## 4.17 Стёкла

*Стёкла* – это неорганические квазиаморфные системы оксидов.

Благодаря высокой химической устойчивости, а также дешевизне и доступности сырьевых компонентов, наибольшее распространение получили силикатные стёкла (т. е. на основе диоксида кремния SiO2). Для придания определённых свойств, а также из технологических соображений в состав силикатных стёкол вводят оксиды различных металлов.

Сырьём для изготовления стёкол служат следующие материалы: кварцевый песок SiO2, сода Na2СО3, поташ К2СО3, известняк СаСО3, доломит СаСО3·МgСО3, сульфат натрия Na2SO4, бура Na2В4О7, борная кислота Н3ВО3, сурик РЬ3О4, полевой шпат Аl2О3·6SiO2·К2O и другие компоненты.

Сырьевые материалы измельчают, отвешивают в нужных соотношениях и тщательно перемешивают; полученную при этом шихту загружают в стекловарочную печь. В крупном производстве применяют ванные печи, а для получения небольшого количества, стекла с точно выдержанным составом – горшковые печи. При нагреве шихта плавится, летучие составные части (Н2О, СО2, SO3) из нее удаляются, а оставшиеся оксиды химически реагируют между собой, в результате чего образуется однородная стекломасса, которая и идет на выработку листового стекла или стеклянных изделий. *Лучшие оптические стёкла варят токами высокой частоты.*

Формовку изделий из стекла осуществляют путём выдувания, центробежного литья, вытяжки, прессования, отливки и т. п. Необходимо отметить, что стеклообразное состояние материала получается лишь при быстром охлаждении стекломассы. В случае медленного охлаждения начинается частичная кристаллизация, стекло теряет прозрачность и механическую прочность.

Изготовленные стеклянные изделия подвергают отжигу, чтобы устранить опасные местные механические напряжения, возникшие при быстром и неравномерном остывании стекла, для чего изделие нагревают до высокой температуры, а затем медленно охлаждают.

Силикатные стекла по химическому составу, а в связи с этим и по электрическим свойствам (тангенсу угла диэлектрических потерь и удельной проводимости) можно подразделить на три группы:

1*Бесщелочные стёкла* обладают высокой нагревостойкостью, высокими электрическими свойствами, но из них трудно изготавливать изделия, особенно сложной конфигурации.

2*Щелочные стёкла* легко обрабатываются при нагреве (технологичны), но имеют пониженные электрические свойства.

3*Щелочные стёкла с высоким содержанием тяжёлых оксидов* сочетают удовлетворительную обрабатываемость с хорошими электрическими свойствами.

*Кварцевое стекло* получают из чистого диоксида кремния при температурах выше 1700 °С. Такая стекломасса обладает очень узким интервалом размягчения и даже при температурах выше 1700 °С характеризуется высокой вязкостью. Поэтому из неё удаётся получить изделия только простейшей конфигурации.

Кварцевое стекло обладает рядом замечательных свойств. Оно имеет наименьшее значение температурного коэффициента линейного расширения из всех известных веществ вообще. Высокая механическая прочность в сочетании с малым температурным коэффициентом линейного расширения обусловливают высокую стойкость кварцевого стекла к тепловым импульсам. Нагретое докрасна кварцевое стекло можно погружать в холодную воду, не вызывая его разрушения. Благодаря высокой нагревостойкости и химической инертности к действию большинства реактивов кварцевое стекло получило широкое применение в технологии производства чистых веществ в качестве конструкционного материала – реакторы, ампулы, лодочки, тигли и т. п.

Кварцевое стекло отличается высокой прозрачностью для излучения в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной области спектра вплоть до длины волны порядка 4 мкм. Поэтому оно является ценным оптическим материалом; из него изготавливают линзы, призмы, оптические окна, баллоны ламп ультрафиолетового излучения и др. По электрическим свойствам кварцевое стекло относится к очень хорошим высокочастотным диэлектрикам (ε = 3,8; ρ > 1016 Ом·м; tgδ = 0,0002 на частоте 106 Гц).

