одного боку, вони мають плинність і здатність перебувати в каплеподібному стані як рідини, з іншого – для них характерна анізотропія властивостей як для твердих тіл.

Малі міжмолекулярні сили, що забезпечують упорядковану структуру рідкого кристала, є основою сильної залежності властивостей від зовнішніх факторів (температури, тиску, електричного поля) і відкривають широкі можливості для розробки індикаторних пристроїв різного призначення.

Рідкі кристали були відкриті 1888 р. австрійським ботаніком Ф. Ренітцером. Однак практичного застосування вони набули порівняно недавно.

Рідкокристалічний стан утворюють органічні сполуки з подовженою паличкоподібною формою молекул. Значну частину рідких кристалів становлять сполуки ароматичного ряду.

На цей час відомо більше 3000 органічних сполук, здатних існувати в рідкокристалічному стані.

Рідкокристалічні матеріали мають термохромний ефект – змінення кольорів текстури при змінненні температури. На цьому принципі працюють кольорові термометри. Оскільки при їх освітленні монохроматичним світлом змінюється інтенсивність розсіяного світла, то можливим є створення дуже чутливих датчиків температури на температурний інтервал  $-40...+250$  °С із чутливістю  $0,01$  °С. Колірні індикатори на рідкокристалічних матеріалах застосовують для технічної й медичної діагностики – одержання теплового поля. Такий самий принцип використовується для візуалізації ІЧ-випромінювання й НВЧ-полів.

### 5. НАПІВПРОВІДНИКОВІ МАТЕРІАЛИ

Точного визначення поняття «напівпровідник» не існує. Стандарти по-різному визначають напівпровідник, приймаючи за основу один з основних параметрів матеріалу. Нині напівпровідники визначають здебільшого за величиною питомого опору  $\rho$  або за шириною забороненої зони  $\Delta E$ .

За питомим опором напівпровідники визначаються як речовини, що займають проміжне положення між провідниками й діелектриками й мають питомий опір  $10^{-2} \dots 10^{12}$  мкОм·м, однак немає єдності в оцінюванні ні самих меж питомого опору, ні інтервалу між ними. Тому можна вважати, що наведені межі питомого опору  $\rho$  мають умовний (орієнтовний) характер, тим більше, що  $\rho$  для більшості матеріалів залежить від температури. Так, зі збільшенням температури питомий опір напівпровідників знижується настільки, що за цією ознакою в цьому випадку їх слід уважати провідниками. Навпаки, зі зменшенням температури питомий опір напівпровідника збільшується й може зрівнятися з питомим опором діелектрика.

Ширина забороненої зони  $\Delta E$  виражає енергетичні витрати на розрив зв'язку (звільнення електрона) і становить 0,08...3 еВ.

Більш низька провідність напівпровідників порівняно з металами пояснюється істотно меншою концентрацією вільних електронів  $n_n$ . Так, якщо в чистому металі концентрація електронів становить  $10^{28} \text{ м}^{-3}$ , то напівпровідник з концентрацією  $10^{25} \text{ м}^{-3}$  вважається виродженим, тобто непридатним до експлуатації як напівпровідник. Що стосується рухливості вільних електронів  $u_n$ , то в кристалічних напівпровідниках вона вища, а в аморфних – менша, ніж у металах. Крім того, різний і характер залежності концентрації від температури: у напівпровідниках вона збільшується, а в провідниках – залишається незмінною.

Від більшості діелектриків напівпровідники відрізняються механізмом електропровідності: у них він суто електронний, а в діелектриках – іонний.

Напівпровідники є найперспективнішими матеріалами, що мають порівняно з іншими такі переваги: малі розміри й масу; споживають мало енергії, прилади на їх основі забезпечують можливість прямого перетворення теплової, світлової та ядерної енергії на електричну; параметри їхні більш чутливі до дії зовнішніх факторів. Застосування напівпровідників є економічно вигідним, вони не є дефіцитними в сировинному плані; для них характерна висока надійність і великий термін експлуатації; їх виробництво й експлуатація екологічно чисті; вони не вичерпали своїх теоретичних можливостей і безупинно розвиваються.

## **5.1. Властивості, основні параметри й класифікація напівпровідникових матеріалів**

Електрофізичні властивості напівпровідників визначаються природою їхнього хімічного зв'язку, основний вид якого –



ковалентний. При наданні напівпровідникові енергії електрони збуджуються, залишають хімічний зв'язок і стають носіями струму електронного типу, а на їх місці утворюється незайнятий зв'язок – дірка. *Дірка* – вакантне місце, що переміщається в напрямку, протилежному руху електронів, створюючи ефект руху позитивного заряду.

Напівпровідник з електропровідністю, що створюється збудженими електронами хімічного зв'язку, називають власним напівпровідником або провідником *i-типу* (від слова *intrinsic* – власний).

Носії струму в напівпровіднику можна створити введенням домішок, якими є чужорідні або надлишкові власні атоми, а також усілякі дефекти кристалічних решіток. Однак керувати електропровідністю напівпровідників, використовуючи дефекти, практично неможливо. Тому прагнуть одержувати напівпровідникові матеріали з мінімальною кількістю дефектів з подальшим їх легуванням (домішки змінюють провідність напівпровідника на 8–10 порядків). У цьому випадку напівпровідник називають *домішковим*. Якщо провідність напівпровідника реалізується в основному електронами, то його називають напівпровідником *n-типу* (*n* – початкова буква слова *negative* – негативний), а при переважній дірковій провідності – напівпровідником *p-типу* (*p* – початкова буква слова *positive* – позитивний).

Відмінність провідності *n-* і *p-типів* полягає в тому, що в першому випадку заряд переноситься електронами високої енергії в зоні провідності, а в другому – електронами з низьким рівнем енергії, що переміщаються у валентній зоні по дірках від атома до атома.

Характер провідності напівпровідника визначається видом домішки. Домішки, що спричиняють переважно електронну провідність, називають *донорами*, а діркову – *акцепторами*. Якщо домішки розташовуються у вузлах решітки, то їх називають *домішками заміщення*, а якщо між ними – *домішками проникнення*. Атоми багатьох домішок можуть бути як донорами, так і акцепторами (тоді їх називають *амфотерними*).

Енергія валентних електронів атомів домішки може відповідати енергії валентної або забороненої зони напівпровідника (рис. 5.1). У першому випадку домішка неактивна, а в другому – активна. Енергетичні рівні активних домішок можуть бути розташовані поблизу дна зони провідності або поблизу стелі валентної зони.

Якщо рівень домішки розташований поблизу дна зони провідності, то електрони домішки можуть збудитися значно меншою енергією, ніж валентні електрони напівпровідника. Тому кількість

електронів, що надходять у зону провідності із рівня домішки, буде набагато більшою від кількості власних електронів, які «перекидаються» у ту ж зону.

Домішки, що поставляють електрони в зону провідності, називають донорами, а напівпровідник у цьому випадку – напівпровідником *n-типу*. Переважний електронний характер провідності пояснюється тим, що концентрація електронів у ньому більша, ніж концентрація дірок, що з'явилися внаслідок переходу електронів із валентної зони в зону провідності. Оскільки основними носіями заряду прийнято називати ті, концентрація яких більша, а неосновними, концентрація яких менша, то в напівпровіднику *n-типу* електрони будуть *основними*, а дірки – *неосновними* носіями.

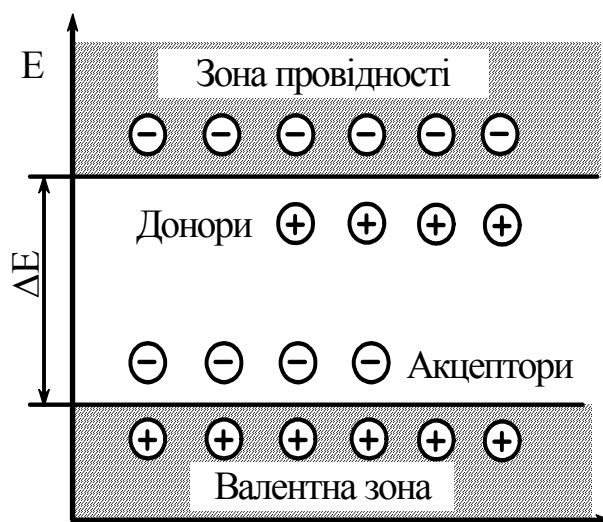


Рис. 5.1. Розташування рівнів домішок у забороненій зоні

У другому випадку теплове збудження сприяє переходу валентних електронів напівпровідника на вільні рівні домішок, що розташовуються поблизу стелі валентної зони. У такого напівпровідника концентрація дірок більша, ніж концентрація електронів, що перейшли з валентної зони в зону провідності, і його називають напівпровідником *p-типу* з основними носіями – дірками й неосновними – електронами. Домішки, що захоплюють електрони з валентної зони, називають акцепторами.

Що стосується амфотерних домішок, то результат їхнього заміщення залежить від розмірів атома домішки та його валентності. Наприклад, домішковий атом свинцю, маючи більші розміри, ніж атом

індію, при його заміщенні в решітці InSb поводитья як донор, а попадаючи в решітку AlSb і заміщаючи атом сурми, розмір атомів якої більший від розміру атомів свинцю, стає акцептором. Крім того, якщо, наприклад, чотиривалентний атом домішки заміщає в арсеніді індію InAs тривалентний атом індію, то він буде донором, а якщо п'ятивалентний атом миш'яку – акцептором. Таким чином, провідність напівпровідника визначається двома процесами (рухом електронів і рухом дірок), один із яких переважає. Тому сумарна електропровідність напівпровідника визначається сумою двох складових:

$$\gamma = e n_n u_n + e n_p u_p, \quad (5.1)$$

де  $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл – заряд електрона;  $n_n$  і  $n_p$  – концентрація електронів і дірок в напівпровідникові,  $\text{м}^{-3}$ ;  $u_n$  і  $u_p$  – рухливість електронів і дірок (відношення середньої швидкості руху до напруженості електричного поля  $E$ ),  $\text{м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ .

Рухливість електронів перевищує рухливість дірок. Наприклад, у кремнії  $u_n = 0,145 \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ , а  $u_p = 0,045 \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ . Таким чином, у напівпровіднику з однаковою кількістю вільних електронів і дірок провідність має електронний характер.

З комплексу фізичних, теплових, механічних, електричних та інших параметрів напівпровідника основними можна вважати питому провідність або питомий опір, ширину забороненої зони, концентрації основних і домішкових носіїв заряду, їхню рухливість і час життя, а також температурний коефіцієнт питомого опору.

*Питома провідність*  $\gamma$ ,  $(\text{мкОм} \cdot \text{м})^{-1}$ , характеризує здатність напівпровідника проводити електричний струм:

$$\gamma = e n u, \quad (5.2)$$

де  $n$  – концентрація носіїв,  $\text{м}^{-3}$ ;  $u$  – рухливість носіїв,  $\text{м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ .

