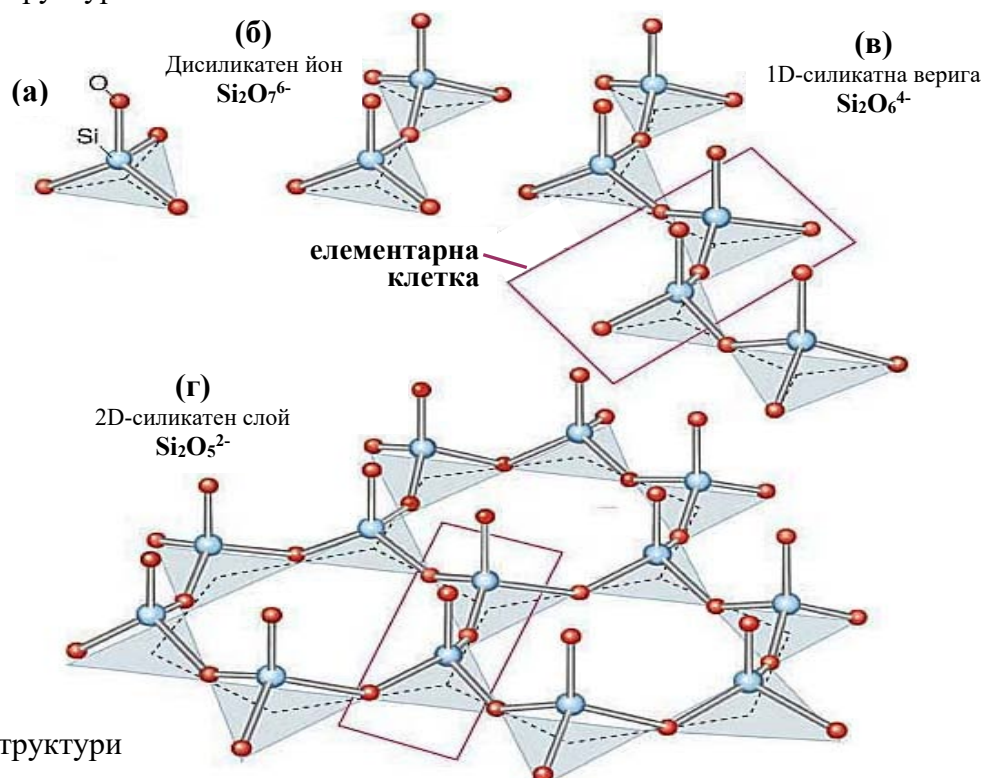


## Неорганични полимери – стъкла, ситали, керамика.

Някои неметали (B, C, P, S, Si, As, Se, Te) и нетипични метали (Ge, Sn, Sb) проявяват свойството да се свързват във вериги, слоеве или мрежа и могат да образуват хомо- или хетероверижни неорганични полимери. Неорганичните полимери като стъкло и глина се използват от дълбока древност. Днес в техниката широко се използват такива неорганични полимери като керамика, изкуствени диаманти и др., като непрекъснато се разработват и прилагат нови материали.

### 1. Природни силикати

Силикатите и алумосиликатите, както и техните продукти на изветряване (пясък, глина и т.н.) изграждат по-голямата част от земната кора. Основният компонент на силикатите е  $\text{SiO}_2$ , а при алумосиликатите част от силициевите атоми са заместени с алуминий. Силицийт играе същата роля за минералите както въглерода за животинските и растителни тъкани. За разлика от органичните съединения обаче, силикатите представляват хетероверижни съединения на Si и O. Те варират в състава си от сравнително прости минерали като циркон  $\text{ZrSiO}_4$ , който съдържа само отделни  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  -аниони, до далеч по-комплексни структури, в които силикатните аниони образуват пръстени или удължени едно-, дву- или тримерни структури.



Фиг.1. Силикатни структури

Всички силикати имат в основата си тетраедъра на  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  (фиг.1-а, б). В неговия център е разположен малкият атом на Si, а по върховете му – четирите кислородни аниона. В някои случаи атомите Si могат частично да бъдат заместени от Al (алумосиликати), B и Be. Силициево-кислородните тетраедри се свързват помежду си посредством общи атоми кислород като се осъществява връзките  $-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$ . Тези формации образуват силикатния скелет, зареден отрицателно, а компенсиращият брой положителни заряди - металните катиони (Al, Fe, Cr, Ca, Mg, Na и др.) се разполагат между макроверигите. Между положителните и отрицателните заряди съществува силно електростатично взаимодействие, което е и основната разлика между неорганичните и органичните полимери.

Силикатите могат да имат различна структура в зависимост от съотношението между кислорода и силиция (брой общи кислородни атоми).