Кратковременная электрическая прочность стёкол при электрическом пробое очень велика и в некоторых случаях может достигать 500 МВ/м. Пробой стёкол имеет тепловой характер.

Классификация стёкол по техническому назначению:

1*Электровакуумные.* Определяющим параметром стёкол для изготовления из них баллонов электровакуумных приборов является температурный коэффициент линейного расширения. Он имеет очень важное значение при впайке металлической проволоки или ленты в стекло. По этому признаку электровакуумные стёкла подразделяют на «платиновые», «молибденовые» и «вольфрамовые». Названия определяются не составом стекла, а только тем, что значения α этих стёкол близки к α платины, молибдена, вольфрама. Для высокочастотных приборов используют стёкла с низкими диэлектрическими потерями.

2*Изоляторные.* Стёкла легко металлизируются и используются в качестве герметизированных вводов в металлические корпусы различных приборов (конденсаторов, диодов, транзисторов) в виде стеклянной бусы, изолирующей металлические выводы прибора от фланца корпуса.

3*Цветные.* Обычные силикатные стёкла прозрачны для излучения в видимой части спектра. Некоторые добавки придают стёклам соответствующую окраску: СаО – синюю, Сr2О3 – зеленую, МnО2 – фиолетовую и коричневую, UO3 – желтую и т. д., что используется при изготовлении цветных стёкол, светофильтров, эмалей и глазурей.

Стекло может быть использовано в качестве рабочего тела в твёрдотельных *лазерах.* Генерирующими центрами являются активные ионы, равномерно распределённые в диэлектрической прозрачной «матрице». В практике наиболее часто применяют баритовый крон (ВаО·K2O·SiO2), активированный ионами неодима Nd3+.

Из расплавленной стекломассы методом вытяжки через фильеру с последующей быстрой намоткой на вращающийся барабан можно получать тонкое *стекловолокно,* обладающее хорошей гибкостью и повышенной механической прочностью.

Весьма тонкие стеклянные волокна (диаметром 4–7 мкм) имеют настолько высокую гибкость, что могут обрабатываться способами текстильной технологии. Из стеклянных нитей, скрученных из отдельных волокон, ткут стеклянные ткани, ленты и шланги. Преимуществами стеклянной волокнистой изоляции перед изоляцией из органических волокон являются высокая нагревостойкость, значительная механическая прочность, относительно малая гигроскопичность и хорошие электроизоляционные свойства. Для производства стекловолокна используют щелочные алюмосиликатные и бесщелочные алюмоборосиликатные стёкла.

Тонкие стеклянные волокна используют как *световоды* для передачи света между источником и приёмником излучения. Отдельные волокна могут быть соединены в световые кабели (жгуты) с внутренними межволоконными светоизолирующими покрытиями. Совокупность методов и средств передачи световой информации с помощью тончайших волокон получила название волоконной оптики, которая является важной составной частью оптоэлектроники.

Волоконные устройства имеют ряд преимуществ перед линзовыми. Они отличаются компактностью и надёжностью. С их помощью можно осуществить поэлементную передачу изображения с достаточно высокой разрешающей способностью, причём передача изображения возможна по искривлённому пути. Существенным моментом является скрытность передачи информации и высокая помехозащищённость оптического канала связи, в котором сами волокна играют роль световодов, т. е. служат направляющими системами — канализируют свет от источника к приёмнику информации. Направляющее действие волокон достигается за счёт эффекта многократного полного внутреннего отражения. С помощью волоконных жгутов легко осуществить преобразование оптического изображения, его кодирование и дешифровку. Световые кабели из волокон с коническим сечением могут усиливать освещённость объектов за счёт концентрации светового потока, уменьшать или увеличивать изображение.