*Ширина забороненої зони*  $\Delta E$  – це енергія, якої необхідно надати електрону напівпровідника, щоб він з валентного став електроном провідності. Вимірюється в електрон-вольтах (eВ) – внесистемних одиницях вимірювання енергії частинок, яка дорівнює  $1,60207 \cdot 10^{-19}$  Дж. Ширина забороненої зони визначає робочий температурний діапазон.

*Концентрація носіїв заряду*  $n_n$  або  $n_p$  – кількість електронів або дірок в одиниці об'єму напівпровідника. *Рухливість носіїв заряду*  $u_n$  і  $u_p$  характеризує швидкість переміщення носіїв у напрямку поля й визначає частотні властивості напівпровідникового матеріалу. *Час життя*  $\tau$ , с, носіїв заряду показує час їх існування з моменту збудження до моменту втрати енергії.

Матеріали класу напівпровідників – численні й різноманітні. До цього класу належать природні й синтетичні матеріали, які можуть

бути чистими елементами, окисами, хімічними сполуками й композиціями. Їх можна класифікувати за такими ознаками:

- за типом носіїв заряду – електронні й діркові;
- за ступенем чистоти напівпровідникового матеріалу – власні й домішкові;
- за хімічним складом – органічні й неорганічні;
- за кількістю елементів, що входять до складу напівпровідника, – елементарні (одноеlementні) і складні (багатоelementні), які у свою чергу можуть бути бінарними, потрійними й т.д.;
- за структурою – аморфні (склоподібні), кристалічні (полікристали й монокристали) і рідкі;
- за типом кристалічних решіток – алмазоподібні, типу решітки сфалериту, вюртциту тощо;
- за кількістю типів носіїв заряду – уніполярні (носіями заряду одного знаку), амфотерні (можуть бути як *n-типу*, так і *p-типу*), вироджені (подібні до провідників);
- за застосуванням – напівпровідники загального й спеціального призначення.

Основою сучасної електроніки є неорганічні моно- й полікристалічні напівпровідники. Монокристалічні напівпровідники – це порівняно прості системи із досконалою будовою. Достатньо повно вивчені, краще піддаються розрахункам, а прилади на їх основі більш надійні.

Перспективними напівпровідниками є аморфні (наприклад, Ge і Si), органічні й магнітні, які цей час недостатньо вивчені.

Останніми роками отримано клас речовин, які за властивостями займають проміжне положення між металами й напівпровідниками, – *безлужні напівпровідники*. Від металів вони відрізняються тим, що щільність заряду в них залежить від зовнішніх впливів і може бути доведена до як завгодно малої величини, а від напівпровідників – відсутністю граничної енергії. У них швидкість електронів вища в сотні разів, а енергетичну дірку можна створити тиском, магнітним полем і т.д. На базі безлужних напівпровідників можна виготовляти приймачі, що настроюються на потрібну довжину хвилі. Найбільш вивченим безлужним напівпровідником є телурид ртуті.

## **5.2. Основи процесів очищення напівпровідникових матеріалів**

Основні проблеми напівпровідникової техніки – очищення напівпровідника, тобто виготовлення власного напівпровідника, а також керування введенням і рівномірним розподілом домішок у

власному напівпровіднику малого об'єму. Ці завдання успішно вирішено завдяки вдосконаленню дифузійної техніки.

Для оцінювання чистоти речовини використовують таку класифікацію: «чиста» (маркування – ч, вміст домішок –  $2 \cdot 10^{-5} \dots 1$  %); «чиста для аналізу» (марка – чда, вміст домішок –  $1 \cdot 10^{-5} \dots 0,4$  %); «хімічно чиста» (марка – хч, вміст домішок –  $5 \cdot 10^{-6} \dots 0,5$  %) і «особливо чиста» (марка – осч, вміст домішок – 0,05 %). Останні три марки застосовують для напівпровідників. «Особливо чисті» речовини поділяють на класи А, В і С. До класу А належать речовини, чистоту яких можна визначити за вмістом основного компонента, а до класів В і С – за вмістом домішок: А1 – 99,9 %, В3 – 0,001 % (99,999 %). Для скорочення позначень замість кількості знаків 9 або 0 записують  $9_x$  або  $0_x$ , наприклад, запис  $99,9_{39}$  % означає 99,9999 %, а  $0,0_{41}$  – 0,00001 %. У «особливо чистих» речовинах обмежують вміст деяких домішок. У випадку обмеження за вмістом матеріал має таке маркування: 003ОСЧ10-5. Це означає, що в матеріалі особливої чистоти із загальним вмістом домішок 0,003 % обмежують десять домішок, сума їх не перевищує  $1 \cdot 10^{-5}$  %.

Нині поняття «чистота напівпровідника» значно розширилося, тому що стала важливою не тільки хімічна, але й фізична чистота, під якою розуміють відсутність структурних дефектів кристалічних решіток.

Для більшості напівпровідникових матеріалів проблему очищення вирішено. Однак для деяких матеріалів вона пов'язана з технологічними труднощами. Так, не вирішено проблему очищення напівпровідникових сполук із високою температурою плавлення, складним є очищення склоподібних напівпровідників. Та й саме очищення – дорогий процес, навіть для елементарних напівпровідників.

Зазвичай очищення напівпровідників здійснюють у дві стадії: на першій – одержують проміжні хімічні сполуки, які потім очищають (хімічне очищення), на другій – відновлюють компоненти з подальшим очищенням зонною плавкою або витягуванням з розплаву (кристалізаційне очищення).

Кристалізаційне очищення ґрунтується на *сегрегації*, тобто неоднаковій розчинності домішок у рідкій і твердій фазах. Домішки краще розчиняються в рідкій фазі речовини, тому при повільному остиганні розплаву напівпровідника вони виштовхуються міжфазною границею в область розплаву.

Процес *зонної плавки* – один з найбільш ефективних і продуктивних методів глибокого очищення напівпровідників. Здійснюється у вакуумі або середовищі захисного газу в спеціальних

печах. Злиток, що підлягає очищенню, поміщають у графітовий або кварцовий тигель (човник), розміщений у кварцовій трубі, по якій проходить захисний газ. Індуктор контуру високочастотного генератора переміщується вздовж злитка зі швидкістю  $(0,5 \dots 1,0) \cdot 10^{-4}$  м/с, унаслідок чого вузька зона плавлення (40...50 мм) рухається разом з індуктором і все більше насичується домішками, які концентруються у хвостовій частині зразка, що відрізається від зразка після п'яти–восьми послідовних переходів розплавленої зони в одному напрямку. Розплавлену зону можна також одержати нагріванням електронним потоком, підведенням тепла від нагрівачів та ін.

Деякі напівпровідникові матеріали, що взаємодіють із матеріалом тигля, очищають безтигельною зонною плавкою, закріпивши злиток нерухомо у вертикальному положенні в кварцовій трубі й переміщаючи 15–20 разів індуктор знизу вверху.

Більш високого ступеня очищення досягають при вирощуванні кристала напівпровідника методом витягування з розплаву, що проводять у вакуумі порядку  $10^{-4}$  Па.

### **5.3. Технологія одержання кристалічних напівпровідників**

Для одержання монокристалів напівпровідників найбільш широко застосовуються методи вирощування кристалів із твердої, рідкої й газоподібної фаз.

#### **5.3.1. Одержання кристалів із твердої фази**

Можна виділити п'ять основних методів вирощування кристалів із твердої фази:

- 1) рекристалізація (кристалізація без змінення симетрії решітки) за допомогою відпалу деформації;
- 2) рекристалізація при спіканні;
- 3) перекристалізація при поліморфних перетвореннях;
- 4) перекристалізація з перенасиченого твердого розчину;
- 5) перекристалізація з аморфного стану.

Переваги твердофазних методів вирощування кристалів: робочі температури нижчі від  $t_{пл}$ , тому простіша технологія; можливість одержання кристалів будь-якого профілю; розподіл домішок відповідає їх розподілу в початковому матеріалі.

*Рекристалізацію відпалом деформації* найчастіше застосовують для вирощування монокристалів металів. У матеріалах, що деформуються, пластична деформація змінює форму зерна,

виникають дефекти (дислокації, двійники й т.д.), тобто відбувається наклеп матеріалу. При відпалі сприятливо орієнтовані зерна укрупнюються за рахунок сусідніх.

Монокристали напівпровідників і діелектриків найчастіше одержують *спіканням* – відпалом без деформації.

*Перекристалізація при поліморфних перетвореннях* відбувається завдяки здатності речовин існувати в декількох кристалічних формах. Поліморфізм характерний практично для всіх хімічних елементів і багатьох сполук. Наприклад, процес одержання алмазу із графіту при  $t = 3000 \dots 3500$  °С і під тиском, більшим за 10 ГПа.

Метод *перекристалізації з аморфного стану* базується на розбіжності вільних енергій речовини в аморфному й кристалічному станах. Якщо аморфний зразок піддати відпалу при певній температурі, то в ньому почнуть утворюватися й рости центри кристалізації. Цим методом одержують тонкі монокристалічні шари напівпровідника на підкладці.

*Перекристалізація з перенасиченого твердого розчину* відбувається в системах з обмеженою розчинністю, починається з утворення кристалічних зародків нової фази з подальшим їх ростом. Застосовується для вирощування тонких епітаксialьних шарів.

### 5.3.2. Одержання кристалів із рідкої фази

Існують способи вирощування із власних розплавів і розчинів. Перший метод нині є найпоширенішим у промисловості (має найвищу продуктивність, характеризується швидкостями росту, у 100 разів вищим, ніж при інших методах). Реалізується різними методами: спрямованою кристалізацією, витягуванням кристалів з розплаву й зонною плавкою.

При *спрямованій кристалізації* ріст кристалів відбувається в контакті зі стінками тигля (контейнера). Переохолодження на фронті кристалізації здійснюється переміщенням тигля з розплавом відносно нагрівача, або нагрівача відносно тигля, або охолодженням тигля в тепловому полі з температурним градієнтом. Тиглі виготовляють із хімічно стійкого до розплаву й газової атмосфери матеріалу (кварцового скла, графіту, платини, оксидів алюмінію, берилію або магнію й т.д.). Застосовуються двозонні печі, що забезпечують дві ізотермічні області з температурою, більшою й меншою від температури плавлення. Цим методом одержують кристали діаметром до 200 мм завдовжки до 300 мм зі швидкістю до 10 мм/год при температурі 2000 °С ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ca}_2$ , Li і т.д.).

Найпоширенішими в промисловому виробництві великих монокристалів напівпровідників і діелектриків є методи витягування кристалів з розплаву. Принцип витягування вперше був запропонований 1916 р. Чохральським. Переваги методу: кристал росте вільно, не піддаючись механічному впливу з боку тигля; існує можливість візуального спостереження за процесом. Цим методом вирощують основну масу монокристалів кремнію (світовий випуск кремнію – більше 2 тис. т на рік) розмірами до 150 мм у діаметрі й до одного метра за довжиною.