- верижни силикати (фиг.1-в) – при  $O/Si=3$  – тетраедрите се свързват с два общи върха. Получените влакнести минерали са известни под общото наименование азбест, използват се за изработка на шнурове, тъкани, хартия с работна температура 500-700°C. Използват се главно за устойчиви на висока температура електро- и топлоизолации.
- слоести силикати (фиг.1-г) – при  $O/Si=2,5$  – тетраедрите се свързват с три общи върха. Най-известните слоести силикати са слюда, талк, каолинит. В електрониката естествените и синтетичните слюди се използват като диелектрици на кондензатори и като изолационни екрани в електровакуумните лампи.
- силикати с пространствена решетка – при  $O/Si=2$  – тетраедрите са свързани с всичките си върхове в пространствена решетка – природен кварц, пясък. Кварцът и кварцовото стъкло намират приложение в електрониката, радиотехниката, оптиката и др.

Природните силикати се използват широко както в естествено състояние като слюдата, азбестовите материали, скъпоценни камъни, кварц, така и след допълнителна преработка под форма на стъкло, керамика, абразивни материали, пълнители на органични полимери и т.н.

## 2. Неорганични стъкла

### а) определение

Стъкла се наричат всички аморфни (некристални) вещества независимо от техния химичен състав, получени в твърдо състояние чрез преохлаждане на техни стопилки. Добре изразена склонност към стъклообразно състояние имат силикатите, боратите, фосфатите и някои други вещества. Най-широко разпространени са силикатните стъкла, съставени от  $SiO_2$  и други оксиди. Силициевите тетраедри образуват неправилна пространствена мрежа, в която се включват катиони на K, Na, Ca, Mg. Присъствието на различно построени аниони със сравнително голяма дължина на веригата затрудняват кристализационните процеси и при изстиване се образува стъкловидната маса.

### б) влияние на състава и структурата върху свойствата на стъклото

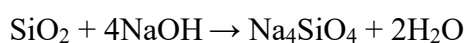
- кварцово стъкло – съдържа само  $SiO_2$  – пропуска UV-лъчи, нисък коефициент на линейно разширение, висока химична и термична устойчивост, висока температура на омекване, добри електроизолационни свойства.

- добавянето на алкални оксиди понижава температурата на топене на стъклото, влошават химичната устойчивост и електроизолационните свойства. Този ефект се дължи на прекъсването на дългите полисилициеви вериги от алкалните катиони. Разтворимото във вода водно стъкло е изградено изцяло от силикати на  $Na^+$ ,  $K^+$  и  $NH_4^+$ .

- добавянето на оксиди ( $CaO$ ,  $MgO$ ,  $BaO$ ,  $PbO$ ,  $Al_2O_3$ ), които осигуряват напречни връзки между отделните силициеви вериги, подобрява химичната устойчивост на стъклото.

**в) свойства** – чрез подбор на компонентите може силно да се изменят свойствата на стъклата в едно или друго направление.

- **химични** – устойчиви на всички киселини (с изключение на  $HF$ ), неустойчиви на основи.



Подобряват се с добавяне на  $CaO$ ,  $B_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $BaO$ ,  $PbO$ ,  $Al_2O_3$  и други.

- **механични** – висока якост на опън, ниска якост на натиск. Подобряват се с добавяне на  $CaO$ ,  $B_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  и други, както и чрез закаляване (по-равномерно разпределяне и частично премахване на вътрешните напрежения).

- **оптични** – пропускат UV-лъчите (кварцовото стъкло 100%, прозрачните стъкла 50%); съдържащите FeO стъкла поглъщат инфрачервените лъчи; стъклата с оксиди на тежки метали (PbO и SnO) поглъщат рентгеновите лъчи, а тези с оксиди на леки елементи ( $B_2O_3$ ) са прозрачни за тях.

Стъкла за оптични влакна – сърцевината и обвивката на оптичните кабели са направени от много чисти стъкла, за да се намали колкото е възможно затихването на светлинния лъч. Основните изисквания към тези стъкла са към коефициента им на пречупване на светлината и якостните им характеристики.

- **електрически** – йонни проводници поради съдържащите се в стъклата йони (проводници втори род). С увеличаване съдържанието на алкални оксиди ( $Na_2O$  и  $K_2O$ ) проводимостта расте. Някои стъкла със специален състав са полупроводници (кислород-бариевите, оловно-ванадиевите стъкла, безкислородни арсен-селенидни стъкла и др.). Поради извършващи се хидролизни процеси адсорбирания слой влага върху стъклата се получава силициева киселина, която е причина за повърхностна електропроводимост. Тя може да се намали значително чрез замяна на  $SiO_2$  с  $B_2O_3$  и  $Al_2O_3$ , както и чрез обработка на повърхността до получаване на хидрофобен слой.

**г) приложение на стъклото** – за високоволтови изолации, катодни лампи, оптични прибори и апаратура, пропускащи UV-лъчи, апаратури за производство на киселини, форми за прецизно леене на метали и т.н. Стъклото получено във вид на влакна, служи за топло-, звуко- и електроизолация самостоятелно във вид на прежда или по-често в композиция с пластмаси – стъклопласти. Полупроводникови стъкла се използват като тиристори, фотосъпротивления и др.