Специальные технологические приёмы (осаждение плёнок на подложку, ионное легирование, ионный обмен) позволяют изготовить плоские световоды для оптических интегральных схем.

*Ситаллы*– это стеклокристаллические материалы, получаемые путём почти полной стимулированной кристаллизации стёкол специально подобранного состава. Они занимают промежуточное положение между обычными стёклами и керамикой. Ситаллы отличаются от стёкол тем, что в основном имеют кристаллическое строение, а от керамики – значительно меньшим размером кристаллических зёрен.

По внешнему виду ситаллы представляют собой плотные материалы от белого и светло-бежевого до коричневого цвета. Они отличаются повышенной механической прочностью, могут иметь как очень маленький, так и большой коэффициент линейного расширения, высокую теплопроводность и удовлетворительные электрические характеристики. По техническому назначению ситаллы можно подразделить на установочные и конденсаторные. Установочные ситаллы широко используют в качестве подложек гибридных интегральных микросхем и дискретных пассивных элементов (например, тонкоплёночных резисторов). Достоинством ситалловых конденсаторов являются повышенная электрическая прочность по сравнению с керамическими.

## 4.18 Керамика

Керамическим диэлектрикам присущи многие положительные свойства: высокая нагревостойкость, отсутствие у большинства материалов гигроскопичности, хорошие электрические характеристики при достаточной механической прочности, стабильность характеристик и надёжность, стойкость к воздействию излучения высокой энергии, развитию плесени и поражению насекомыми. Сырье для производства основных керамических изделий доступно и дёшево. Преимуществом керамики является возможность получения заранее заданных характеристик путём изменения состава массы и технологии обжига.

Керамический материал состоит из двух фаз – кристаллической и стекловидной. Кристаллическую фазу образуют различные химические соединения или твёрдые растворы этих соединений. Основные свойства керамики – диэлектрическая проницаемость, диэлектрические потери, температурный коэффициент линейного расширения – во многом зависят от особенностей кристаллической фазы.

Стекловидная фаза представляет собой прослойки стекла, «связывающие» кристаллическую фазу. Технологические свойства керамики (температура спекания, степень пластичности керамической массы при формовании) определяются в основном количеством стекловидной фазы. От её содержания зависят также механическая прочность, плотность, степень пористости и гигроскопичность материала. Некоторые виды радиокерамики вообще не содержат стекловидной фазы.

Наличие газов в закрытых порах приводит к снижению механической и электрической прочности керамических изделий, а также вызывает диэлектрические потери при повышенной напряжённости поля вследствие их ионизации.

Технологическая, схема керамического производства включает в себя следующие операции: 1) тонкое измельчение и тщательное смешивание исходных компонентов; 2) пластификация массы и образование формовочного полуфабриката; 3) формование заготовок из пластифицированной массы; 4) высокотемпературный обжиг.

В процессе обжига происходит усадка изделий, т. е. уменьшение их размеров, поэтому допуски на размеры керамических изделий, особенно крупногабаритных, сравнительно велики (до 5 %).

По техническому назначению керамические диэлектрические материалы можно подразделить на установочные и конденсаторные. Установочную керамику применяют для изготовления разного рода изоляторов и конструкционных деталей; опорных, проходных, подвесных, антенных изоляторов радиоустройств, подложек интегральных микросхем, ламповых панелей, внутриламповых изоляторов; корпусов резисторов, каркасов индуктивных катушек, оснований электрических печей и др.

Из керамики изготавливают свыше 50 % всех конденсаторов.

По электрическим свойствам установочную и конденсаторную керамику подразделяют на низкочастотную и высокочастотную.

Из низкочастотных установочных материалов наиболее распространён *изоляторный фарфор*. Сырьём для его изготовления служат специальные сорта глины, кварцевый песок и полевой шпат.

Из-за большого содержания щелочных оксидов в стеклофазе материал обладает значительными диэлектрическими потерями на высоких частотах.