*Вирощування кристалів зонною плавкою* здійснюється з використанням монокристалічного запалу, який установлюють встик до початкового матеріалу. На межі стику відбувається часткове плавлення запалу й матеріалу.

Вирощування кристалів з розчинів проводять при істотно нижчих температурах плавлення, ніж кристалізацію із чистих розплавів. Це дає можливість вирощувати кристали з високою  $t_{пл}$ . Лінійна швидкість росту кристалів становить  $10^{-3} \dots 10^{-2}$  см/год.

### 5.3.3. Одержання кристалів із газової фази

Кристали з газової фази вирощують за допомогою сублімації-конденсації, хімічного транспортування й розкладання (відновлення) газоподібних хімічних сполук.

Вирощування шляхом сублімації-конденсації являє собою процес безпосереднього переходу речовини із твердого стану в пароподібний (сублімація) з подальшою конденсацією пар, що утворилися.

Одержання матеріалів за допомогою *транспортних реакцій* (реакцій переносу) ґрунтується на оборотних гетерогенних реакціях за участю газової фази, що приводить до утворення проміжних газоподібних продуктів, за допомогою яких можна здійснити перенос речовини між двома реакційними зонами з різними тисками й температурами.

При методі *розкладання (відновлення)* газоподібних хімічних сполук пари речовини, що утворилися при його розкладанні, переносяться потоком інертного газу в зону кристалізації, де відбувається їх відновлення.

Розглянуті газові методи мають обмежене застосування для вирощування великих та однорідних монокристалів напівпровідників і діелектриків. Здебільшого їх використовують у технології напівпровідникових і мікроелектронних приладів для одержання тонких епітаксіальних шарів.



## 5.4. Елементарні напівпровідники

Напівпровідниками є дванадцять хімічних елементів Періодичної системи елементів Д. І. Менделєєва (табл. 5.1): бор В (III група); вуглець С, германій Ge, кремній Si, олово Sn (IV група); фосфор Р, миш'як As, сурма Sb (V група); сірка S, селенів Se, телур Те (VI група); йод J (VII група).

Таблиця 5.1

Хімічні елементи	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$\Delta E, \text{eV}$	$u_n, \text{м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$	$u_p, \text{м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$	$\rho, \text{Ом}\cdot\text{м}$
Бор	2300	1,54		10	
Вуглець	3540	5,5	0,18	0,12	
Кремній	1412	1,12	0,14	0,05	$3\cdot 10^3$
Германій	936...953	0,665	0,39	0,19	0,47
$\alpha$ -олово	231,9	0,08	0,3	0,011	$2\cdot 10^{-6}$
Селен	220	2,0		$0,2\cdot 10^{-4}$	
Телур	452	0,34	0,11	0,05	0,1...0,4
$\beta$ -сурма	630	0,11			
Фосфор (жовтий)	44,1	1,5			
Миш'як	818	1,2			
$\alpha$ -сірка	112,8	2,6			
Йод	113,5	1,25			

Самостійно використовуються тільки деякі з елементів (Ge, Si, Se та ін.), а інші – для легування й одержання складних напівпровідників. Одні елементарні напівпровідники (Se, Те, Si тощо) були відомі вже на початку, а інші (наприклад, Ge) – наприкінці XIX століття. Крім того, більшість напівпровідників застосовувалися в техніці для цілей, не пов'язаних з напівпровідними властивостями, і тільки з 1920 р. стали використовуватися як напівпровідникові матеріали.

*Бор* був відкритий 1808 р. Його вміст у земній корі –  $3\cdot 10^{-4}$  %. Бор має подібну до графіту аморфну й три кристалічні ( $\alpha$ ,  $\beta$  і тетрагональна) модифікації, які є напівпровідниками. Густина бору –  $2360 \text{ кг/м}^3$ , модуль пружності – 448 ГПа,  $\sigma_e = 1600 \dots 2450 \text{ МПа}$ .

Використовується бор як діркова домішка для Ge і Si, а також для виготовлення терморезисторів, лічильників частинок, сонячних батарей з високим ККД (близько 22 %).

*Вуглець* існує у двох алотропних формах – алмазу й графіту. Недавно синтезовано *карбін* (алотропна форма вуглецю з  $\Delta E = 1 \text{ eV}$  і гексагональною решіткою). Графіт за своєю природою близький до провідників, а чисті алмази – до діелектриків. Однак штучні алмази, які одержують із графіту й речовин, що містять вуглець, унаслідок введення домішок набувають напівпровідних властивостей. Ширина

забороненої зони  $\Delta E = 5,5$  еВ, а робочі температури – близько 700 °С. Застосовується для виготовлення складних напівпровідників групи  $A^{IV}B^{IV}$ , транзисторів, лічильників радіації, термісторів і т.д.

*Олово* має три модифікації –  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ . Модифікація  $\alpha$ -Sn (сіре олово) стійка до температури 13,2 °С і має напівпровідні властивості. Використовується для виготовлення напівпровідників групи  $A^{III}B^V$  як донорна домішка, тензометрів (SnSe) і т.д.

*Миш'як* відомий із глибокої стародавності. Миш'як – прекрасний легуючий елемент для германію й кремнію з високою розчинністю в них (порядку  $10^{26} \dots 10^{27}$  атом/м<sup>3</sup>). Використовується у вигляді GeAs і InSb в оптичній електроніці й для виготовлення лазерів.

*Сурма* має три аморфні й одну кристалічну модифікації, остання є напівпровідником із густиною 6690 кг/м<sup>3</sup>. Вміст у земній корі –  $5 \cdot 10^{-5}$  %.

*Сірка* відома з давніх часів. Міститься в рудах (порода із вкрапленнями сірки) і може бути самородною. Вміст у земній корі – 0,05 %. Має кілька модифікацій ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  – кристалічні,  $\mu$  – аморфна,  $\lambda$  – рідка), використовується у виробництві складних напівпровідників (сульфідів).

*Телур* відкрив 1782 р. угорець Ф. Мюллер. Належить до елементів, його вміст у земній корі –  $10^{-7}$  %. Відомо велику кількість мінералів з телуrom. Його одержують відновленням з окису  $TeO_2$ , що є продуктом переробки відходів сульфідних руд міді й свинцю. Телур має одну кристалічну модифікацію й густину 6220 кг/м<sup>3</sup>, характеризується ізотропією властивостей. У сполуках із Cd і Pb його використовують для виготовлення фотокатодів, фоторезисторів і фотоелементів, сонячних батарей, а в сполуках із Pb, Bi, Sb – болометрів, фільтрів і т.д.

*Йод* відкрив 1811 р. француз Б. Куртуа. Вміст йоду в земній корі становить  $10^{-4}$  %, міститься також у морській і буровій водах. Йодиди металів застосовують для виготовлення реле пам'яті, діодів, сонячних батарей і т.д.

*Селен* (Se) – один із перших напівпровідникових матеріалів. На його основі близько 100 років тому було виготовлено перший фотоопір. З 1933 р. селен – основний матеріал потужних напівпровідникових випрямлячів: надійних, економічних, простих за технологією, таких, що не потребують дотримання високої чистоти. Однак його властивості дотепер повністю не вивчено.

Вміст селену в земній корі – усього  $8 \cdot 10^{-5}$  %. Селен – аналог і супутник сірки. Як і сірка, телур і фосфор, належить до класу гомоланцюгових (з атомів одного типу) неорганічних полімерів. Селен являє собою суміш кільцеподібних молекул  $Se_2$  і багатоланкових

ланцюжків, що містять близько 1000 атомів, існує в трьох кристалічних ( $\alpha$ -Se,  $\beta$ -Se і  $\gamma$ -Se) і в декількох аморфних фазах. Напівпровідні властивості має тільки кристалічна гексагональна модифікація селену  $\gamma$ -Se, що є типовим дірковим напівпровідником, тоді як аморфний селен – діелектриком.

Властивості селену наведено в табл. 5.2.

Таблиця 5.2

Параметри	Селен	Германій	Кремній
Густина, кг/м <sup>3</sup>	4800	5300	2300
Робоча температура, °C		80	180
Концентрація носіїв заряду, м <sup>-3</sup>	$2,5 \cdot 10^{19}$	$2,5 \cdot 10^{13}$	$3 \cdot 10^{10}$
Модуль пружності, ГПа	54		106
Границя міцності при стисненні, МПа	54	6757	481...550

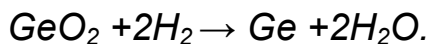
Селен застосовується для виготовлення випрямлячів (селенові стовпчики), фотоопорів і складних напівпровідників типу  $A^{II}B^{VI}$  – селенідів, які використовуються для одержання напівпровідникових приладів (селеніди Ва, Іn, Те, Sn, Pb, Sb, Bi і т.д.), фотоелементів і резисторів (селеніди підгрупи цинку й талію), термоелектричних пристроїв (селеніди Sb, Bi і лантаніди), датчиків для вимірювання магнітного поля (HgSe), тензометрів (селеніди Sn, Bi, Pb), люмінофорів (ZnSe, CdSe), лазерів (ZnSe) тощо. Оскільки селен майже прозорий в інфрачервоній області спектра, його використовують як фільтри й захисні покриття в приладах з інфрачервоним діапазоном.

*Германій* (Ge) – найбільш вивчений і застосовуваний напівпровідниковий матеріал. Його існування й основні властивості пророчив Д. І. Менделєєв. Був виявлений 1886 р. у Німеччині (звідси його назва) німецьким хіміком К. Вінклером в одному з мінералів. Початок промислового використання германію належить до 40-х років ХХ століття, коли він набув застосування як напівпровідниковий матеріал (1945 р. створено германієвий діод, а через три роки – транзистор).

Германій належить до групи розсіяних елементів (таких, що не утворюють помітних скупчень), тобто часто зустрічаються в природі, але в мінералах містяться в дуже малих кількостях. Відомо тільки сім мінералів, де його концентрація більше 1 %. Уміст Ge у земній корі становить  $7 \cdot 10^{-4}$  %, що в 1000 разів більше, ніж золота й платини.

Основні джерела промислового одержання германію: побічні продукти переробки мінералів і руд кольорових металів, відходи коксохімічного виробництва, зола кам'яного вугілля (у 1 т золи міститься 0,1 кг германію), газогенераторний пил і т.д.

Процес виробництва полікристалічного германію полягає в одержанні оксиду германію  $\text{GeO}_2$  і прожарюванні його при температурі  $t = 600 \dots 700 \text{ }^\circ\text{C}$  у середовищі водню, унаслідок чого германій відновлюється за реакцією



Крім того, полікристалічний германій одержують розкладанням тетрахлориду германію  $\text{GeCl}_4$  при високій температурі з подальшим сплавленням у злиток і його очищенням. Монокристали германію (діаметром близько 100 мм) вирощують із розплаву.