### 3. Стъклокристални полимери (ситали)

Ситалите са поликристални материали, получени чрез стимулирана пълна или частична кристализация на стъкла. Заемат междинно място между стъклата и керамиката. Характеризират се с микрокристална структура, която им придава по-голяма плътност, висока механична якост и топлопроводност в сравнение със стъклата и керамиките. Те са изградени от малки (до  $2\mu m$ ), равномерно разпределени в стъкловидната фаза кристалчета, сраснали се помежду си или съединени с тънък слой стъкло. Ситалите се получават чрез допълнително термично третиране (термоситали) или облъчване с UV-светлина (фотоситали) на готово стъклено изделие с подходящ състав. В сравнение с изходното стъкло, ситалите притежават по-висока температура на омекване, якостни показатели, повишена якост на опън и на огъване, повишена микротвърдост, висока термична и химична устойчивост, подобрени електроизолационни свойства. Тези материали са по-твърди от високовъглеродната стомана, а по химична устойчивост отстъпват само на благородните метали. Използват се при работа при особено тежки условия, абразиви, самосмазващи се лагери, тръби за химическата промишленост, за топлоустойчиви покрития върху метали и др. От тях се изработват редица детайли в електротехниката и електрониката. Поради високата топлопроводимост, някои ситали се използват като подложки на хибридни тънкослойни интегрални схеми.

## 4. Керамика

### а) определение

Керамичните материали са всички неорганични, неметални вещества, получени чрез спичане без стапяне на прахообразни смеси. Те са многофазни системи, състоящи се обикновено от кристална, стъкловидна и газообразна фаза. Кристалната фаза обуславя високите механични показатели на керамиката, а стъкловидната фаза подпомага формоването на изделието. За повишаване на влагоустойчивостта, по-трудното замърсяване и за по-лесното почистване на керамичните повърхности, те се глазират чрез стапяне на леснотопими стъкловидни смеси. Керамичните материали се характеризират с високи якостни и термични показатели, добри

диелектрични свойства, устойчиви са на голям брой химични вещества, плесени, радиация. Керамичните изделия не стареят.

Газовата фаза предизвиква намаляване на механичната и електрическата якост и увеличаване на диелектричните загуби при по-високи напрежения. По тези причини газовата фаза е нежелана, освен в някои специални порести керамики, които се използват за изработване на основи за резистори.

#### **б) класификация:**

- според структурата – груба (тухли, керемиди, огнеупорни изделия) и фина (порцелан, фаянс и др.).

- според областта на приложение – строителна, битова, огнеупорна и техническа. Техническата керамика е електро-, радио- и други видове.

#### **в) технически порцелан**

Порцеланът е керамично изделие, което се характеризира с плътен спечен череп, непроницаем за газове и течности, покрит с полупрозрачен тънък слой. Порцеланът има много добри електроизолационни свойства и се използва за изолатори за високо напрежение и открит монтаж. Намира широко приложение и за детайли, работещи при ниско напрежение и ниска честота на тока. Във високочестотното поле обикновеният порцелан има значителни диелектрични загуби и не се използва в електротехниката.

Порцеланите се получават от около 50% глинесто вещество (хидратирани алумосиликати - каолинит), 25% фелдшпат (алумосиликат) и 25% кварц. По-високото съдържание на фелдшпат повишава степента на спичане (липса на пори), което осигурява по-добри електроизолационни свойства. Поради значителното съдържание на алкални вещества, при високи температури се увеличава йонната проводимост на порцелана.

**г) специална керамика за технически цели** – материали с плътна спечена поликристална структура, която се получава при твърдофазно спичане на високодисперсни прахове при високи температури. Кристалната фаза е най-често на основата на чисти метални огнеупорни оксиди ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  – корунд,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{BeO}$ ,  $\text{ThO}_2$ ). Тя се характеризира с подобрени диелектрични свойства, висока топлоустойчивост. Корундовата керамика има извънредно високи механични якостни и забележителни диелектрични характеристики, отлична химична устойчивост спрямо много химични агенти (включително HF). Използва се за детайли в радиотехниката, вакуумната техника и микроелектрониката, за свещи в двигатели с вътрешно горене, абразивни материали и др.

*Радиопорцелан* се произвежда на основата на системата  $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ . Тъй като изходната маса е с голяма пластичност, от него може да се изработват малогабаритни детайли със сложна геометрична структура.

*Алуминооксидната керамика* съдържа висок процент  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (85-99%) – има отлични електрични, механични и топлинни свойства и се прилага в електрониката, за подложки на хибридни интегрални схеми и други.

*Берилиевооксидна керамика* - изключително висока топлопроводимост и много високо изолационно съпротивление, поради което се използва за основа на интегрални схеми и печатни платки, нуждаещи се от бързо охлаждане. Има висока цена, която ограничава приложението и.

Керамики с висока диелектрична проникваемост се използват като *кондензаторни керамики*. Една от тези керамики е на основата на бариев титанат ( $\text{BaTiO}_3$ ).

Освен керамиката на основа на различни оксиди, съществува и керамика на базата на труднотопими безкислородни съединения (карбиди, нитриди, силициди).