Промежуточное положение между высокочастотными и низкочастотными диэлектриками занимает *радиофарфор.*

Улучшение его электрических свойств по сравнению с изоляторным фарфором достигается путём введения в состав исходной шихты оксида бария, резко снижающего диэлектрические потери и проводимость стекловидной фазы. Удельное сопротивление радиофарфора на два порядка выше, чем у изоляторного фарфора.

Дальнейшим усовершенствованием радиофарфора является *ультрафарфор*, относящийся к группе материалов с высоким содержанием глинозёма (более 80 % Al2O3).

Ультрафарфор является высокочастотным диэлектриком, в котором сочетаются низкие диэлектрические потери с высокой механической прочностью и удовлетворительными для промышленного производства технологическими параметрами.

Корундовая керамика с содержанием глинозёма 95–99 % получила название *алюминоксида.*

Этот материал отличается низкими диэлектрическими потерями в диапазоне радиочастот и при повышенных температурах, обладает весьма высокой нагревостойкостью (до 1600 °С), а также большой механической прочностью и хорошей теплопроводностью. Удельная теплопроводность алюминоксида в 10–20 раз выше, чем изоляторного фарфора. Керамика из алюминоксида используется в качестве изоляторов в корпусах полупроводниковых приборов и подложек интегральных микросхем.

Разновидностью алюминоксида является *поликор,* обладающий особо плотной структурой. В отличие от обычной корундовой керамики поликор прозрачен, поэтому его применяют для изготовления колб некоторых специальных источников света.

Керамика *брокерит* на основе оксида бериллия ВеО обладает наиболее высокой теплопроводностью среди всех неметаллических материалов. К тому же она имеет высокие электрические параметры: ρ = 1016 Ом·м, tgδ < 3·10–4 (на частоте 1 МГц). Брокеритовую керамику применяют для подложек интегральных микросхем и в особо мощных приборах СВЧ.

Недостатком этого материала является токсичность порошкообразного ВеО, что требует соблюдения строгих мер техники безопасности на всех этапах технологического цикла изготовления керамических изделий.

*Цельзиановую* керамику используют для изготовления каркасов высокостабильных индуктивных катушек, изоляторов и высокочастотных конденсаторов большой реактивной мощности.

Характерными особенностями цельзиановой керамики являются повышенная по сравнению с другими керамическими материалами электрическая прочность (до 45 МВ/м) и сравнительно небольшая механическая прочность.

*Стеатитовую* керамику получают на основе природного минерала – талька, который отличается высокой пластичностью. Преимуществами стеатитовой керамики являются её малая абразивность и незначительная усадка при обжиге (1,0–1,5 %). Поэтому из неё можно изготавливать мелкие детали с повышенной точностью размеров.

Стеатит применяют в качестве высокочастотных проходных изоляторов, опорных плат, изолирующих колец, деталей корпусов полупроводниковых приборов, а также в виде пористой вакуумной керамики для внутриламповых изоляторов.

*Конденсаторная*керамика может иметь диэлектрическую проницаемость с повышенным (ε = 10–230) и высоким (ε > 900) значениями. В первом случае, при частоте 1 МГц, tgδ не превышает 0,0006, т. е. керамика принадлежит к высокочастотным диэлектрикам, во втором, при частоте 1000 Гц, tgδ = 0,002–0,025, и такую керамику относят к низкочастотным диэлектрикам.

Конденсаторную керамику используют соответственно для производства низкочастотных и высокочастотных конденсаторов низкого и высокого напряжений. Желательно, чтобы все конденсаторные материалы имели малую зависимость ёмкости от температуры.

Специальными материалами для высокочастотных конденсаторов являются «титанатовые» керамические диэлектрики *(тиконды)*.