Германій – мінерал із суто ковалентним зв'язком і решіткою типу алмазу. Характеризується крихкістю – легко розколюється під час удару й вигинання. Основні властивості германію наведено в табл. 5.1 і 5.2. Злиток чистого германію коштує стільки ж, скільки й золото. Щорічний світовий видобуток германію становить більше 100 т.

У напівпровідниковій техніці використовують германій із власною й домішковою провідністю. Акцепторами для германію є елементи III групи (галій, індій), а донорами – елементи V групи (ванадій, сурма).

На основі германію випускають широку номенклатуру напівпровідникових приладів: площинних, лавинних, тунельних, точкових, імпульсних та інших діодів; низькочастотних, високочастотних, потужних і малопотужних транзисторів із граничною частотою 600 МГц. Оптичні властивості германію дають можливість використовувати його для виготовлення оптичних лінз і фільтрів, модуляторів світла й радіохвиль, фотодіодів і фототранзисторів, дозиметрів ядерного випромінювання, аналізаторів рентгенівської спектроскопії, термометрів опору.

Сплави германію із кремнієм (1...18 %) застосовують для виготовлення високотемпературних транзисторів і плівкових мікросхем, з бором (55...99 %) – для сонячних батарей. Сполуки германію використовують для виготовлення термісторів ( $\text{GeO}_2$ ), люмінофорів (германати). Крім того, германій, його сплави й сполуки набули застосування й у ненапівпровідниковій області, а саме: при виробництві рефлекторів великої відбивної здатності (плівковий Ge), скла, скляних електродів, емалей і глазурей ( $\text{GeO}_2$ ), катодів електронних ламп (сплав системи Al-Ge-Si), припоїв (сплави Au-Ge, Sn-Cd-Ge, Al-Ge-Si та ін.), антикорозійних покриттів (сплави Sn-Ge; Sb-Ge), магнітних матеріалів (сплав Nb-Ge-Ti).

*Кремній* (Si) – основний матеріал сучасного напівпровідникового виробництва, а як матеріал інтегральних мікросхем – єдиний. Уперше був отриманий 1811 р., але ідентифікований 1823 р. І. Я. Берцеліусом, який назвав його силіцієм. Як напівпровідниковий

матеріал набув широкого застосування тільки наприкінці 50-х років ХХ століття після відкриття безтигельного зонного очищення кремнію, тому що тигельні методи через високу його хімічну активність були неприйнятними.

Кремній – один з найпоширеніших елементів у земній корі (29,5 %), але через свою хімічну активність у вільному стані в природі не існує, а входить до складу більшості гірських порід і мінералів у вигляді сполук. Початковою сировиною для одержання полікристалічного кремнію є двоокис кремнію  $\text{SiO}_2$ , з якого його відновлюють матеріалом, що містить вуглець. Поширені й методи виробництва кремнію шляхом відновлення воднем з  $\text{SiCl}_4$  або розкладанням сполук  $\text{SiH}_4$  і  $\text{SiHCl}_3$ . Монокристалічний кремній одержують із полікристалічного методом витягування за Чохральським.

Кремній має кубічну форму решітки типу алмазу й відрізняється від германію меншими розмірами атомів, більш міцним ковалентним зв'язком. Він важко переробляється й очищається, має більш високу температуру плавлення й більш широку заборонену зону (див. табл. 5.1).

Усі домішки кремнію можна поділити на нейтральні, акцепторні, донорні й такі, що створюють у забороненій зоні глибокі енергетичні рівні. Нейтральні домішки (H, N, Ge, Sn, Pb, інертні гази) не змінюють типу електропровідності й кількості носіїв заряду, акцепторами є елементи III групи (B, Al, Ga, In, Tl), а донорами – елементи V групи (P, As, Sb, Bi, N). Елементи I, II, VI і VII груп створюють глибокі енергетичні рівні й можуть бути як донорами, так і акцепторами.

Кремній маркують аналогічно до маркування германію. Наприклад, марка кремнію КДБ7,5/0,1 означає таке: кремній дірковий, легований бором з питомим опором 0,75 Ом·мм і дифузійною довжиною 0,1 мм.

Із кремнію виготовляють випрямні (струм – близько 1500 А, а зворотна напруга – близько 1500 В), імпульсні й НВЧ-діоди, різні транзистори (біполярні, польові, планарні та ін.) з робочими частотами до 10 ГГц, стабілітрони (із напругою 3...400 В), тиристори, фоточутливі прилади, сонячні батареї із ККД близько 10...12 %, мікросхеми, детектори ядерного випромінювання, датчики Холла, тензодатчики тощо.

Порівняно з германієм кремній має більш високу робочу температуру (ширшу заборонену зону  $\Delta E$ ), але більш низьку частоту (меншу рухливість носіїв).

## 5.5. Складні напівпровідники

Властивості простих напівпровідників не завжди відповідають вимогам сучасної напівпровідникової техніки. Тому було розроблено складні напівпровідники (органічні й неорганічні), до яких належать:

- подвійні, потрійні й більш складні хімічні сполуки вигляду  $A_x^m B_y^n C_z^p$ , де  $m$ ,  $n$  і  $p$  – номери груп Періодичної системи, а  $x$ ,  $y$  і  $z$  – кількість атомів елемента в сполуці;
- тверді розчини простих або складних напівпровідників;
- оксидні напівпровідники;
- композиційні напівпровідникові сполуки;
- органічні напівпровідники;
- аморфні й склоподібні напівпровідники.

### 5.5.1. Складні напівпровідникові сполуки

До складу складних хімічних сполук входять два або більше елементів. Для них є характерним ковалентно-іонний (змішаний) зв'язок, причому іонна складова зв'язку виникає внаслідок різної спорідненості до електронів елементів сполуки. Найбільш широкого застосування набули бінарні сполуки типу  $A^{III}B$ ,  $A^{IV}B^{IV}$ ,  $A^{II}B^{VI}$  і потрійні на основі сполук  $A^{III}B-A^{IV}B^{IV}$  і т.д.

#### *Напівпровідникові сполуки типу $A^{IV}B^{IV}$*

Єдиною бінарною сполукою типу  $A^{IV}B^{IV}$  є карбід кремнію SiC, стехіометричний склад якого: близько 70 % кремнію й 30 % вуглецю. Уперше цю сполуку отримав 1924 р. І. Я. Берцеліус. Має кубічну  $\beta$ -Si, (що кристалізується при  $t < 2000$  °C) і гексагональну  $\alpha$ -Si модифікації. Гексагональна модифікація утворюється при  $t > 2000$  °C і характеризується політипізмом: існує кілька видів  $\alpha$ -SiC, що різняться порядком розташування атомів і значенням сталих с кристалічної решітки (при незмінній сталій а). Нині відомо більше 100 політипів карбіду кремнію з різною орієнтацією одного шару однойменних атомів відносно іншого при збереженні однаковості ближнього порядку в розташуванні атомів, ширини забороненої зони й рухливості електронів.

Політипізмом карбіду кремнію керують за допомогою температури, швидкості росту кристалів, складу кристалізаційного середовища, типу легуючих домішок та ін. Карбід кремнію, маючи велику енергію зв'язку атомів, є міцною (твердість трохи менша, ніж алмазу), жаростійкою (робоча температура 400...500 °C) і хімічно

стійкою сполукою. Густина карбіду кремнію –  $3300 \text{ кг/м}^3$ , ширина забороненої зони для  $\beta\text{-SiC}$  –  $\Delta E = 2,39 \text{ eV}$ , а для різних політипів  $\alpha\text{-SiC}$  змінюється в інтервалі  $\Delta E = 2,74 \dots 3,34 \text{ eV}$ , рухливість електронів і дірок не перевищує  $0,01$  і  $0,02 \text{ м/(В}\cdot\text{с)}$ .

У напівпровідниковій техніці застосовують полі-, монокристалічний і порошкоподібний SiC. Полікристалічний – одержують відновленням  $\text{SiO}_2$  вуглецем, монокристалічний – вирощуванням кристалів при температурах  $t = 2400 \dots 2600 \text{ }^\circ\text{C}$  із газової фази полікристалічного карбіду кремнію, який використовується також для одержання шляхом дроблення порошкоподібного SiC.

Тип провідності й колір кристалів визначаються видом домішок або надлишком атомів Si і C над SiC стехіометричного складу, що є безбарвним. Домішки елементів V групи (N, P, As, Sb, Bi) і залізо дають ясно-зелений колір і провідність *n-типу*, а елементи II (Ca, Mg) і III (B, Al, Ga, In) груп – блакитне й чорне забарвлення й провідність *p-типу*. Надлишок кремнію забезпечує електронну провідність, а вуглецю – діркову.

Карбід кремнію має здатність до люмінесценції у видимій області спектра, кольори якої (від червоного до фіолетового) одержують на основі його різних політипів змінення домішкового складу. Люмінесценцію SiC покладено в основу виготовлення різних світлодіодів, що застосовуються для світлових еталонів і опорних джерел світла у вимірювальних пристроях.

На основі SiC виготовляють різні напівпровідникові прилади: потужні випрямні діоди, високотемпературні тензорезистори, лічильники частинок високої енергії, польові транзистори, термістори й т.д.

Порошкоподібний карбід кремнію використовують для виготовлення композиційних напівпровідників, що складаються з SiC і зв'язувальної речовини: тирит (SiC із глинистим зв'язуючим), лєтин (SiC з ультрафарфором), силіт (SiC, Si і C), віліт (SiC з рідким склом). На їх основі виготовляють нелінійні опори (*варистори*) для пристроїв автоматики, ЕОМ і приладів, високотемпературні нагрівачі печей й поглиначі хвилеводів. Плівки аморфного SiC використовують для виготовлення світлодіодів, сонячних елементів, мішеней відиконів і т. д.

### *Напівпровідникові сполуки типу $A^{III}B^V$*

Напівпровідникові сполуки типу  $A^{III}B^V$  являють собою хімічні сполуки металів III групи (Al, B, Ga, In) з металоїдами V групи (N, P, As і Sb). Використовуються з 50-х років XX століття. Їх класифікують за

металоїдним елементом: нітриди, фосфіди, арсеніди й антимоніди. Нітриди мають гексагональну кристалічну структуру типу *вюртциту*, а інші – кубічну типу решітки цинкової обманки ZnS (*сфалериту*). Для них усіх характерним є донорно-акцепторний зв'язок: три міжатомних зв'язки мають електронний характер, а один – іонний.

Сполуки типу  $A^{III}B^V$  одержують прямим або непрямим синтезом. Прямий – полягає в тому, що початкові речовини використовуються в елементарному вигляді, а непрямий – хоча б один з компонентів застосовується у вигляді його хімічної сполуки. Так, при прямому синтезі сполуки InSb індій і сурма безпосередньо сплавляються у кварцовому тиглі в атмосфері водню. На першому етапі непрямого синтезу використовують окислювально-відновні реакції, реакції заміщення, обміну, а потім сплавлення. Що стосується монокристалічних сполук, то їх одержують методами, аналогічними методами одержання германію й кремнію.

Температури плавлення сполук  $A^{III}B^V$ , за винятком InSb, вища від температур плавлення початкових елементів, а ширина заборонених зон становить 0,18...2,45 еВ. Особливість цих сполук – висока рухливість носіїв (близько  $7,8 \text{ м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ ), наявність багатьох оптичних явищ. Донорними домішками для сполук  $A^{III}B^V$  є елементи VI групи (S, Se, Te), а акцепторами – елементи II групи (Be, Mg, Zn, Cd).

З усіх напівпровідникових сполук типу  $A^{III}B^V$  найбільшого поширення набули арсенід галію, антимонід індію, арсенід індію й фосфід галію.

*Арсенід галію* GaAs має кращі властивості й більш широку область застосування, ніж германій і кремній (частота – близько  $10^{11}$  Гц, робоча температура – близько  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Delta E = 1,43 \text{ еВ}$ ). Використовується для виготовлення тунельних діодів, генераторів НВЧ-коливачів, перетворювачів світла, датчиків температури, транзисторів, фотолюмінесцентних джерел світла, лазерів з довжиною хвилі випромінювання 0,83...0,92 мкм, інтегральних мікросхем і т.д.

*Антимонід індію* InSb – найбільш вивчений напівпровідник із групи  $A^{III}B^V$ . Характеризується власною провідністю ( $\Delta E = 0,18 \text{ еВ}$ ), великою термоЕРС, високою фоточутливістю. Застосовується для виготовлення фотоелементів, перетворювачів Холла, оптичних фільтрів, термоелектричних генераторів і т.д.

*Фосфід галію* GaP має широку заборонену зону ( $\Delta E = 2,26 \text{ еВ}$ ), характеризується високою хімічною й термічною стійкістю, випромінювальними переходами у видимій частині спектра. Основна область його застосування – виробництво світлодіодів з



різними кольорами світіння, сонячних батарей тощо.

*Арсенід індію* InAs характеризується високою рухливістю носіїв заряду, невеликою шириною забороненої зони ( $\Delta E = 0,36$  eV), підвищеною чутливістю до дії світла, температури тощо. Використовується для виготовлення терморегуляторів, оптичних фільтрів, джерел інфрачервоного випромінювання, приладів з гальваномагнітним і магніторезистивним ефектами.

Напівпровідникові сполуки типу  $A''B^V$  одержують у вигляді монокристалів або епітаксіальних шарів, у тому числі й у складі різного роду гомо- й гетероструктур. Перші дві букви означають тип сполуки (IC – індій – сурма, АГ – арсенід галію, ФІ – фосфід індію й т.д.), третя – легуючий елемент (ОТ – олово, Т – телур, Ц – цинк, С – сірка), четверта – вид провідності (Е – електронна, Д – діркова). Додаткові букви в позначеннях: Ч – метод Чохральського, Н – напрямлена кристалізація, Н – напівізолювальний, В – високоомний.

### *Напівпровідникові сполуки типу $A''B^{VI}$*

До напівпровідникових сполук типу  $A''B^{VI}$  належать бінарні сполуки халькогенів (S, Se, Te) з металами всіх груп Періодичної системи елементів (частіше II групи – Zn, Cd, Hg). Ці сполуки – алмазоподібні напівпровідники, що кристалізуються в кубічних (фалерит) або гексагональних (вюртцит) решітках. Хімічний зв'язок сполук  $A''B^{VI}$  – ковалентно-іонний з переважанням іонної складової, що приводить до більших значень ширини забороненої зони й заниженої рухливості носіїв заряду.

Більшість із них існує у вигляді природних мінералів або їх одержують осадженням з водних розчинів солей за допомогою сірководню (сульфіди й телуриди) або безпосереднім сплавленням початкових компонентів (селеніди). Сполуки  $A''B^{VI}$  використовують як у монокристалічному (одержують вирощуванням кристалів з розплаву або напрямленою кристалізацією), так і в полікристалічному й плівковому вигляді (одержують осадженням з парової фази).

Домішки в сполуках  $A''B^{VI}$  підпорядковуються в основному тим самим законами, що й в інших напівпровідниках. Домішки заміщення з валентністю, меншою, ніж валентність атомів, що витісняють, – акцептори, а з більшою – донори. Так, домішки елементів I групи (Cu, Ag, Au) – акцептори, а III групи (Al, Ga, In) – донори.

Напівпровідники  $A''B^{VI}$  можуть бути уніполярними (сульфіди й селеніди є напівпровідниками *n-типу*, ZnTe – *p-типу*) і амфотерними (телуриди). Усі вони мають високу чутливість до різних

випромінювань – від інфрачервоного до рентгенівського, тому основна область їх застосування – виготовлення люмінофорів усіх видів люмінесценції й фоторезисторів.

Серед напівпровідників типу  $A^{II}B^{VI}$  найбільш широко використовуються халькогеніди цинку (ZnS, ZnSe, ZnTe) і кадмію (CdS, CdSe, CdTe).

Сульфід цинку ZnS існує в трьох кристалічних модифікаціях: кубічній ( $\beta$ -ZnS), гексагональній ( $\alpha$ -ZnS) і ромбоєдричній. При кімнатній температурі більш стійкою є кубічна модифікація. У природі сульфід цинку існує у вигляді мінералів цинкової обманки або вюртциту. Має фоторезистивні, фото- й електролюмінесцентні властивості. Його плівки мають п'єзоэффект. Сульфід цинку є основною складовою сульфідних люмінофорів, що застосовуються в світлотехніці, при виготовленні електронно-оптичних перетворювачів, телевізійних, радіолокаційних та осцилографічних трубок, екранів рентгенівського випромінювання, твердотільних перетворювачів зображення. Сульфід цинку характеризується яскравістю й високою світловіддачею у видимій області спектра. Змінюючи тип активатора й режим активування, можна змінювати кольори й тривалість післясвітіння.

Розрізняють три основних типи люмінофорів на основі сульфиду цинку: сульфід цинку, тверді розчини ZnS-CdS і ZnS-ZnSe. Активаторами є золото, мідь, марганець, а активувальною домішкою – надлишок цинку в сульфіді (*самоактивований* люмінофор). Уведення сульфиду кадмію (48 % ZnS + 52 % CdS) приводить до зміщення спектра люмінесценції в бік більш довгих хвиль. Монокристали сульфиду цинку мають високу оптичну прозорість в інфрачервоній області й використовуються для виготовлення вхідних вікон і лінз в оптико-електронних пристроях. Тонкі плівки сульфиду цинку застосовуються для оптичних деталей з германію й кремнію, а їх п'єзоэффект – у деяких акустичних пристроях.

*Селенід цинку* ZnSe має дві кристалічні модифікації – кубічну й гексагональну. Полікристалічний селенід цинку одержують при безпосередній взаємодії елементів, а також осадженням з водних розчинів солей цинку за допомогою  $H_2Se$  і вирощуванням з парової фази або з розплаву. При надлишку селену селенід цинку – напівпровідник *p*-типу, а при надлишку цинку – напівпровідник *n*-типу. Селенід цинку виявляє фоторезистивні, фото- й електролюмінесцентні властивості, оптичну прозорість в ІЧ-діапазоні. В оптичній кераміці його застосовують для виготовлення лінз.

*Телурид цинку* ZnTe має кубічну, гексагональну й ромбоєдричну модифікації. Способи одержання телуриду цинку аналогічні

відповідним процесам для сульфїду кадмію й селенїду цинку. При надлишку телуру телурид цинку – напівпровідник *p-типу*, при надлишку цинку – *n-типу*. Він має електролюмінесцентні й фоторезистивні властивості.

*Сульфїд кадмію* CdS відомий у двох кристалічних формах – гексагональній і кубічній. Методи одержання такі самі, що й для сульфїду цинку. Монокристали одержують вирощуванням з його розплаву, а полікристалічні фоточутливі шари – осадженням суспензій сульфїду кадмію у водному розчині CdCl<sub>2</sub> з подальшим їх спіканням. Сірчистий кадмій – напівпровідник *n-типу*. Використовується в оптичній електроніці для виготовлення фоторезисторів, люмінофорів, а також у твердотільних перетворювачах зображення й підсилювачах світла. Плівки сульфїду кадмію мають п'єзоефект і застосовуються в деяких акустичних схемах.

*Селенїд кадмію* CdSe відомий у кристалічних модифікаціях:  $\alpha$ -CdSe з гексагональною структурою й  $\beta$ -CdSe з кубічною структурою (порівняно нестійка). Його одержують із водних розчинів солей кадмію осадженням H<sub>2</sub>Se. Монокристали вирощують із газової фази й із розплаву під тиском. Зазвичай мають електропровідність *n-типу*. Надлишок селену приводить до появи електропровідності *p-типу*. Тонкі плівки селенїду кадмію виготовляють його випаром у вакуумі.

Селенїд кадмію застосовується для виготовлення фоторезисторів і як оптичний матеріал, прозорий в інфрачервоній частині спектра.

*Телурид кадмію* CdTe існує в кубічній і гексагональній модифікаціях. Матеріал одержують сплавленням початкових елементів у вакуумованих запаяних кварцових ампулах, а монокристали CdTe – напрямленою кристалізацією при охолодженні розплаву. Надлишок кадмію або телуру приводить відповідно до провідності *n-* або *p-типу*. Телурид кадмію характеризується значною фотопровідністю й використовується як оптичний матеріал, прозорий в інфрачервоній частині спектра.

*Сульфїд ртуті* HgS відомий у двох формах –  $\alpha$ -HgS (червона кіновар) і  $\beta$ -HgS (чорна метакіновар). Кристалічна структура  $\alpha$ -HgS – тригональна, а  $\beta$ -HgS – кубічна, ізоморфна сфалериту (менш стійка). При реакціях у розчинах осаджується, як правило, чорна модифікація. Монокристали вирощують гідротермальним способом або при сублімації з газової фази. Кіновар звичайно характеризується електронною провідністю з дуже низькою рухливістю носіїв заряду. Монокристали кіноварі мають високу оптичну прозорість в інфрачервоній частині спектра.

### *Напівпровідникові хімічні сполуки елементів інших груп*

До таких належать сполуки типів  $A^{IV}B^{VI}$ ,  $A^VB^{VI}$ ,  $A^{II}B^V$  та ін. Типові напівпровідники типу  $A^{IV}B^{VI}$  – це халькогеніди елементів IV групи (Ge, Sn, Pb). Халькогеніди свинцю, телурид олова й  $\beta$ -GeTe кристалізуються в кубічних гранецентрованих решітках, селеніди й сульфід германію й олова – в орторомбічних.

Кристали групи  $A^{IV}B^{VI}$  одержують усіма відомими методами. Ширина їхньої забороненої зони становить 0,18...1,8 еВ. На основі групи  $A^{IV}B^{VI}$  створено тверді розчини систем PbTe-SnTe, PbSe-SnSe, PbS-Sn.