Керамика с большим содержанием рутила или титанатов кальция и стронция характеризуется пониженной электрической прочностью (8–12 МВ/м), подвержена электрохимическому старению при длительной выдержке под постоянным напряжением и не обладает температурной стабильностью ε. Основу низкочастотной конденсаторной керамики составляют титанат бария и твёрдые растворы с сегнетоэлектрическими свойствами. Благодаря доменной поляризации конденсаторная **с***егнетокерамика* обладает весьма высокой диэлектрической проницаемостью (ε = 900–8000), которая однако не отличается температурной стабильностью и зависит от частоты и напряжённости электрического поля. Лучшей стабильностью отличаются титаноциркониевая, лантановая и станнатная керамика.

## 4.19 Слюда и слюдяные материалы

Слюда обладает исключительно ценными качествами: высокой электрической прочностью, нагревостойкостью, гибкостью, теплопроводностью. Встречается в природе в виде кристаллов, легко расщепляющихся на пластинки. Водные алюмосиликаты – мусковит K2O·3Al2O3·6SiO2·2H2O и флогопит K2O·6MgO·Al2O3·6SiO2·2H2O. Кроме того в состав слюды могут входить соединения железа, натрия, кальция и др. Мусковиты бесцветные или имеют оттенки – красноватый, зеленоватый и др., по электрическим и механическим свойствам лучше. Флогопиты тёмные – янтарные, золотистые, коричневые до чёрных, но встречаются и светлые. Наилучшие электрические свойства – перпендикулярно слоям. Применяется для изоляции мощных высоковольтных электрических машин и высоковольтных высокочастотных конденсаторов. При нагреве до нескольких сотен градусов из слюды выходит кристаллическая вода, она вспучивается и теряет прозрачность, электрические и механические свойства ухудшаются.

Кроме пластин самой слюды применяют материалы на её основе: миканиты, слюдиниты, слюдопласты, микалекс.

*Миканиты* – листовые материалы, склеенные из отдельных лепестков слюды с помощью клеящего лака или сухой смолы. Их используют в качестве различных изоляционных прокладок, например между коллекторными пластинами электродвигателей. Пластины миканита используют также в качестве конструктивных изоляционных элементов например внутри электронно-вакуумных приборов.

При изготовлении *микаленты*на подложку из стеклоткани или особо прочной бумаги с двух сторон приклеивают пластинки слюды с перекрытием. Из отходов слюды с использованием различных связующих изготавливают *слюдинитовые* и *слюдопластовые* бумаги. *Микалекс* это пластмасса, в которой наполнитель – отходы слюды, а связующее – легкоплавкое стекло.

Синтетическая слюда *фторфлогопит* применяется для изготовления штампованных деталей, способных работать при температуре от минус 200 до плюс 800 °С. В её структуре атомы кислорода частично заменены на атомы фтора.

## 4.20 Асбест и асбестовые материалы

*Асбест* – название группы минералов, обладающих волокнистым строением. Хризотиловый 3MgO·2SiO2·2H2O. Залегает в каменных породах в виде жил, состоящих из параллельных друг другу волокон (горный лён). Длина волокон асбеста достигает нескольких сантиметров. Нагревостойкость асбеста превышает 400 °С.

Из асбеста изготавливают пряжу, ленты, ткани, бумаги, картоны и другие изделия. Ленты из асбеста с высоким содержанием магнетита используют в электрических машинах высокого напряжения для улучшения картины электрического поля. В качестве наполнителя асбест входит в состав термостойких пластмасс. Из него изготавливают *асбогетинакс, асботекстолит.*

*Асбоцемент* – материал холодной прессовки, в котором наполнителем является асбест, а связующим – цемент, применяется для распределительных щитов, искрогасящих камер, труб кабельной канализации. Следует помнить о канцерогенности асбеста.