Напівпровідникові сполуки типу  $A^{IV}B^{VI}$ , маючи фоторезистивні властивості, високий коефіцієнт термоЕРС і низьку теплопровідність, є ефективними матеріалами для виготовлення напівпровідникових термоелементів, що працюють при температурах 300...700 °С, фоторезисторів, лазерів інфрачервоного діапазону тощо.

Серед халькогенідів елементів V групи застосовуються сполуки типу  $A^V_2B^{VI}_3$ , а саме: сульфід сурми  $Sb_2S_3$ , селенід  $Bi_2Se_3$  і телурид  $Bi_2Te_3$  вісмуту. Вони кристалізуються в ромбічні й ромбоедричні структури низької симетрії, що й пояснює їхню сильну анізотропію властивостей. Оскільки вони мають високу чутливість до освітлення, то їх використовують для виготовлення фотопровідних мішеней передавальних телевізійних трубок, а високий коефіцієнт термоЕРС дає можливість застосовувати їх для вимірювання температури.

Напівпровідники типу  $A^{III}B^V_2$  ( $Zn_3Sb_2$ ,  $Cd_3As_2$ ,  $Zn_3As_2$ ,  $Zn_3P_2$ ) застосовують здебільшого для виготовлення фоторезисторів і сонячних батарей.

Слід зазначити, що складні напівпровідники взагалі й халькогеніди зокрема – надзвичайно перспективні матеріали, властивості яких ще не досягли своїх теоретичних меж і їх продовжують досліджувати.

### *Тверді розчини напівпровідників*

Серед твердих розчинів простих напівпровідників застосовуються сплави германію й кремнію, які поєднують у собі кращі властивості обох елементів. Оскільки тип кристалічних решіток у них однаковий, а їх сталі незначно різняться, то утворюються тверді розчини з необмеженою розчинністю. Змінюючи співвідношення германію й кремнію, можна керувати параметрами сплаву: шириною забороненої зони  $\Delta E = 0,7...1,2$  еВ, рухливістю електронів і дірок. Вони можуть легуватися фосфором, сурмою (донори) і бором

(акцептори).

Сплави германію (5...20 %) і кремнію мають більші коефіцієнти термоЕРС і теплопровідності. Їх застосовують у термопарах і термоелектричних генераторах великої потужності. Незалежність їх коефіцієнта Холла від температури в інтервалі 70...400 °С дає можливість використовувати ці сплави для виготовлення датчиків Холла.

У напівпровідниковій техніці застосовуються й тверді розчини складних напівпровідників. Так, сульфід цинку утворює безперервний ряд твердих розчинів з CdS, CdSe і ZnSe. Тверді розчини типу  $Zn_xCd_{1-x}$  – прекрасні люмінофори з підвищеною віддачею, а типу  $ZnS_xSe_{1-x}$  – характеризуються високою стабільністю параметрів.

Приймачі далекого інфрачервоного випромінювання виготовляють на твердих розчинах  $Cd_xHg_{1-x}Te$  зі спектром fotocутливості в області 8...14 мкм. Для виготовлення термоелементів використовуються тверді розчини  $0,25Pb\cdot0,5PbSe\cdot0,25PbTe$  і  $0,3PbS\ 0,7PbSe$ .

Великий науковий і практичний інтерес становлять тверді розчини з повною розчинністю на основі телуридів Pb і Sn, що мають унікальну здатність змінювати ширину забороненої зони  $\Delta E$  залежно від складу твердих розчинів. Їх використання є перспективним для інжекційних лазерів з випромінюванням у спектрі до 30 мкм, що відповідає максимальній довжині хвилі випромінювання напівпровідникових лазерів.

### Оксидні напівпровідники

Оксидні напівпровідники – бінарні сполуки полярного типу, що містять кисень у сполученні з елементами I–VI груп Періодичної системи, які мають переважно іонний зв'язок.

Їх формула  $MeO$  або  $MeO_2$ , де  $Me$  – Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Zn, Cd, Hg. Випускають їх у вигляді моно- й полікристалічних спечених зразків нульової пористості. Електропровідність оксидних напівпровідників стехіометричного складу завжди більша від електропровідності діелектриків і менша від електропровідності германію й кремнію. Оксиди Zn, Mg, Ba, Al, Pb мають провідність *n*-типу, оксид Fe – *p*-типу, а інших – є амфотерними.

Найбільш широкого застосування серед оксидних напівпровідників набули оксиди  $Cu_2O$  і Zn. 1926 р. на основі  $Cu_2O$  було створено перший міднозакисний випрямний діод (купроксний випрямляч), а пізніше – перші фотоелемент і фоторезистор. Оксид цинку використовують для самоактивованого люмінофора Zn:Zn

фоточутливого шару електрофотографічного паперу. Тонкі плівки мають п'єзоефект. Оксиди кальцію й барію застосовують для активних шарів оксидних катодів, кадмію – для виготовлення оптичних і прозорих електропровідних покриттів.

### *Органічні напівпровідники*

Нині відомо більше 50 органічних напівпровідників з дірковою або електронною електропровідністю. Це група поліаценів, азоароматичних сполук, фталоціанідів і монокристалів. Однак дотепер не отримані органічні напівпровідники, у яких можливе створення *p-n*-переходів. Головна причина цього – мала рухливість носіїв і слабкий вплив домішок на питомий опір органічних напівпровідників. Тому на цей час вони не є конкурентами для неорганічних напівпровідників.

Органічні напівпровідники – це сполуки зі сполученими зв'язками. Їх можна поділити на молекулярні кристали, молекулярні комплекси, металоорганічні комплекси, полімерні напівпровідники й напівпровідники-пігменти.

До *молекулярних кристалів* належать ароматичні сполуки (наприклад, нафталін і фенатрен), для яких характерною є діркова провідність, енергія активації – 1,4...3,7 еВ, питомий опір  $\rho = 10^{12} \dots 10^{13}$  Ом·м.

*Молекулярні комплекси* являють собою сполуки донорно-акцепторного типу. Їхня провідність більша, ніж молекулярних кристалів. Енергія активації  $E_a$ , наприклад, тетраціанетиленафталіну дорівнює 0,85 еВ.

*Металорганічні комплекси* – низькомолекулярні речовини із включенням атома металу в їхню молекулу (наприклад, фталоціанін міді). Характеризуються енергією активації  $E_a > 1$  еВ, високою рухливістю носіїв, дірковою провідністю й здатністю полімеризуватися.

*Полімерні напівпровідники* мають довгі ланцюги з'єднання, тому порівняно з низькомолекулярними вони мають більшу електропровідність і меншу енергію активації. Розрізняють матеріали з гетеро- й металоциклами, з ациклічною системою сполучення й ароматичних ядер у ланцюзі сполучення. Приклад полімерного напівпровідника – поліакрилонітрил, у якого  $E_a = 0,3 \dots 0,7$  еВ,  $\rho = 10^2 \dots 10^6$  Ом·м.

Незважаючи на властиві органічним напівпровідникам недоліки, вони мають й переваги, які зумовили їх застосування: фотоелектричний ефект, велика термоЕРС, залежність опору  $\rho$  від

тиску, п'єзоефект та ефект Холла. Крім того, вони еластичні, тобто здатні утворювати плівки й волокна. На їх основі розроблено діоди й тріоди, генератори шуму, термістори ( $t = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), варистори, фоторезистори, термодатчики, п'єзоелементи, дозиметри випромінювання, тензодатчики, елементи лазерів, детектори інфрачервоного випромінювання й т.д. П'єзоелектричні властивості деяких органічних напівпровідників дали можливість використовувати елементи на їх основі як індуктивності, завдяки чому вирішено проблему зменшення розмірів одного з елементів електронних ланцюгів – індуктивності, що не піддається дотепер процесу мініатюризації.

### *Аморфні й склоподібні напівпровідники*

*Аморфні напівпровідники* – матеріали з нерегулярним розташуванням частинок. Розташування атомів у них має певну закономірність, але ступінь їх упорядкованості істотно менший, ніж у кристалах. Зацікавленість ними виникла у 80-ті роки минулого сторіччя, після того як у них було відкрито ефекти перемикавання й пам'яті.

*Ефект перемикавання* полягає в тому, що при певній критичній напруженості електричного поля зі збільшенням напруги опір  $\rho$  стрибком зменшується на кілька порядків за  $10^{-7}\dots 10^{-6}$  с. Існують десятки матеріалів, які маючи ефект перемикавання, витримують до  $10^8$  перемикань. Найбільшого застосування набула композиція Te(48 %)-As(30 %)-Si(12 %)-Ge(10 %).

*Ефект пам'яті* полягає в тому, що опір  $\rho$  стрибком зменшується на чотири–сім порядків і залишається незмінним до подачі сильного імпульсу напруги. Дія запам'ятовувальних пристроїв з аморфних напівпровідників ґрунтується на ефекті пам'яті.

Крім того, для аморфних напівпровідників характерними є значна залежність опору  $\rho$  від температури (терморезистори) і певні магнітні властивості (магнітні напівпровідники).

Протягом останніх років було отримано аморфні елементарні напівпровідники, зокрема Si і Ge. Однак виявилось, що створити *p-n-переходи* в них неможливо, тому що ці напівпровідники мають таку кількість дефектів, що введення домішок не змінює істотно їхніх властивостей. Процес одержання аморфних напівпровідників дешевший й простіший, ніж кристалічних, нині вони стали широко використовуватися в сонячних батареях.

Аморфними напівпровідниками якоюсь мірою є й склоподібні напівпровідники, що мають, на відміну від безладної структури

аморфних напівпровідників, певні, хоча й сильно деформовані, решітки.

Розрізняють оксидні склоподібні напівпровідники, що складаються зі сполук окисів, наприклад  $V_2O_5$ - $P_2O_5$ - $MeO_x$  (де  $Me$  – метал: кадмій, цинк, сурма, кобальт і т.д.), і халькогенідні, що являють собою сполуки елементів з сіркою, селеном або телуром, наприклад  $As_2Se_3$ ,  $As_2Te_3$  і т.д.

Для склоподібних напівпровідників характерними є ширина забороненої зони  $\Delta E = 1,5 \dots 2,5$  еВ, мала рухливість носіїв, особливі оптичні властивості. Вони прозорі в інфрачервоній області спектра, мають високу fotocутливість і низьку провідність ( $\rho = 10^{12}$  Ом·м), використовуються в оптичній електроніці, телевізійній техніці, а також як підложки в мікросхемах.

## 5.6. Спеціальні напівпровідники

Напівпровідники мають такі фізичні властивості, на яких ґрунтується робота багатьох напівпровідникових приладів, вимірювальних та інших пристроїв. Це, у першу чергу, ефекти випрямлення й посилення, що базується на створенні в напівпровідниках *p-n-переходів* – меж, що відокремлюють одну від одної області з дірковою й електронною провідністю.

Напівпровідники здатні змінювати свої властивості (у першу чергу, провідність) під впливом температури й освітлення, електричного й магнітного полів, під дією зовнішніх навантажень і т.д. Напівпровідники чутливі до тих або інших зовнішніх впливів. Це зумовлює їх спеціальне призначення, а отже, і спеціальні назви.