## 4.21 Неорганические диэлектрические плёнки

Оксидные плёнки на поверхности некоторых металлов, в частности алюминия, широко применяются в качестве изоляции электролитических конденсаторов. Диэлектрическая проницаемость оксида алюминия около 10. Более перспективны танталовые (ε около 27) и ниобиевые (ε примерно 40) оксидные конденсаторы. Толщину оксидных плёнок можно наращивать с помощью химических и электрохимических процессов.

Из оксидированного алюминия изготавливают также различные катушки без дополнительной межвитковой и межслойной изоляции. Недостатками оксидной изоляции являются её малая гибкость и заметная из-за пористости плёнки гигроскопичность. Если не требуется особая нагревостойкость, оксидную изоляцию можно пропитать и покрыть лаком. Температура плавления оксида алюминия 2050 °С.

Оксидные плёнки кремния используют в качестве изоляции в микросхемах. Оксид гафния наилучший материал для изоляционных подложек и плёнок наноэлектронных устройств.

## 4.22 Нагревостойкость электроизоляционных материалов

По наибольшей температуре длительной эксплуатации электроизоляционных материалов их подразделяют на *7 классов нагревостойкости:*

*Y* (до 90 °С) – волокнистые материалы на основе целлюлозы и шёлка (пряжа, ткани, бумаги, картоны, древесина), а также большинство термопластичных полимерных материалов;

*А* (до 105 °С) – материалы из органических волокон, пропитанных лаками, компаундами либо погруженых в жидкий диэлектрик, а также полиамиды и поливинилацетали;

*Е* (до 120 °С) – термореактивные полимерные материалы, а также полиэфиры, полиуретан и эпоксидные смолы;

*В* (до 130 °С) – материалы с большим содержанием неорганических компонентов и органическими связующими;

*F* (до 155 °С) – неорганические вещества с эпоксидными, кремнийорганическими и термореактивными связующими повышенной нагревостойкости;

*Н* (до 180 °С) – материалы, получаемые при использовании кремнийорганических смол особо высокой нагревостойкости;

*С* (выше 180 °С) – чисто неорганические материалы, а также фторопласт и полиимиды.

**Контрольные вопросы**

1 В каких единицах измеряется электропроводность и сопротивление диэлектрика?

2 Назовите и охарактеризуйте механизмы поляризации диэлектриков.

3 Как зависит ёмкость конденсатора от диэлектрической проницаемости изоляции?

4 Какие потери происходят в изоляции? Как их оценивают?

5 Назовите основные параметры качества изоляции.

6 Назовите причины пробоя изоляции. Что такое электрическая прочность?

7 Как происходит пробой газа в однородном поле?

8 В чём особенности пробоя газа в неоднородном поле?

9 Назовите и охарактеризуйте изоляционные газы и жидкости.

10 В чём особенности пробоя твёрдой изоляции?

11 Чем различаются реакции полимеризации и поликонденсации?

12 В чём различие свойств линейных и пространственных полимеров?

13 Какие полимеры используют в высокочастотной изоляции и почему?

14 Какую роль играют волокна в электрической изоляции?

15 Какие вещества используют для пропитки волокнистой изоляции?

16 Назовите основные преимущества эпоксидных компаундов. Каков механизм их отверждения?

17 Как и для каких целей используются изделия из композиционных пластмасс и слоистые пластики?

18 Что такое эластомеры? Для чего их применяют?

19 Какие виды стёкол нашли наиболее широкое применение в электронной технике и для каких целей?

20 В чем сходство и различие между ситаллом и стеклом? Какова технология изготовления ситаллов и для каких целей они применяются?

21 Каковы операции технологического цикла при изготовлении керамических изделий? В чём преимущества керамического производства?

22 Приведите примеры установочных керамических диэлектриков. Назовите области их применения.

23 Чем различаются высокочастотная и низкочастотная конденсаторная керамика?

24 Для каких целей используются в электротехнике слюда и асбест?

25 Какие неорганические плёнки используют для изоляции?

26 Назовите и охарактеризуйте классы нагревостойкости изоляции.