### 5.6.1. Терморезистори

Вплив температури на провідність напівпровідника виявляється зміненням концентрації й рухливості носіїв заряду. Оскільки носії мають різну природу (електрони, дірки) і походження (домішки, основний матеріал), то провідність залежно від температури змінюється за складним законом. На рис. 5.2 зображено графік залежності  $\ln \gamma = F(1/T)$ . При зменшенні  $1/T$  лінійно збільшується  $\ln \gamma$  (відрізок 1–2). На цьому відрізку активуються здебільшого домішки, тому що для цього потребується менша енергія. Збільшення концентрації носіїв спостерігається доти, доки не виснажаться ресурси домішкових атомів, а потім настає насичення (відрізок 2–3). Зменшення питомої провідності  $\gamma$  в області низьких температур пов'язане, з одного боку, зі зменшенням концентрації носіїв заряду від



домішкових атомів, а з іншого – зменшенням їх рухливості внаслідок розсіювання, що підсилюється, на іонізованих домішках (відрізок 3–4). Починаючи з температури, що відповідає точці 4, збільшується концентрація власних носіїв (відрізок 4–5). Кути нахилу відрізків 1–2 і 4–5 характеризують енергію активації домішок  $\Delta E_d$  і власних носіїв  $\Delta E_0$ , а відрізок 4–5 – ширину забороненої зони напівпровідника.

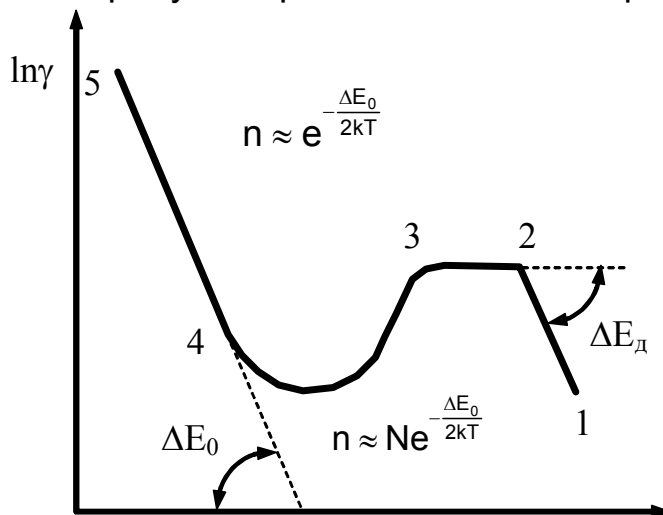


Рис. 5.2. Залежність питомої провідності від температури

Напівпровідники, опір яких різко змінюється зі зміненням температури, використовуються для виготовлення термочутливих резисторів (термісторів). Останні є нелінійними опорами з експонентним зменшенням їхнього номіналу на 1...10 % при змінненні температури на один градус.

Матеріалами для термісторів є окиси та їх суміші (наприклад,  $\text{CuO-Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Ti}_2\text{-Co}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_3$  і т.д.), сульфід, нітриди й карбіди металів. Найбільш відомі й застосовувані термістори – мідно-марганцевий (ММТ) і кобальт-марганцевий (КМТ).

Термістори випускають у вигляді стрижнів, ниток, пластин, шайб, бусинок, трубок з номіналом 1...100 кОм. Їх використовують для вимірювання й регулювання температури, обмеження пускових струмів, термокомпенсації й стабілізації напруги, вимірювання потужності й т.д. Аналогічне застосування мають терморезистори з великим позитивним температурним коефіцієнтом  $\alpha_p$  (позистори), наприклад  $(\text{Ba,Ce})\text{Ti}_3$  і т.д.

### 5.6.2. Фоторезистори й люмінофори

При опроміненні напівпровідника світловою енергією, близькою до енергії збудження власних або домішкових електронів напівпровідника, різко збільшується концентрація носіїв струму й

зменшується його опір. Це пояснюється тим, що фотони світлової енергії поглинаються електронами й атомами напівпровідника. Поглинувши фотон, електрон переходить на більш високий енергетичний рівень.

Змінення електричної провідності під дією електромагнітного випромінювання називають *фотопровідністю* (фоторезистивним ефектом), а опір з фотопровідністю – *фоторезистором*.

Розрізняють зовнішні й внутрішній фотоелектричні ефекти. Зовнішній ефект полягає у відриві (емісії) електронів з поверхні напівпровідника після поглинання достатньої кількості світлової енергії. На цьому ефекті ґрунтується дія фотоелектричних катодів. У матеріалах із внутрішнім фотоефектом електрони, що поглинули енергію, збуджуються, залишаючись у речовині, і збільшують концентрацію носіїв заряду.

Явище фотопровідності відкрив 1873 р. англієць У. Сміт, а 1917 р. було розроблено перші фоторезистори (талюфід) на основі сульфїду талію. З 1940 р. почалося широке використання фоторезисторів із сульфїдом і селенїдом свинцю.

На цей час фоторезистори виготовляють на напівпровідниках із власною й домішковою фотопровідністю. До першої групи належать фоторезистори на основі Pb, PbSe, PbTe, InAs, а також HgCdTe і PbSnTe, які являють собою тверді розчини телуридів Hg, Cd, Pb і Sn, до другої – фоторезистори на основі германію, легованого золотом, міддю, ртуттю, бором, а також на основі сплавів германію й кремнію, легованих цинком і сурмою.

Конструктивно фоторезистори виконують у вигляді тонкого шару напівпровідника, що наноситься шляхом хїмічного осадження або термічного випарювання у вакуумі на підкладку зі скла, кварцу або кераміки. Фоторезистори маркують буквами й цифрами. Перші букви ФО означають фотоопір, третя буква – тип матеріалу напівпровідника (А – Pb, Б – Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Д – CdSe, К – Cd), а цифри (0, 1, 2 і т.д.) характеризують конструктивне оформлення, наприклад: ФОК-М – фотоопір на основі монокристалічного сульфїду кадмію.

Оскільки фоторезистивний ефект залежить від частоти, сили світла й прикладеної до фоторезистора напруги, то його характеризують коефіцієнтом питомої фоточутливості  $K_{\text{пум}}$ , який дорівнює відношенню сили струму до добутку світлового потоку й напруги. Для сучасних фоторезисторів  $K_{\text{пум}} = 500 \dots 20000$  мкА/(лм·В).

У деяких напівпровідниках збуджувальне випромінювання приводить до того, що електрони, поглинувши фотони, залишаються на більш-менш тривалий час на збуджених «домішкових» рівнях, а їхня надлишкова енергія виділяється у вигляді квантів світла, тобто відбувається висвічування збудженого напівпровідника. Надлишкове світіння, тривалість якого перевищує період світлових хвиль, належить до розряду незрівноважених явищ, відрізняється від

зрівноваженого випромінювання нагрітих тіл, процесів розсіювання й відбиття світла, гальмового випромінювання Вавілова – Черенкова й т.д. Таке світіння називають *люмінесценцією*, а речовини, що мають це явище, – *люмінофорами*.

За джерелом енергії, що збуджує електрони, люмінофори поділяють на фото-, катодо-, електро-, рентгено- й радіолюмінофори (збудження світлом, електронним пучком, електричним полем, рентгенівськими променями, радіоактивним випромінюванням). За тривалістю післясвітіння можуть бути флуоресціюючі (речовини, що швидко висвічуються) і фосфоресціюючі (речовини, що повільно висвічуються).

Зараз застосовується велика група люмінофорів на основі неорганічних і органічних сполук і композицій, що являють собою суміші люмінофорів зі склом, смолами й лаками (полістирольними, мочевиноформальдегідними й поліамідними):

1. *Фотолюмінофори* використовують у люмінесцентних лампах і в сплавах для люмінесцентних світних шкал і стрілок. Найбільш широкого застосування набули такі матеріали: ZnS-Cu або Cu-Co; BaSi<sub>3</sub>-Pb; (Sr,Ca)<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Te; 3Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Ca(F,Cl)<sub>2</sub>-Sb,Mn.

Протягом останніх років стали випускати так звані еритемні лампи, у випромінюванні яких утримуються ультрафіолетові складові, що мають гігієнічні властивості. Для їх одержання використовують BaSi<sub>3</sub>-Pb, (Ca,Zn)<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Te та ін.

2. *Катодолюмінофори* застосовують для електронних трубок (осцилографів і телевізорів), електричних перетворювачів, індикаторів настроювання й т.д. Розроблено безліч таких матеріалів, що різняться за спектральним складом, яскравістю й тривалістю світіння. Найбільш часто використовуються ZnS-Ag (синє світіння), Zn·CdS-Ag (жовте світіння), Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (зеленувато-голубе світіння) тощо.

3. *Електролюмінофори* використовуються в так званих панельних світильниках, які світяться при достатній різниці потенціалів, в індикаторних та оптоелектричних пристроях. Використовуються ZnS-Cu, (Zn,Cd)S-Cu, Zn(S,Se)-Cu та ін.

4. *Рентгенолюмінофори*, які виготовляють на основі BaSO<sub>4</sub>-Pb, CaWO<sub>4</sub>, ZnS-Ag, використовуються в екранах медичних і промислових рентген-установок.

5. *Радіолюмінофори* являють собою суміші люмінофорів і радіоактивних речовин. Застосовуються для виготовлення циферблатів і шкал приладів, світних аварійних знаків, еталонів яскравості, дозиметрів ядерного випромінювання й т.д.

6. *Органічні люмінофори* – складні сполуки, що дають яскраву флуоресценцію під дією ультрафіолетової й короткохвильової частин видимого спектра. Їх називають *люмогенами* й застосовують для фарбування розпізнавальних знаків літаків, знаків регулювання руху тощо.

### 5.6.3. Датчики ЕРС Холла

На властивості напівпровідника крім електричного поля впливає й магнітне поле, що спричиняє в напівпровіднику кілька явищ: *гальваномагнітний ефект*, якщо магнітне поле діє одночасно з електричним, і *термомагнітний ефект*, якщо одночасно діють магнітне й теплове поля.

До гальваномагнітних ефектів належить й ефект Холла (рис. 5.3), який полягає в появі поперечного поля в напівпровіднику, що є перпендикулярним до струму й магнітного поля. Це пояснюється зміщенням рухомих носіїв струму до однієї із граней пластинки напівпровідника. ЕРС Холла є пропорційною магнітній індукції  $B$  і силі струму  $I$ . Коефіцієнт пропорційності  $K_H = U_x d / IB$ , м<sup>3</sup>/Кл, називають коефіцієнтом Холла.

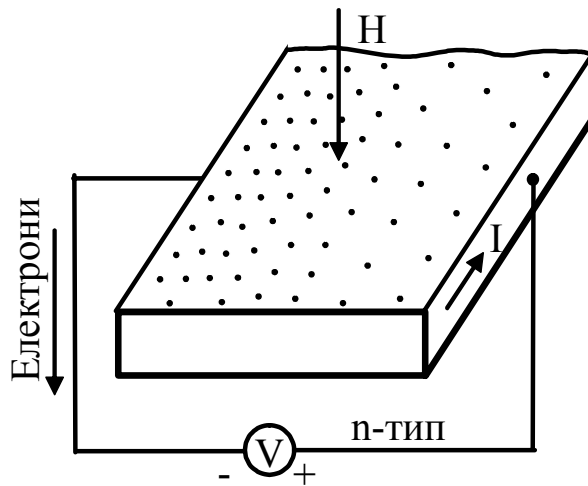


Рис. 5.3. Схема виникнення ЕРС Холла

Для виготовлення датчиків Холла використовують алмазоподібні напівпровідники з високою рухливістю носіїв струму, а саме: Si, Ge, InSb, HgSe, InAs, HgTe тощо. Застосовують їх у вигляді тонких плівок ( $h = 5 \dots 10$  мкм), які наносять напилюванням на слюдяну підкладку. Коефіцієнт Холла цих матеріалів не перевищує  $10^2$  м<sup>3</sup>/Кл.

Датчик Холла покладено в основу різних методів визначення характеристик напівпровідникових матеріалів, а також приладів для вимірювання постійних і змінних полів, струму, напруги й потужності, фазочутливих детекторів, аналізаторів спектра, модуляторів, помножувачів, дільників і т.д.

### 5.6.4. Тензорезистори

Деякі напівпровідникові матеріали під впливом механічних навантажень значно змінюють свій опір. Цей ефект називають *тензорезистивним*, а матеріали, у яких він спостерігається, –

*тензорезисторами* (від лат. *tendere* – напружувати). Природа тензоефекту різна: у порошкових композиціях вона обумовлена зміненням площі та якості поверхні контактів, а в монокристалах – зміненням ширини валентної зони й анізотропії. Матеріалами для тензодатчиків є германій, кремній, сурма, свинець, телур і т.д.

Відносну зміну електроопору, що припадає на одиницю прикладеної напруги  $\sigma$ , називають коефіцієнтом тензочутливості за напругою,  $\text{м}^2/\text{кг}$ :

$$K_{mч} = \Delta R/R_0 \sigma . \quad (5.3)$$

Для порошкових тензорезисторів  $K_{mч} = 20 \dots 2000 \text{ м}^2/\text{кг}$ , для монокристалічних –  $K_{mч} = 100 \dots 200 \text{ м}^2/\text{кг}$ , тоді як для константану  $K_{mч} = 2 \text{ м}^2/\text{кг}$ . Однак напівпровідникові тензорезистори порівняно з константаном мають більшу крихкість, нижчі стабільність і відтворюваність, чутливість до атмосферних впливів.

Область застосування тензодатчиків – установки для вимірювання деформацій і напруг, приймачі повітряного тиску, мікрофони з високим ККД і т.д.

#### **5.6.5. Матеріали термоелектричних генераторів і холодильників**

У напівпровідниках спостерігаються термоелектричні явища, що одержали назви за іменами їх першовідкривачів – ефект Зеебека, ефект Пельтьє й ефект Томсона.

*Ефект Зеебека*, відкритий 1821 р., полягає в появі ЕРС у ланцюзі із двох напівпровідників, кінці яких мають різні температури (рис. 5.4, а), і використовується в термоелектричних генераторах.

Ефект Пельтьє (електротермічний ефект), відкритий 1834 р., полягає в тому, що під час проходження струму в колі, що складається з різних напівпровідників, у місцях контакту, залежно від напрямку струму, виділяється й поглинається деяка кількість тепла, пропорційна кількості електрики, що пройшла через контакт. Коефіцієнт пропорційності, який називають коефіцієнтом Пельтьє, визначає кількість тепла, виділеного або поглиненого за одиницю часу, якщо через контакт напівпровідників проходить одиничний електричний струм.

Ефекти Зеебека й Пельтьє використовуються здебільшого для перетворення електричної енергії на теплову й навпаки. На цих ефектах ґрунтується дія термопар, термостатів, термоелектричних генераторів (ТЕГ) і холодильників (ТЕХ) високої ефективності. Якщо на контактах металевих пар спостерігається перепад температур  $3 \dots 5 \text{ }^\circ\text{C}$ , то для напівпровідників –  $60 \dots 70 \text{ }^\circ\text{C}$ .

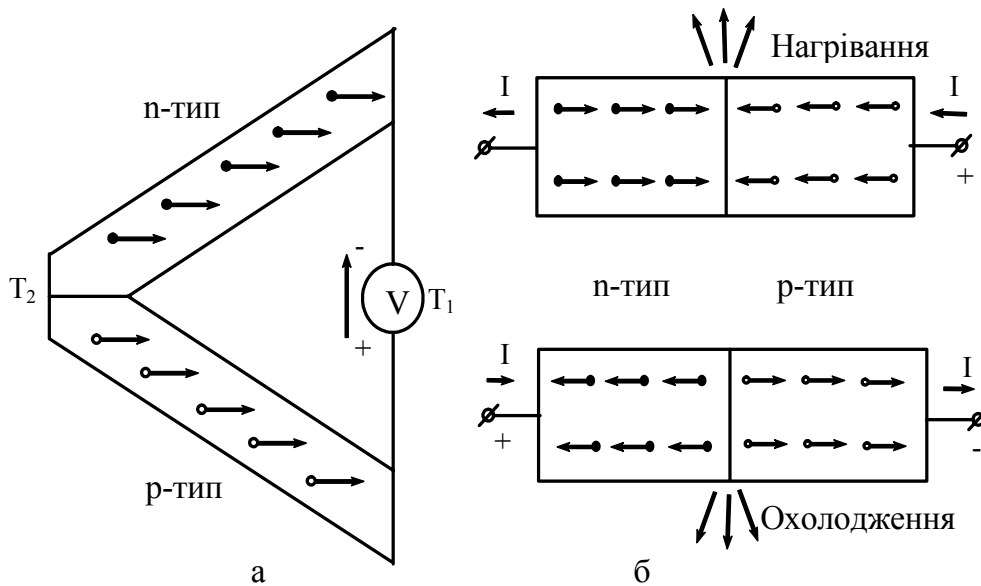


Рис. 5.4. Схеми ефектів Зеебека (а) і Пельтьє (б)

Як матеріали ТЕГ і ТЕХ застосовуються ZnSb, SbTe<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, (BiSb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (позитивна область термоелементів) і Pb, PbTe, SbBi, Bi<sub>2</sub>(SeTe)<sub>3</sub> (негативна область).

## БІБЛІОГРАФІЧНИЙ СПИСОК

Конструкционное материаловедение : в 2 кн. / В.К. Борисевич, А.Ф. Виноградский, Я.С. Карпов и др. – Х. : Нац. аэрокосм. ун-т «Харьк. авиац. ин-т», 2002. – Кн. 2: Неметаллы и композиты. – 342 с.

Дубинин Г.Н. Конструкционные, проводниковые и магнитные материалы / Г.Н. Дубинин, Ю.С. Аврамов. – М. : Машиностроение, 1973. – 295 с.

Лахтин Ю.М. Металловедение и термическая обработка металлов / Ю.М. Лахтин. – М. : Metallurgy, 1984. – 359 с.

Материалы в приборостроении и автоматике : справ. / под ред. Ю.М. Пятина. – М. : Машиностроение, 1982. – 528 с.

Миловзоров В.П. Электромагнитные устройства автоматики / В.П. Миловзоров. – М. : Высш. шк., 1983. – 408 с.

Преображенский А.А. Магнитные материалы и элементы / А.А. Преображенский, Е.Г. Бишард. – М. : Высш. шк., 1986. – 352 с.

Справочник по электротехническим материалам : в 3 т. / под ред. Ю.В. Корицкого, В.В. Пасынкова, Б.М. Тареева. – Л. : Энергия, 1976. – Т. 3. – 896 с.

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	3
1. ВЛАСТИВОСТІ МАТЕРІАЛІВ І МЕТОДИ ЇХ ВИЗНАЧЕННЯ.....	7
1.1. Механічні властивості.....	7
1.2. Теплові властивості матеріалів.....	13
1.3. Фізико-хімічні властивості матеріалів.....	14
1.4. Технологічні й експлуатаційні властивості.....	17
2. ПРОВІДНИКОВІ МАТЕРІАЛИ.....	18
2.1. Класифікація провідників.....	18
2.2. Електропровідність провідників.....	19
2.3. Властивості провідників.....	20
2.4. Провідники високої провідності.....	24
2.5. Провідникові матеріали різного призначення.....	34
2.6. Провідникові матеріали високого опору.....	43
2.7. Неметалеві й композиційні провідники.....	47
2.8. Надпровідники.....	49
3. МАГНІТНІ МАТЕРІАЛИ.....	50
3.1. Намагнічування матеріалів.....	50
3.2. Класифікація магнітних матеріалів.....	55
3.3. Магнітом'які матеріали.....	56
3.4. Магнітотверді матеріали.....	65
3.5. Магнітні матеріали спеціального призначення.....	77
4. ДІЕЛЕКТРИКИ.....	83
4.1. Загальні відомості й класифікація діелектриків.....	83
4.2. Електричні властивості діелектричних матеріалів.....	84
4.3. Пасивні діелектрики.....	105
4.4. Активні діелектрики.....	212
5. НАПІВПРОВІДНИКОВІ МАТЕРІАЛИ.....	223
5.1. Властивості, основні параметри й класифікація напівпровідникових матеріалів.....	224
5.2. Основи процесів очищення напівпровідникових матеріалів.....	228
5.3. Технологія одержання кристалічних напівпровідників.....	230
5.4. Елементарні напівпровідники.....	233
5.5. Складні напівпровідники.....	238
5.6. Спеціальні напівпровідники.....	248
БІБЛІОГРАФІЧНИЙ СПИСОК.....	254

Навчальне видання

**САМОЙЛОВ Василь Якович**  
**ПОПОВА Олена Георгіївна**  
**ОСТАПЧУК Валентина Віталіївна**

**ЕЛЕКТРОРАДІОТЕХНІЧНІ МАТЕРІАЛИ**  
**У ВИРОБАХ АВІАЦІЙНО-КОСМІЧНОЇ ТЕХНІКИ**

Редактор Т.О. Іващенко

Зв. план, 2010

Підписано до друку 29.12.2010

Формат 60x84 1/16. Папір. офс. № 2. Офс. друк

Ум. друк. арк. 14,2. Обл.-вид. арк.16. Наклад 300 пр. Замовлення 453.

Ціна вільна

---

Національний аерокосмічний університет ім. М. Є. Жуковського

«Харківський авіаційний інститут»

61070, Харків-70, вул. Чкалова, 17

<http://www.khai.edu>

Видавничий центр «ХАІ»

61070, Харків-70, вул. Чкалова, 17

[izdat@khai.edu](mailto:izdat@khai.edu)